

DOCTORADO EN CIENCIAS
DE LA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS

“SINTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE SÍLICE A
PARTIR DE TENSOACTIVOS ORGÁNICOS IÓNICOS Y NO IÓNICOS”

QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

M. EN C. JOSÉ FRANCO PÉREZ ARÉVALO

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ
ASESOR (UAM-I)

DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ E.
ASESOR (IMP)

DOCTORADO EN CIENCIAS
DE LA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS

**"SINTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE SÍLICE A
PARTIR DE TENSOACTIVOS ORGÁNICOS IÓNICOS Y NO IÓNICOS"**

QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

M. EN C. JOSÉ FRANCO PÉREZ ARÉVALO

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ
ASESOR (UAM-I)

DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ E.
ASESOR (IMP)

RESUMEN

Recientemente se han desarrollado investigaciones en el campo de la síntesis de materiales nanoestructurados y mesoporosos de sílice. En estas síntesis se utilizan agentes estructurantes orgánicos, esto es, tensoactivos iónicos y no iónicos, y una fuente de sílice. Los tensoactivos junto con la sílice se auto ensamblan formando estructuras supramoleculares que guían la precipitación de la sílice. Aunque en los materiales mesoporosos la red de sílice no es cristalina, presenta, entre las características principales, distribuciones estrechas del tamaño de poro y arreglos ordenados de los poros, en una escala de varios nanómetros. El agente estructurante induce una mayor autoorganización de la sílice, lo que podría conducir, en un futuro cercano, a una mayor cristalinidad del material y extender, así, las aplicaciones que tienen las zeolitas (materiales microporosos) a los materiales nanoestructurados con diámetros en la región de los mesoporos (2-50 nm).

En este trabajo de investigación se establecieron las condiciones de síntesis de materiales nanoestructurados de sílice a partir de metasilicato de sodio pentahidratado (fuente de sílice) y tres diferentes agentes estructurantes: bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA), un tensoactivo catiónico; Tritón X-100, un tensoactivo no iónico del tipo alquilo poli(óxido de etileno) y Pluronic L64, un tensoactivo no iónico del tipo tribloque polimérico poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno). Para establecer las condiciones de síntesis se estudiaron los efectos de los agentes estructurantes y otras variables de síntesis sobre la estructura (o simetría) de los materiales sintetizados. Entre las variables de síntesis se encuentran: la concentración del agente estructurante, la proporción tensoactivo/fuente de sílice, el pH de la solución, la temperatura y tiempo de reacción y la adición de etanol.

El estudio de los sistemas precursores y la caracterización de los materiales sintetizados se realizaron mediante técnicas muy diversas, tales como: conductividad, acidez en solución (pH), dispersión de luz, resonancia magnética multinuclear de líquidos y sólidos, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X de polvos, cromatografía en fase líquida (HPLC) y análisis textural (adsorción-desorción de nitrógeno).

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	ii
INTRODUCCION	1
<i>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS</i>	5
1.1. TENSOACTIVOS.....	5
1.1.1. <i>Moléculas Anfifílicas</i>	5
1.1.2. <i>Tensoactivos</i>	6
1.1.3. <i>Clasificación de los Tensoactivos</i>	7
1.1.4. <i>Proceso de Autoagregación de los Tensoactivos</i>	8
1.1.4.1. <i>El Fenómeno de Autoagregación</i>	8
1.1.4.2. <i>Temperatura de Krafft</i>	9
1.1.4.3. <i>Parámetro de Empaquetamiento</i>	10
1.1.4.4. <i>Efecto de la Solvofobicidad</i>	13
1.1.5. <i>Estructura y Propiedades de las Micelas</i>	16
1.1.5.1. <i>Modelos de Asociación Cooperativa Micelar</i>	16
1.1.5.1.1. <i>Termodinámica del Proceso de Formación de Micelas</i>	21
1.1.5.2. <i>Caracterización de las Micelas</i>	23
1.1.5.2.1. <i>Determinación de la CMC</i>	23
1.1.5.2.2. <i>Números de Agregación Micelar</i>	27
1.1.5.3. <i>Micelas Iónicas</i>	32
1.1.5.4. <i>La Micelización de Tensoactivos No iónicos</i>	33
1.1.6. <i>Tensoactivos No Iónicos de Poli(Óxido de Etileno)</i>	34
1.1.6.1. <i>Introducción</i>	34
1.1.6.2. <i>Estructura y Reactividad del Oxido de Etileno</i>	35
1.1.6.3. <i>Síntesis de Tensoactivos No Iónicos de Poli(Óxido de Etileno)</i>	36
1.1.6.4. <i>Distribución de las Longitudes de Cadena del Óxido de Etileno</i>	37
1.1.7. <i>Copolímeros en Tribloque POE-POP-POE</i>	42
1.1.7.1. <i>Introducción</i>	42
1.1.7.2. <i>Copolímeros en Bloque</i>	43
1.1.7.3. <i>Micelización de los Copolímeros en Bloque en Solventes Selectivos</i>	44
1.1.7.4. <i>Comportamiento de los Copolímeros POE-POP-POE en Agua</i>	47
1.1.7.4.1. <i>CMC y TMC</i>	49
1.1.7.4.2. <i>Papel Dominante del bloque POP</i>	50
1.1.7.4.3. <i>Estructura de las Micelas</i>	51
1.1.7.4.4. <i>Diagramas de Fases</i>	51
1.1.7.4.5. <i>Influencia de Aditivos</i>	52
1.2. QUÍMICA DE LOS SILICATOS.....	54
1.2.1. <i>Introducción</i>	54
1.2.2. <i>El Tetraedro de Silicato</i>	55
1.2.3. <i>Estructuras de Armazón 3-D</i>	56
1.2.3.1. <i>Tectosilicatos</i>	56
1.2.3.2. <i>Sustitución de Cationes T y Aluminosilicatos</i>	57
1.2.3.3. <i>Siloxanos o Silicones</i>	57
1.2.4. <i>Química Acuosa de los Silicatos</i>	58
1.2.5. <i>Síntesis de Silicatos y Especies Relacionadas</i>	59

1.2.5.1. Síntesis Hidrotérmica.....	60
1.2.5.1.1. Modificaciones Post-Síntesis.....	61
1.2.5.2. Síntesis Sol-Gel.....	61
1.2.5.2.1. Hidrólisis de Alcóxidos.....	62
1.2.5.2.2. Síntesis de Silicatos a Partir de Alcóxidos.....	63
1.2.6. Sílice Mesoestructurada.....	63
1.3. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE SÍLICE.....	64
1.3.1. Introducción.....	64
1.3.2. Materiales Microporosos.....	64
1.3.3. Materiales Mesoporosos.....	68
1.3.4. Materiales Mesoporosos Ordenados.....	68
1.3.4.1. Familia M41S.....	68
1.3.4.1.1. Condiciones de Síntesis.....	72
1.3.4.2. Otras Mesofases de los Materiales Nanoestructurados de Sílice.....	73
1.3.4.3. Trayectorias de Síntesis.....	75
1.3.4.3.1. Mesofase FSM-16: Trayectoria $S+I^-$	75
1.3.4.3.2. Mesofases SBA-n: Trayectoria $S+X-I^+$	76
1.3.4.3.3. Mesofase HMS: Trayectoria S^0I^0	77
1.3.4.3.4. Mesofases MSU-n: Ruta N^0I^0	78
1.3.4.3.5. Mesofases SBA a partir de Tensoactivos Géminis.....	78
1.3.4.3.6. Mesofases de Cristales Líquidos.....	79
1.3.4.3.7. Interacciones Covalentes: Mesofases S-I.....	79
1.3.4.4. Mesofases No Silíceas.....	80
1.3.4.5. Mecanismos de Formación.....	82
1.3.4.5.1. Mecanismo de "Moldeado de Cristales Líquidos".....	82
1.3.4.5.2. Mecanismo de "Agregación de Rodillos de Silicato".....	83
1.3.4.5.3. Mecanismo de "Corrugamiento de las Capas de Silicato".....	84
1.3.4.5.4. Mecanismo de "Hojas Plegadizas" ("Folded Sheets").....	85
1.3.4.5.5. Mecanismo de "Igualación de la Densidad de Carga".....	86
1.3.4.5.6. Mecanismo de "Moldeado Cooperativo Tipo Cristal Líquido".....	87
1.3.4.5.7. Mecanismo de "Cristales Líquidos Silicatrópicos".....	88
1.3.4.5.8. Mecanismo de Formación en Condiciones Ácidas.....	90
1.3.4.5.9. Otros Mecanismos de Formación.....	91
1.3.4.5.10. Mecanismo de Formación a Partir de Tensoactivos No Iónicos.....	98
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	100
2.1. Introducción.....	100
2.2. Reactivos y Equipo.....	101
2.3. Sistemas Precursores.....	102
2.3.1. <i>Metasilicato de Sodio Pentahidratado</i>	102
2.3.2. Bromuro de Cetiltrimetilamonio (BCTA).....	102
2.3.3. <i>Sistema BCTA/Agua</i>	102
2.3.3.1. Preparación de Soluciones.....	102
2.3.3.2. Mediciones de Conductividad.....	102
2.3.3.3. Estudio de RMN de Líquidos de ^{14}N	103
2.4. Síntesis de Materiales Mesoporosos.....	103

2.4.1. A Partir de Bromuro de Cetiltrimetilamonio.....	103
2.4.1.1. Materiales Sintetizados en Medio Básico.....	103
2.4.1.2. Material Sintetizado en Medio Ácido.....	104
2.4.2. A Partir de Tritón X-100.....	105
2.4.2.1. En Medio Ácido.....	106
2.4.3. A Partir de Pluronic L64.....	107
2.4.3.1. En Medio Ácido.....	107
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	110
3.1. Sistemas Precusores.....	110
3.1.1. Bromuro de Cetiltrimetilamonio (BCTA).....	110
3.1.1.1. Determinación de la 1ª y 2ª CMC.....	110
3.2. Síntesis de Materiales Nanoestructurados de Sílice.....	121
3.2.1. A partir de BCTA.....	121
3.2.1.1. Caracterización de los Sólidos Sintetizados en Medio Básico.....	121
3.2.1.2. Caracterización del Sólido Sintetizado en Medio Ácido.....	123
3.2.2. Síntesis A partir de Tritón X-100.....	126
3.2.2.1. Caracterización de los Sólidos Sintetizados en Medio Ácido.....	126
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	134
Conclusiones.....	134
Perspectivas.....	137
APÉNDICE A.....	139
APÉNDICE B.....	154
REFERENCIAS.....	163

Este trabajo lo dedico a:

A la memoria de mi padre:

FRANCO PEREZ SALAZAR

11 de noviembre de 1920-17 de diciembre de 2003

A mi esposa:

Ma. Eugenia Carbajal Arenas

Y a mis hijos:

Diana Pérez Carbajal

Franco Pérez Carbajal

Teresa Pérez Carbajal

AGRADECIMIENTOS

El autor desea dar las gracias a

El Dr. José Manuel Domínguez Esquivel (Programa de Simulación Molecular, IMP) y al Dr. Alberto Rojas Hernández (Depto. De Química de la UAM-I) por el apoyo, la dirección y la asesoría brindadas durante la realización de esta Investigación Doctoral.

Al Dr. Antonio Campero Celis (Depto. De Química de la UAM-I), Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva (Depto. De Química de la UAM-I), Dra. Tessa Ma. López Goerne (Depto. De Química de la UAM-I) y Dr. Humberto Terrones Maldonado (IPCYT) por la revisión y crítica que amablemente realizaron para mejorar esta Tesis Doctoral.

El M en C Atilano Gutierrez Carrillo (Responsable de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-I) por la realización de la experimentación necesaria para la obtención de los datos de RMN requeridos en este trabajo de Investigación.

El M en C Víctor Hugo Lara C. (Responsable de Rayos-X de la UAM-I) por la realización de la experimentación necesaria para la obtención de los difractogramas de rayos-X de los materiales sintetizados en este trabajo de Investigación.

El Dr. Mario Miki (Depto. De Microscopía Electrónica, CIMAV Chihuahua) por la obtención de las fotomicrografías de microscopía electrónica de transmisión de los materiales sintetizados en este trabajo de Investigación.

La Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva (Depto. De Química de la UAM-I) por la determinación de la distribución de las cadenas de poli(óxido de etileno) de dos muestras de Tritón X-100, Merck y Sigma, por medio de HPLC.

El Dr. Jorge E. Puig (Depto de Ingeniería Química de la U de G) por la asesoría inicial que me brindó en el tema de Tensoactivos.

El Dr. Armando Soltero Martínez por la determinación del diámetro promedio de las micelas de los sistemas acuosos de Tritón X-100 y Pluronic L64 por medio de dispersión de luz.

El Técnico Académico (Titular B) Draucin Jiménez Celi (Responsable del Taller de Soplado de Vidrio, FES-Cuautitlán, UNAM) por la fabricación de tres celdas de vidrio (Pyrex) utilizadas como recipientes de reacción.

El M en C Eduardo Terrés Rojas por la ayuda que me brindó para efectuar la calcinación de los materiales sintetizados en este trabajo de investigación.

La UAM, y el IMP por la beca otorgada durante mi participación en el Proyecto FIES-98-31-III.

La FES-Cuautitlán, UNAM por la Comisión otorgada durante tres años para la realización del Doctorado

El CONACYT por la beca otorgada durante tres años para la realización del Doctorado

GLOSARIO

Palabra. [Haga clic aquí y escriba la definición.]

INTRODUCCION

Los sólidos porosos son de interés científico y tecnológico debido a su habilidad de interactuar no sólo con átomos, iones y moléculas en sus superficies, sino a lo largo del material en bulto. Así que, las aplicaciones tradicionales de los materiales porosos que involucran el intercambio iónico, la adsorción y la catálisis, tienen que ver con el alto grado de ordenamiento que puede lograrse en sólidos microporosos (como las zeolitas) y los materiales mesoporosos.

La distribución de los tamaños, formas y volúmenes de las cavidades en los materiales porosos se relacionan directamente con su habilidad para realizar la función deseada en una aplicación particular. La necesidad de crear uniformidad en el tamaño del poro, la forma y el volumen, ha aumentado durante los años recientes porque esto puede conducir a nuevos materiales con propiedades de aplicación superior. Por ejemplo, un material con microporos uniformes, como las zeolitas, puede separar moléculas en base a su tamaño por la adsorción selectiva de una molécula pequeña, presente en una mezcla que contiene moléculas demasiado grandes para entrar en sus poros. Es claro, que una distribución amplia del tamaño de poro limitaría la habilidad del sólido para separar moléculas de diferentes tamaños. Además del espacio del poro, los átomos del sólido que crean este espacio pueden ser importantes. Por ejemplo, los tamices moleculares que contienen sílice pura son hidrófobos y pueden adsorber los componentes orgánicos del agua, mientras que los tamices moleculares que contienen aluminosilicatos son hidrófilos por lo que pueden adsorber agua de los solventes orgánicos.

Recientemente, se han desarrollado investigaciones para construir materiales nanoestructurados mesoporosos de sílice, en donde la sílice, aunque no es cristalina, presenta, entre las características principales, distribuciones estrechas del tamaño de poro y arreglos ordenados de los poros, en una escala nanométrica. En la síntesis de estos materiales los agentes estructurantes orgánicos (los tensoactivos) y las especies de silicato, se auto ensamblan formando estructuras supramoleculares que guían la polimerización y precipitación de la sílice.

Aunque esta sílice mesoporosa es generalmente vítrea, el agente estructurante induce una mayor autoorganización, lo que podría conducir a una mayor cristalinidad del material. Estos sistemas se asemejan mucho a los sistemas biológicos que depositan sílice, en los cuales, la precipitación de sílice vítrea está restringida por las capas orgánicas.

Existe un gran interés para extender las aplicaciones que tienen las zeolitas a los materiales nanoestructurados, con diámetros en la región de los mesoporos (2-50 nm), debido a la mayor

abundancia de moléculas complejas en las fracciones de petróleo y a la necesidad de sintetizar moléculas más grandes mediante el uso de catalizadores heterogéneos.

En particular, para México es de gran importancia el aprovechamiento eficiente del petróleo crudo pesado, como el crudo maya, compuesto por moléculas más complejas de hidrocarburos y mayor contenido de metales y azufre, respecto al crudo ligero. Así mismo, son importantes los programas de reformulación de gasolinas con menor impacto ambiental. En este sentido los Materiales Nanoestructurados Mesoporosos pueden ser potencialmente útiles.

Este trabajo de Investigación tuvo como marco inicial el Proyecto FIES-98-31-III (UAM Iztapalapa-IMP) “Desarrollo de Materiales Mesoporosos para la Refinación y el Medio Ambiente”, 1998-2000. En donde el interés fundamental de la investigación fue la síntesis de los materiales nanoestructurados de sílice.

Los materiales elaborados en esta investigación se sintetizaron a bajas temperaturas (menos de 373 K), a presión atmosférica y en medios acuosos. Las síntesis no producen normalmente el producto termodinámicamente más estable, sino más bien, un material que es el resultado de una trayectoria de síntesis controlada cinéticamente. Aunque los reactivos de inicio, la composición, y los procedimientos precisos difieren para cada tipo de material, las síntesis fueron casi totalmente reproducibles.

El interés central de este trabajo de investigación consistió en establecer las condiciones de síntesis de materiales nanoestructurados de sílice a partir de metasilicato de sodio pentahidratado (fuente de sílice) y tres diferentes agentes estructurantes: bromuro de cetiltrimetilamonio, un tensoactivo catiónico; Tritón X-100, un tensoactivo no iónico del tipo alquilo poli(óxido de etileno) $C_{12}EO_8$; y Pluronic L64, un tensoactivo no iónico del tipo tribloque polimérico poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno). Para establecer estas condiciones, se estudiaron los efectos de los agentes estructurantes, y otras variables de síntesis, en la estructura (o simetría) de los materiales sintetizados. Las variables de síntesis analizadas fueron: la concentración del agente estructurante, la proporción tensoactivo/fuente de sílice, el pH de la solución, la temperatura y tiempo de reacción, y la adición de etanol.

En el caso de la síntesis de los materiales con bromuro de cetiltrimetilamonio, el interés particular fue mostrar que el metasilicato de sodio pentahidratado funciona como una fuente de sílice apropiada en la preparación de materiales nanoestructurados de sílice (al igual que otras fuentes de sílice como: silicato de sodio, ortosilicato de tetraetilo (TEOS), sílice fumante, etc.), ya que en el momento en que se

realizaron los experimentos no se había informado sobre la síntesis de materiales mesoporosos utilizando a este reactivo.

También, se realizaron estudios sobre los sistemas precursores, con el propósito de obtener algún conocimiento sobre los mecanismos de formación de los materiales nanoestructurados, para lograr, en un futuro, un mejor control de los parámetros de síntesis. La mayoría de estos estudios se realizaron sobre los sistemas precursores de las síntesis con bromuro de cetiltrimetilamonio y metasilicato de sodio pentahidratado.

Por otra parte, el estudio de los sistemas precursores y la caracterización de los materiales sintetizados se realizaron mediante técnicas muy diversas, tales como: conductividad, acidez en solución (pH), dispersión de luz, resonancia magnética multinuclear de líquidos y sólidos, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X de polvos, cromatografía en fase líquida (HPLC) y análisis textural (adsorción-desorción de nitrógeno).

El presente trabajo se encuentra estructurado en tres capítulos, conclusiones y perspectivas, y dos apéndices.

El primer capítulo contiene los fundamentos necesarios para comprender los temas en los que se encuentra enmarcado el Trabajo de Investigación. Primeramente, se revisa el tema “Tensoactivos”; los tensoactivos funcionan como los agentes estructurantes en las síntesis de materiales nanoestructurados. En segundo lugar, se revisa el tema “Química de los Silicatos”, los silicatos (sílice) forman la red del los materiales nanoestructurados. Finalmente, se expone el tema “Materiales Nanoestructurados de Sílice”, en el cual se muestra el estado de avance de las investigaciones realizadas por los investigadores interesados en este tema.

El segundo capítulo contiene la Metodología Experimental desarrollada en el trabajo de Investigación.

El tercer capítulo (“Resultados y Discusión”) contiene los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental los cuales se discuten a la luz de los fundamentos.

En “Conclusiones y Perspectivas”, se incluyen las conclusiones obtenidas en la investigación realizada, así mismo, contiene una discusión sobre las perspectivas de la investigación.

La investigación asociada a este trabajo de tesis dio como resultado la siguiente producción científica: dos presentaciones en congresos internacionales y dos artículos publicados.

Presentaciones en Congresos

Título: “*Study Of Mesoporous Materials With Ultra High Surface Area Prepared From Alternate Surfactants And Silicate Sources*”

Autores: Pérez-Arévalo, J. F.; Domínguez, J. M.; Terrés, E.; Rojas-Hernández A. ; Miki, M.

Lugar y Fecha: 13th International Zeolite Conference, realizado del 8 al 13 de julio del 2001 en Montpellier, Francia

Título: “*Influence Of Surfactant Chemistry On The Synthesis Of Mesoporous Materials*”, 16th Meeting of the North American Catalysis Society, Boston Massachusetts, May 30- June 4, 1999

Autores: Terrés, E.; Pérez-Arévalo, J. F.; Rojas-Hernández A.; Domínguez, J. M.

Lugar y Fecha: 16th Meeting of the North American Catalysis Society, Boston Massachusetts, May 30- June 4, 1999

Artículos Publicados

Pérez-Arévalo, J. F.; Domínguez, J. M.; Terrés, E.; Rojas-Hernández A. ; Miki, M. “*On The Role of Cross-Linking Density of Surfactants on The Stability of Silica-Templated*”. **Langmuir**, 2002, 18, 961-964

Pérez-Arévalo, J. F.; Domínguez, J. M.; Terrés, E.; Rojas-Hernández A. ; Miki, M. “*Study of Mesoporous Materials with Ultra High Surface Area Prepared from Alternate Surfactants and Silicate Sources*”. **Studies in Surface Science and Catalysis. Volume 135, p-285. Elsevier Science 2001.**

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS

1.1. TENSOACTIVOS

1.1.1. Moléculas Anfifílicas

Los líquidos complejos exhiben una estructura a escala nanométrica, y por ello, han sido un tema de estudio e investigación intensos en los años recientes [1-4]. La formación espontánea de una estructura mesoscópica puede ocurrir cuando hay una fuerte asimetría entre las moléculas del soluto y el solvente, es decir, dependiendo del tamaño y forma de las moléculas, o de las interacciones entre ellas, se formarán ensambles con estructura variable. Algunos ejemplos de líquidos complejos son: las mezclas de fluidos simples con coloides, con cristales líquidos o polímeros. En estos sistemas, la escala de longitud está determinada por el tamaño de las partículas del soluto, el cual, generalmente, es mayor que el tamaño de las moléculas del solvente.

La asimetría por interacciones se presenta en las moléculas anfifílicas. Una propiedad especial de los sistemas que contienen moléculas anfifílicas es la formación espontánea de estructuras, sobre una escala de longitud de uno o dos órdenes de magnitud mayor que el tamaño de las moléculas de los anfifilos o del solvente. La formación de las estructuras no es inducida por condiciones externas o por la proximidad de transiciones de fase, lo cual hace únicos a los sistemas anfifílicos. Existe un gran número de moléculas anfifílicas, algunas de ellas de tamaño más o menos pequeño hasta macromoléculas (copolímeros en bloque) con un alto grado de polimerización. A pesar de la gran diversidad en la naturaleza química de los diferentes anfifilos, todas estas moléculas están construidas con una simple regla común.

Las moléculas anfifílicas se forman cuando dos tipos de moléculas A y B, que constituyen a dos líquidos inmiscibles, respectivamente, se unen entre sí mediante un enlace covalente (A-B); la parte tipo A atrae a las moléculas tipo A, repeliendo a las moléculas tipo B, mientras que la parte B hace lo contrario, formando un arreglo favorable energéticamente para evitar el contacto entre las moléculas (o partes de la molécula) tipo A y B, ya que este contacto incrementaría la energía del sistema [1]. Es decir, que si los anfifilos se adicionan en una mezcla de los líquidos inmiscibles A y B, la formación de una monocapa orientada en la frontera de los dominios enriquecidos en A y en B es favorable energéticamente. En la monocapa “orientada”, los extremos A de los anfifilos se orientan hacia las partículas A y los extremos B de los anfifilos se orientan hacia las partículas B. En las mezclas binarias de anfifilos se forman bicapas, con la parte B dentro de la bicapa y la parte A expuesta hacia las moléculas tipo A del medio líquido, conduciendo a una minimización de la energía del sistema.

La naturaleza anfifílica de las moléculas es más fuerte conforme mayor es la diferencia de energía entre la orientación favorable y desfavorable de la monocapa del anfifilo entre las fases locales *A-B*. Típicamente, a mayor longitud de la cadena *A* y/o de la cadena *B* en la molécula anfifílica, más fuerte es el carácter anfifílico [1]. A mayor grado del carácter anfifílico, mayor es la tendencia de formar monocapas entre los dominios enriquecidos en *A* y en *B*.

Ejemplos típicos de sustancias anfifílicas son los tensoactivos, los lípidos, los copolímeros en bloque y algunos alcoholes.

Las moléculas de los tensactivos consisten de una cabeza polar (tipo *A*) y una cadena de hidrocarburo (tipo *B*), representando el papel de anfifilos cuando se disuelven en agua (tipo *A*) o en mezclas de agua con aceite (tipo *B*)

Recientemente, se ha informado que los tensoactivos catiónicos (del tipo halogenuro de alquiltrimetilamonio), los tensoactivos no iónicos (del tipo alquilo poli(óxido de etileno)), así como los tensoactivos copoliméricos no iónicos (del tipo tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)) han sido utilizados, en agua, como agentes estructurantes en las síntesis de materiales nanoestructurados de sílice [5,7].

1.1.2. *Tensoactivos*

Un tensoactivo (del inglés “surfactant: surface active agent”) es una sustancia que a baja concentración tiene la propiedad de adsorberse sobre las superficies o entre las fases del sistema, alterando las energías libres superficiales. De hecho, los tensoactivos disminuyen la tensión interfacial entre las fases. Langmuir demostró que una monocapa de moléculas tensoactivas se adsorbe entre las fases de aire y agua. Contribuciones posteriores han demostrado la misma adsorción entre las fases aceite/agua y agua/sólido. Las moléculas de los tensoactivos son anfifílicas, es decir, están constituidas por una porción hidrocarbúrica (apolar) y otra porción polar o iónica, como se ilustra en la Figura 1.1.1 [8].

La porción hidrocarbúrica, ya sea lineal o ramificada, interacciona muy débilmente con las moléculas de agua del medio ambiente. Además, las moléculas de agua actúan cooperativamente para hacer salir al hidrocarburo del agua (interacción hidrofóbica). Sin embargo, la porción polar o iónica de la molécula interactúa fuertemente con el agua, mediante interacciones dipolo-dipolo o ion-dipolo, siendo solvatada (interacción hidrofílica). El balance entre las partes hidrofóbica e hidrofílica de la molécula (o ion) establece las propiedades de los tensoactivos.

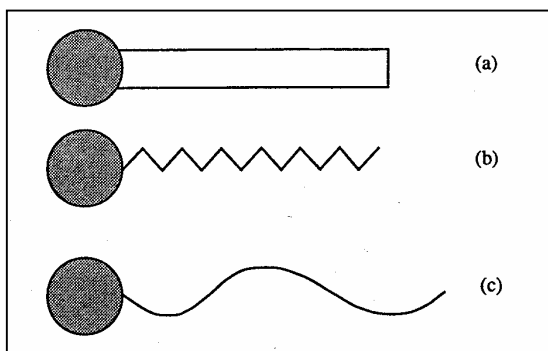


Figura 1.1.1 Representación de una molécula anfifílica de un tensoactivo, la “cabeza” (redonda) es el grupo polar y la “cola” es la cadena apolar. Las tres representaciones hacen énfasis en: (a) el espacio ocupado, (b) el número de carbonos en la cadena y (c) la flexibilidad (adaptación de la figura 1.4 de la referencia 8)

1.1.3. Clasificación de los Tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican por la carga que porta el grupo polar en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos (o zwitteriónicos) [9].

- ✓ Tensoactivo Aniónico. El grupo polar de la molécula porta una carga negativa
- ✓ Tensoactivo Catiónico. El grupo polar de la molécula porta una carga positiva
- ✓ Tensoactivo No iónico. El grupo polar no porta carga
- ✓ Tensoactivo Anfotérico (o zwitteriónico). Las moléculas tienen grupos con cargas positivas y negativas.

En la Figura 1.1.2 se encuentra la representación esquemática de esta clasificación.

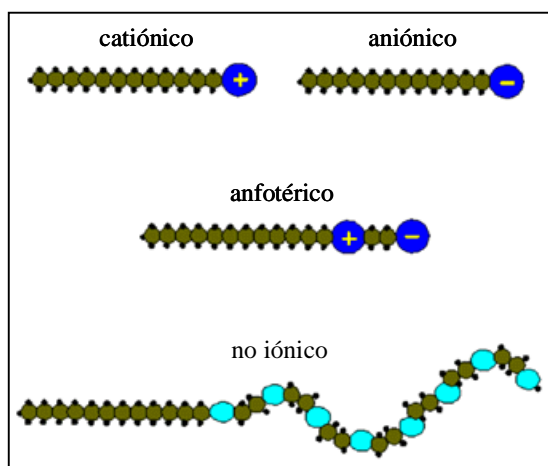


Figura 1.1.2 Representación esquemática de los tipos de tensoactivos según la carga eléctrica que porta el grupo polar.

1.1.4. Proceso de Autoagregación de los Tensoactivos

1.1.4.1. El Fenómeno de Autoagregación

Las moléculas anfifílicas minimizan las interacciones solvofóbicas desfavorables formando agregados espontáneamente y generando una variedad de nanoestructuras, siendo la micela la más simple de éstas. Tres características generales de las capacidades auto-organizativas de las moléculas anfifílicas son: (1) La agregación espontánea, (2) La limitación del número de moléculas del agregado, (3) Las propiedades definidas del sistema. La asociación de las moléculas anfifílicas es física, y la forma y tamaño del agregado cambian en función de las variaciones de las condiciones de la solución (temperatura, pH, contenido de sal, etcétera) [10]. Cuando se adiciona un tensoactivo en agua la insolubilidad de las cadenas de hidrocarburo (hidrofóbicas) provoca que las moléculas se concentren (adsorban) entre las fases aire/agua. Siendo la tensión superficial del agua mayor, la adición del tensoactivo provoca una disminución de la tensión superficial del sistema. La distribución del tensoactivo en la interfaz aire/agua se encuentra en equilibrio, pero conforme se enriquece la concentración del tensoactivo en la solución, la tensión superficial (γ) permanece casi sin cambios (Figura 1.1.11). Ello implica un compromiso entre una separación completa de fases y una dispersión molecular de la solución [10,11]. En la concentración a partir de la cual γ prácticamente no cambia, la concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de tensoactivo se agregan entre sí, formando una microfase en la que las cadenas de hidrocarburo se separan del agua y pasan al interior del agregado, mientras que los grupos polares se orientan hacia el agua. El crecimiento de los agregados tiene límites específicos, dejando de crecer cuando han alcanzado un cierto tamaño. Por encima de la CMC, la adición de tensoactivo produce un número mayor de micelas, sobre un amplio intervalo de concentración, en lugar del crecimiento de las micelas existentes. En la Figura 1.1.3 se ilustra una micela formada a partir de un tensoactivo catiónico en agua, de simetría esférica y contraiones cercanos a su superficie.

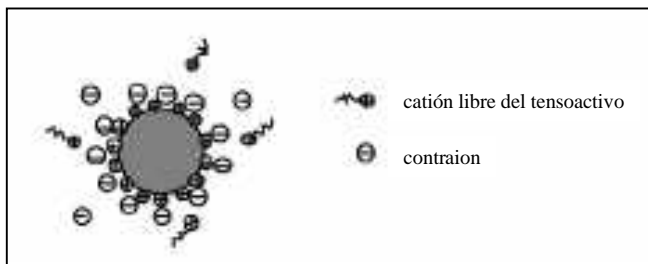


Figura 1.1.3 Esquema de una micela esférica formada por un tensoactivo catiónico en agua. El centro hidrofóbico de la micela está formado por las cadenas de hidrocarburo. La parte externa de la micela está formada preferentemente por los grupos polares. Debido a la carga positiva en la superficie de la micela una cierta proporción de contraiones se encuentran unidos a la micela.

1.1.4.2. Temperatura de Krafft

La temperatura juega un papel importante en el comportamiento de las moléculas anfífilas. La temperatura de Krafft (T_{Kr}) es aquella en donde la solubilidad de un tensoactivo es igual a la concentración micelar crítica (CMC) [10,12,13] siendo característica para cada tensoactivo. Por encima de T_{Kr} la solubilidad se incrementa rápidamente, así que una mezcla de casi cualquier composición presenta una fase homogénea o una mezcla de dos fases de composición similar. Las soluciones enfriadas por debajo de T_{Kr} pueden permanecer en un estado homogéneo metaestable por días, hasta que finalmente, el tensoactivo precipita en forma de cristales hidratados.

El fenómeno Krafft refleja un equilibrio entre el tensoactivo en solución y los cristales hidratados. La Figura 1.1.4 muestra la gráfica de concentración (en molaridad) en función de la temperatura, para el sistema dodecil sulfato de sodio/agua [10,14]. La curva de solubilidad limita las regiones del tensoactivo precipitado (cristales hidratados) y la solución acuosa; por ejemplo, a 20 °C y una concentración 0.1 M del tensoactivo, el sistema consiste de dos fases: el precipitado y la solución acuosa del tensoactivo (fase homogénea), esta última constituida predominantemente por las micelas en agua. La curva de la CMC limita, en la fase homogénea, las regiones en donde predominan los monómeros (por debajo de la curva) y las micelas (por encima de la curva) del tensoactivo. La temperatura de Krafft es mucho mayor para los tensoactivos de contraiones polivalentes que para los monovalentes.

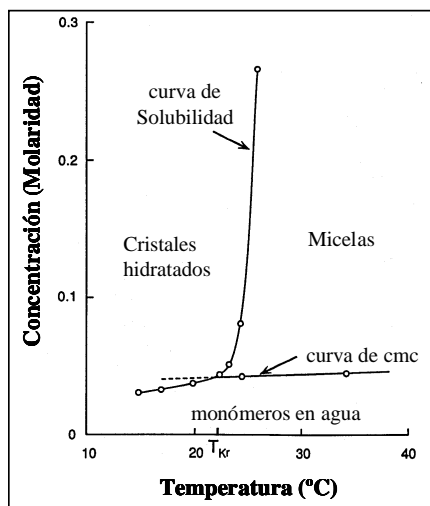


Figura 1.1.4 Concentración (en molaridad) en función de la temperatura para el sistema dodecil sulfato de sodio/agua. La temperatura de Krafft (T_{Kr}) es el punto en el cual la solubilidad del tensoactivo es igual a la concentración micelar crítica (CMC). Por encima de T_{Kr} el tensoactivo forma una fase homogénea. Debajo de T_{Kr} , el tensoactivo precipita en forma de cristales hidratados (adaptación de la figura 1.3 de la referencia 10).

La determinación del estado físico de las cadenas de hidrocarburo en el interior de la micela se puede conocer por medio de la movilidad de las moléculas de hidrocarburo. La resonancia magnética nuclear (RMN) puede detectar la movilidad molecular de la cadena directamente mediante la variación de la anchura de los picos de resonancia. Las mediciones directas de RMN de ^{13}C y ^2H (de tensoactivos con cadenas específicamente deuteradas) confirman que las micelas tienen un interior tipo líquido, esto es, que el movimiento de las cadenas de hidrocarburo en el interior del agregado es tan rápido como el de las cadenas en el hidrocarburo líquido [15].

1.1.4.3. *Parámetro de Empaquetamiento*

El parámetro de empaquetamiento, o número del tensoactivo, relaciona la estructura anfifílica con la arquitectura del agregado, es decir, relaciona las propiedades del anfifilo con las curvaturas preferentes del agregado [10,16].

La energía libre del sistema ensamblado del tensoactivo en soluciones diluidas está compuesta por tres términos:

- ✓ Una contribución hidrofóbica favorable.
- ✓ Un término superficial que refleja las tendencias repulsivas de los grupos polares del tensoactivo por efectos electrostáticos, de hidratación, y de impedimento estérico.
- ✓ Un término de empaquetamiento que considera el efecto hidrofóbico.

Para soluciones diluidas, en donde las interacciones entre los agregados no son importantes, el “número tensoactivo” (o parámetro de empaquetamiento), se define como [16]:

$$N_S = v/a_0 l \quad (1.1.1)$$

v representa el volumen de la porción hidrofóbica de la molécula tensoactiva, l es la longitud de las cadenas de hidrocarburo y a_0 es el área efectiva por grupo polar.

El volumen del centro hidrocarbúrico (nm^3) de una cadena de hidrocarburo saturada es,

$$v = 0.027(n_c + n_{\text{Me}}) \quad (1.1.2)$$

n_c es el número total de átomos de carbono por cadena y n_{Me} es el número de grupos metilos. Para estructuras anfifílicas con centros hidrocarbúricos cerrados, como las micelas y vesículas, el volumen total hidrocarbúrico está dado por Nv para tensoactivos de cadena simple, y $2Nv$ para tensoactivos de cadena doble, donde N es el número de anfifilos contenidos en el agregado.

La longitud máxima (l , en nm) de la cadena de hidrocarburo totalmente extendida es:

$$l = 0.15 + 0.127n_c \quad (1.1.3)$$

El valor 0.15 nm en esta ecuación proviene del radio de van der Waals del grupo metilo terminal (0.21 nm), menos la mitad de la longitud del enlace del primer átomo contenido en el centro hidrocarbúrico (0.06 nm). El valor 0.127 nm es la longitud del enlace carbono-carbono (0.154 nm) proyectado sobre la dirección de la cadena, en una configuración en la que la cadena de hidrocarburo está totalmente extendida.

Las micelas pueden alcanzar un valor $R_{micela} \approx l$ sin un costo mayor de energía libre, debido a que solamente unas cuantas cadenas son requeridas para extender la longitud del radio. Para las bicapas, la longitud promedio de una cadena es la mitad del grosor de la bicapa, la cual raramente excede $1.8 l$ para cadenas en el estado líquido.

La cantidad más problemática en la definición del número tensoactivo, N_S , es el área por grupo polar, a_0 . Para tensoactivos iónicos, a_0 depende tanto del electrolito como de la concentración del tensoactivo. Para los tensoactivos no iónicos o zwitteriónicos, a_0 es poco sensible a las condiciones externas.

Los números N_S asocian las propiedades de la molécula a las propiedades de curvatura preferentes de los agregados. Valores pequeños de N_S implican agregados altamente curvados, pero cuando N_S es cercano a la unidad, generalmente se forman bicapas planas. Para esferas, cilindros, y bicapas, existe una relación simple entre volumen, área y radio (grosor), siendo la estabilidad óptima de los diferentes agregados como sigue [16]:

$$\text{Micelas esféricas:} \quad N_S = 0.33 \quad (1.1.4)$$

$$\text{Cilindros infinitos:} \quad N_S = 0.5 \quad (1.1.5)$$

$$\text{Bicapas planares:} \quad N_S = 1 \quad (1.1.6)$$

$$\text{Cilindros y micelas invertidas:} \quad N_S > 1 \quad (1.1.7)$$

Varias estructuras anfifílicas se ilustran en la Figura 1.1.5

Diversas situaciones pueden suceder cuando el valor de N_S se encuentra entre 0.33 y 0.5 o entre 0.5 y 1. Las moléculas pueden ensamblarse en un arreglo altamente simétrico (ligera y levemente fuera de la condición óptima), en agregados de simetría baja o puede haber una separación de fases.

El número tensoactivo (N_S) representa solamente un modelo aproximado de la naturaleza del fenómeno de autoagregación, pero permite predecir el efecto, por ejemplo, de una segunda cadena hidrofóbica adicionada a un grupo polar. Debido a que los anfifilos de cadenas hidrofóbicas simples tienen números tensoactivos menores que 0.5, éstos están restringidos, en soluciones diluidas, a

formar agregados micelares. Al adicionar una segunda cadena de hidrocarburo se duplica el parámetro v , mientras que a_0 y l permanecen esencialmente constantes, por lo que la adición duplica el valor del cociente $v/a_0 l$, produciendo valores dentro del intervalo 0.5 a 1. Por consiguiente, los tensoactivos de cadena doble tienden a formar estructuras de bicapa tales como vesículas y cristales líquidos lamelares, cuyas curvaturas son inherentemente menores que aquéllas formadas por sus contrapartes de cadena simple.

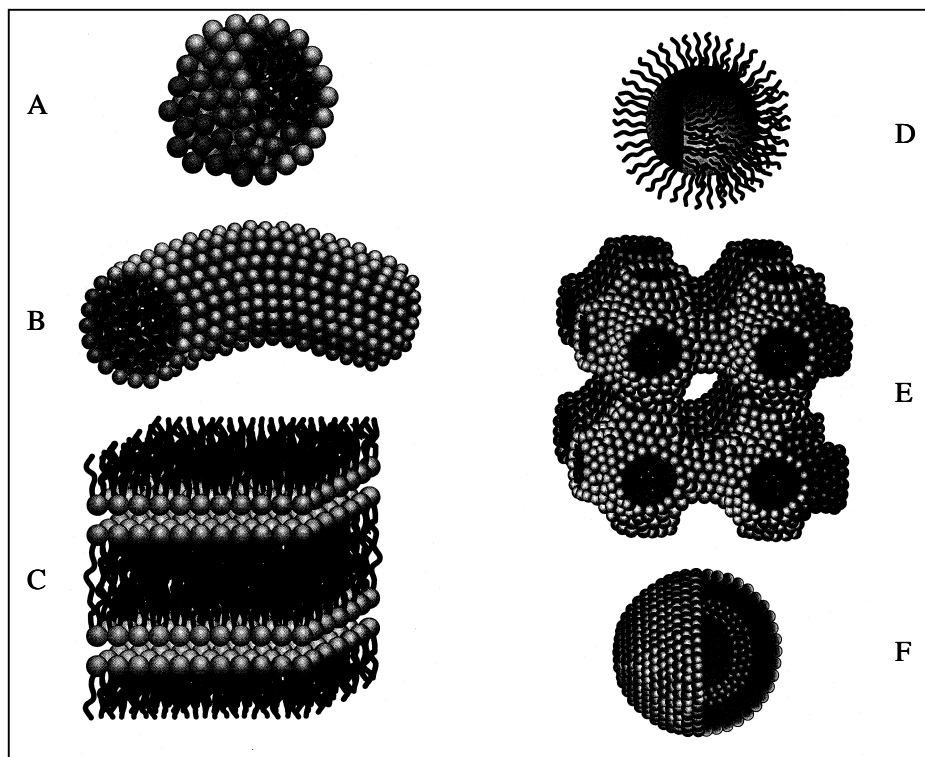


Figura 1.1.5 Estructuras de los agregados anfifílicos. A) Micela esférica en la que $R_{micela} \approx l_{max}$. B) Micela cilíndrica en la que $R_{micela} \approx l_{max}$. C) Bicapas planas en las cuales el grosor es $\approx 1.6 l_{max}$ en el estado líquido. D) Micelas invertidas en las cuales los grupos polares apuntan hacia un ambiente acuoso y las cadenas de hidrocarburo apuntan hacia fuera (el medio continuo de aceite), estas estructuras invertidas pueden ser esferas, cilindros o vesículas. E) Estructuras bicontinuas ($N_S \geq 1$) en las que dos radios de curvatura son iguales pero de signo opuesto, lo que conduce a una curvatura promedio pequeña. F) Vesículas ($N_S \approx 1$) formada por pequeñas regiones de bicapas cerradas sobre sí mismas para formar estructuras esféricas huecas en las cuales el compartimiento interacuoso está aislado de los alrededores (adaptación de la figura 1.6 de la referencia 10).

Un enfoque comparable, aunque cuantitativamente diferente, para analizar las estructuras de los agregados, utiliza explícitamente el concepto de curvatura. El parámetro que se utiliza en este enfoque es la curvatura promedio preferente de una película de tensoactivo. Así, se puede definir la curvatura media H en un punto de una superficie de la forma siguiente:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1.8)$$

R_1 y R_2 son los radios de curvatura en dos direcciones perpendiculares, como se ilustra en la Figura 1.1.6. Para una esfera, $R_1 = R_2 = R$, por tanto, $H = 1/R$, mientras que para un cilindro, $R_1 = R$, $R_2 = \infty$ y $H = 1/2R$, mientras que para una bicapa plana, $H = 0$. Un valor $H = 0$ también puede ocurrir en una superficie con forma de silla de montar, en la que $R_1 = -R_2$.

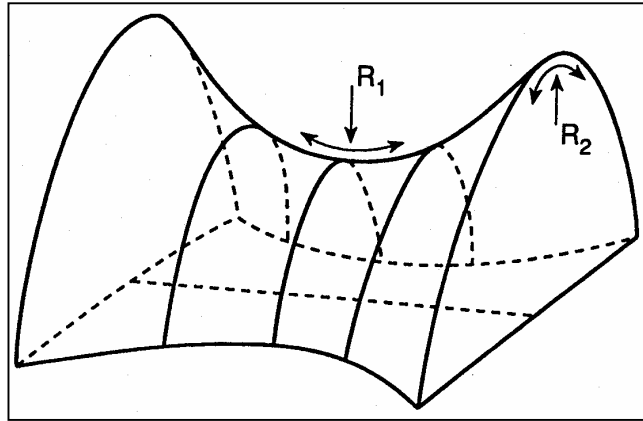


Figura 1.1.6 Radio de curvatura. Para una superficie en tres dimensiones, dos radios de curvatura mutuamente perpendiculares, R_1 y R_2 , pueden especificarse en cada punto. En una superficie de forma de montura de caballo los dos radios de curvatura tienen signo opuesto. En la figura R_1 y R_2 se muestran en dos puntos diferentes de la superficie (adaptación de la figura 1.7 de la referencia 10).

1.1.4.4. Efecto de la Solvofobicidad

La separación de fases a nivel microscópico es el resultado de la baja solubilidad de la cadena de hidrocarburo del anfifilo o de su grupo polar. Esto significa que para promover la autoagregación de las moléculas anfifílicas, el solvente debe ser apolar, como el aceite, o muy polar, como el agua [16].

La agregación aparece debido a que se introducen especies que interaccionan débilmente en un líquido de alta energía cohesiva. El parámetro de Gordon [10,17], definido como $\gamma/V_m^{1/3}$ (J/m^3), en donde γ es la tensión superficial y V_m es el volumen molar, es muy útil para caracterizar la energía cohesiva a los solventes, inclusive permite considerar sales fundidas como el nitrato de etilamonio. En la Figura 1.1.7 se muestra el comportamiento de la energía libre de transferencia de varios gases de la fase vapor a varios solventes seleccionados en función del parámetro de Gordon. Una relación

aproximadamente lineal entre ΔG y $\gamma/V^{1/3}$ se presenta en todos los solventes, excepto el agua en donde el orden secuencial de los solutos es diferente al de los otros solventes.

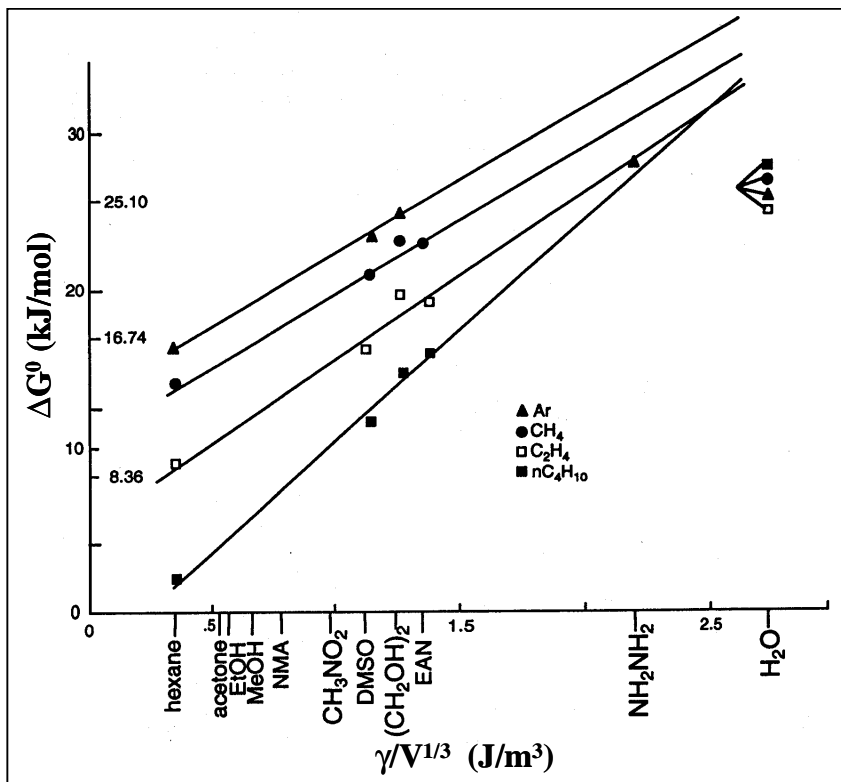


Figura 1.1.7 La energía libre ΔG^0 de transferencia de gases no polares en solventes se incrementa casi linealmente con el parámetro de Gordon $\gamma/V^{1/3}$ (una medida de la densidad de energía cohesiva del solvente). Sustancialmente los valores más bajos en el agua reflejan su respuesta poco común a los grupos no polares (adaptación de la figura 1.10 de la referencia 10).

En la Tabla 1.1.1 se resumen las propiedades físicas del agua, hidracina, nitrato de etilamonio, formamida y etilenglicol, que son los solventes polares en los que se ha documentado la formación de micelas. El parámetro de Gordon de estos solventes disminuye desde 2.7 a 1.3 (J/m³). Conforme disminuye la densidad de la energía cohesiva de los solventes también disminuye la fuerza directriz de agregación. Esto provoca que la CMC se incremente hasta llegar a una menor definición (o mayor dispersión). No existe evidencia de agregación anfifílica para solventes con un parámetro de Gordon menor que 1.3 (J/m³).

En el caso de los solventes no polares, la insolubilidad dirige a los grupos polares hacia el interior, y las cadenas apolares se dirigen hacia fuera (hacia el solvente no polar). Estas estructuras

invertidas se forman gradualmente, y sus CMC's no están bien definidas. En el caso de los tensoactivos iónicos, la concentración de un tercer componente polar como el agua gobierna la formación y el tamaño de las micelas invertidas, en este caso, resultan estructuras bien caracterizadas.

Los fluorocarburos y los hidrocarburos son insolubles mutuamente. Así, que en un solvente fluorado, un hidrocarburo parcialmente fluorado se comporta como una molécula de carácter dual y se autoagrega para formar una micela que contiene un centro hidrocarbúrico y en la superficie se encuentran los grupos fluorocarbonados.

Tabla 1.1.1 Propiedades de Solventes Polares (adaptación de la Tabla 1.3 de la referencia 10).

Solventes Polares	ϵ_r	γ (10^3 N/m)	m (D)	$\gamma/V^{1/3}$ (J/m^3)
Agua	78.4	72.5	1.85	2.75
Hidracina	51.7	66.4	1.86	2.10
Nitrato de etilamonio	∞	46.0	—	1.40
Formamida	109.0	57.2	3.73	1.50
Etilenglicol	37.7	47.0	2.28	1.20

ϵ_r es la constante dieléctrica, γ es la tensión superficial, m es el momento dipolar molecular en unidades Debye, $\gamma/V^{1/3}$ es el parámetro de Gordon de la densidad de energía cohesiva.

Lo anterior establece que la insolubilidad de una parte de la molécula anfifílica dirige el proceso fisicoquímico de la agregación anfifílica. Esta agregación puede ocurrir para diversas combinaciones de solutos y solventes. Sin embargo, el caso más común es el de los grupos o moléculas apolares en agua. En este caso, el término solvofóbico se especializa en hidrofóbico, el cual es un concepto central para comprender muchas propiedades fisicoquímicas de los sistemas acuosos.

A temperaturas elevadas, las propiedades estructurales del agua desaparecen, comportándose como un solvente normal de enlaces de hidrógeno, en el cual la solubilidad se incrementa con la temperatura, justo como lo hacen la mayoría de este tipo de solventes. Sin embargo, a bajas temperaturas el comportamiento del agua es más complejo. La solubilidad pasa por un mínimo y entonces se incrementa con la disminución de la temperatura [18], debido a que las propiedades estructurales especiales del agua se hacen más pronunciadas con la disminución de la temperatura.

Las soluciones acuosas de compuestos apolares tienen propiedades termodinámicas inusuales que las convierten en líquidos complejos.

Es necesario hacer algunas aclaraciones sobre diversos aspectos del fenómeno de hidrofobicidad [16]. La **hidratación hidrofóbica** se refiere a la estructura del agua alrededor de un soluto apolar

simple. Estudios experimentales y teóricos manifiestan la existencia de tal estructura de hidratación. Las **interacciones hidrofóbicas** se refieren a las fuerzas de atracción entre dos o más solutos apolares en agua y estas fuerzas se manifiestan en la insolubilidad del aceite en agua. El **efecto hidrofóbico** tiene más de un significado, a veces se refiere al fenómeno combinado en soluciones acuosas de sustancias apolares y a veces describe propiedades termodinámicas anómalas, particularmente entalpías molares parciales, capacidades caloríficas y volúmenes de solutos apolares en agua.

1.1.5. Estructura y Propiedades de las Micelas

1.1.5.1. Modelos de Asociación Cooperativa Micelar

Las micelas son las estructuras más simples y mejor caracterizadas. Debido a que ningún mecanismo obvio conduce a un número de agregación específico, es natural describir la asociación en términos de la adición por etapas de un monómero S, al agregado S_{n-1} [10,11,16,19,20],



Si se desprecian las interacciones adicionales entre los agregados y los monómeros, puede escribirse una constante del equilibrio, asociada a la ecuación (1.1.9), como sigue:

$$K_n = \frac{[S_n]}{[S][S_{n-1}]} \quad (1.1.10)$$

Esta ecuación proporciona una descripción general de cualquier proceso de asociación por etapas, en soluciones diluidas. Si los números de agregación (n) son del orden de 100, se debe especificar un número igual de constantes de equilibrio K_n .

En el **modelo isodésmico** se considera que K_n es independiente de n. En este caso se puede mostrar que, independientemente de la concentración total y del valor de K, el producto $[S] \times K$ es menor que 1. La función de distribución del agregado,

$$f(n) = \frac{[S_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [S_n]} \quad (1.1.11)$$

decae exponencialmente con $[S_n]$, donde $[S_1] > [S_2] > [S_n]$. En este modelo, la agregación es un proceso continuo. El modelo isodésmico describe muy bien la asociación de algunas tintas en solución acuosa, pero es menos exitoso en la descripción de la formación de micelas, debido a que el modelo

no predice una concentración micelar crítica (CMC). Al considerar que K_n es independiente de n , se elimina la cooperatividad del proceso de agregación anfifílica.

La formación de micelas tiene diversos rasgos en común con la formación de una fase líquida diferente a la solución. Esto proporciona la base para construir un segundo modelo, en el que las micelas constituyen, formalmente, una fase distinta. En términos de la asociación descrita en la ecuación 1.1.9, y asumiendo un **modelo de separación de fases**, se concluye que los agregados con valores de n grandes, dominan a los demás, excepto al monómero. Esta suposición implica la cooperatividad, debido a que una vez que la agregación se ha iniciado, se hace más y más favorable adicionar otro monómero hasta que se alcanza un número de agregación grande. Esto significa la ocurrencia de un proceso cooperativo. En la fase pseudoseparada, el tensoactivo posee un cierto potencial químico μ^θ (micela) en el agregado. Si,

$$\mu^\theta(\text{micela}) = \mu^\theta(\text{solvente}) + RT \ln[S] \quad (1.1.12)$$

los monómeros y agregados coexisten en equilibrio, la concentración de S es igual a la CMC (al despreciar los dímeros y oligómeros). La energía libre estándar para la formación de la micela $\Delta G_{\text{mic}}^\theta$ representa la diferencia de energía libre entre un monómero en la micela y el potencial químico estándar en solución diluida:

$$\Delta G_{\text{mic}}^\theta \equiv \mu^\theta(\text{micela}) - \mu^\theta(\text{solvente}) = RT \ln \text{CMC} \quad (1.1.13)$$

La ecuación (1.1.13) proporciona una aproximación útil para obtener $\Delta G_{\text{mic}}^\theta$. El modelo de separación de fases considera diversos rasgos esenciales sobre la formación de micelas, aunque no todos, en particular, no considera el mecanismo de detención del proceso de autoagregación.

El tercer modelo, de **asociación cerrada**, describe tanto las características de inicio como la detención del proceso de agregación. En este modelo se supone que un número de agregación N domina, solamente con monómeros y agregados,

$$N S \rightleftharpoons S_N \quad K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \quad (1.1.14)$$

La concentración total del tensoactivo, expresada en términos de la concentración del monómero es,

$$[S]_T = N[S_N] + [S] = NK_N[S]^N + [S] \quad (1.1.15)$$

la constante K_N está relacionada con las otras constantes de equilibrio de la ecuación (1.1.10), por medio de la ecuación $K_N = \prod_2^N K_n$. Al utilizar las ecuaciones (1.1.14) y (1.1.15), se obtiene una solución directa de la derivada $\partial \{N[S_N]\} / \partial [S]_T$, que describe la fracción del tensoactivo adicionado que entra dentro de un agregado [19].

Experimentalmente se identifica a la CMC como la concentración a partir de la cual el tensoactivo adicionado comienza a entrar en el agregado. Una medición correcta de este punto de concentración correspondería al punto en que un monómero tiene la misma probabilidad de entrar a la micela como de permanecer en solución, así que

$$\left. \frac{\partial \{N[S_N]\}}{\partial [S]_T} \right|_{\text{CCM}} = \left. \frac{\partial [S]}{\partial [S]_T} \right|_{\text{CCM}} = 0.5 \quad (1.1.16)$$

La Figura 1.1.8 muestra tres curvas con valores variables de N. Para los valores más grandes de N, los cambios de la derivada $\partial \{N[S_N]\} / \partial [S]_T$ son más abruptos. Cuando $N \rightarrow \infty$, se recuperan los resultados del modelo de separación de fases con una discontinuidad de la derivada en la CMC.

Al resolver para el inverso de la ecuación (1.1.16), $\partial [S]_T / \partial [S] = 2$, en la ecuación (1.1.15), se encuentra que:

$$[S]_{\text{cmc}}^{N-1} = (N^2 K_N)^{-1} \quad (1.1.17)$$

Si la concentración crítica micelar se refiere a la concentración total del tensoactivo, y si se combinan las ecuaciones (1.1.15) y (1.1.17), se obtiene,

$$\text{CMC} = [S]_{\text{cmc}} (1 + N^{-1}) = (N^2 K_N)^{-1/N-1} (1 + N^{-1}) \quad (1.1.18)$$

El logaritmo de la ecuación (1.1.18) proporciona la relación entre esta expresión para la CMC y la del modelo de separación de fases (ecuación 1.1.13)

$$\ln \text{CMC} = - \left(\frac{1}{N-1} \right) [\ln K_N + 2 \ln N] + \ln \left(1 + \frac{1}{N} \right)$$

si $N \gg 1$

$$\ln \text{CMC} \approx - \frac{1}{N} K_N = \frac{1}{RT} \frac{\Delta G^\theta}{N} = \frac{1}{RT} [\mu^\theta(\text{micela}) - \mu^\theta(\text{solvente})] = \frac{1}{RT} \Delta G_{\text{mic}}^\theta \quad (1.1.19)$$

$(1/N) \ln N$ tiende a ser despreciable para valores grandes de N . ΔG^0 es el cambio de la energía libre estándar para la formación de la micela completa, mientras que ΔG_{mic}^0 representa la cantidad contabilizada por monómero.

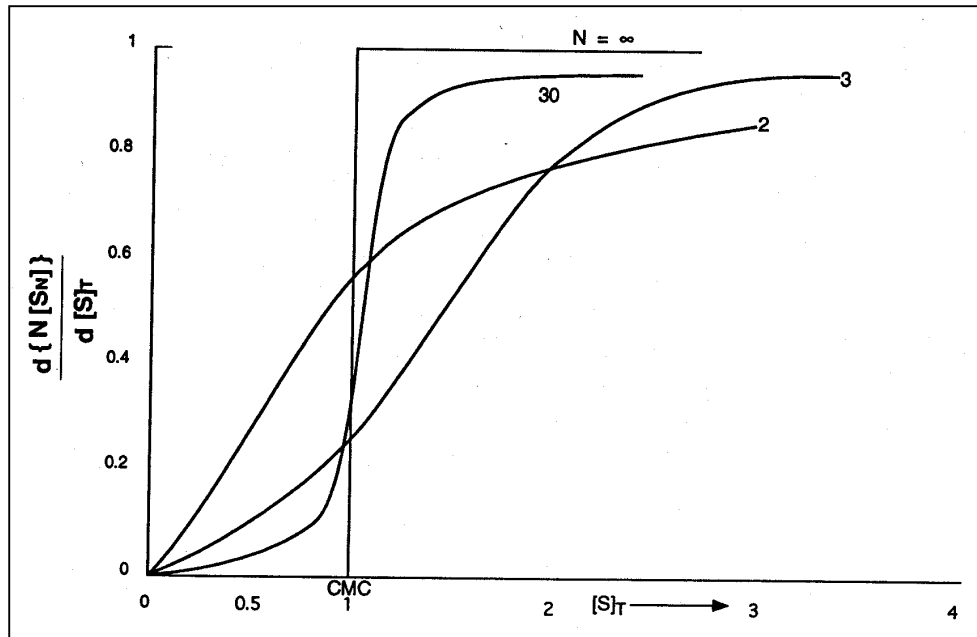


Figura 1.1.8 Concentración micelar crítica (CMC). Conforme el número de agregación N aumenta, la fracción del tensoactivo adicionado que va a la micela, $\partial\{N[S_N]\}/\partial[S_T]$, varía más y más la inclinación con la concentración total $[S_T]$. En el caso límite en que el número de agregación tiende a infinito, la transición tiende a una función escalón que define sin ambigüedad la concentración micelar crítica, mientras que números menores de agregación micelar conduce a valores de la CMC menos abruptos (adaptación de la Figura 4.1 de la referencia 10).

Números de agregación micelar típicos en el intervalo $30 < N < 100$, aseguran que N sea suficientemente grande para hacer que la CMC sea una cantidad bien definida en el modelo de asociación cerrada; sin embargo, este modelo presenta un rasgo que no tiene significado físico. Para números de agregación $n < N$, la cooperatividad es tan fuerte que los agregados S_n ($n < N$) aparecen en cantidades despreciables, siendo la cooperatividad rota para números de agregación $n > N$, así que la formación del agregado S_n ($n > N$) no es probable. El resultado no es correcto en un sentido estricto, sino que la habilidad del modelo, el cual considera las propiedades observadas de los sistemas micelares, muestra que un cambio cualitativo de la cooperatividad de la asociación aparece alrededor del número de agregación óptimo.

Si se analiza lo que sucede cuando un líquido apolar alcanza su solubilidad límite en agua, se pueden apreciar las características de la agregación de las micelas. Para una gota pequeña, la energía libre es la suma de un término en bulto: $n\mu^\theta(\infty)$, más un término superficial: γA_n . Cuando un monómero en solución, de potencial químico μ (solución), se adiciona a una gota de n monómeros para formar una gota de $n+1$ monómeros, el cambio de la energía libre es

$$\begin{aligned} \Delta G(n \rightarrow n+1) &= (n+1)\mu^\theta(\infty) + \gamma A_{n+1} - n\mu^\theta(\infty) - \mu^\theta(\text{solución}) - \gamma A_n = \\ &= \mu^\theta(\infty) - \mu^\theta(\text{solución}) - \gamma \frac{\partial A}{\partial n} = \mu^\theta(\infty) - \mu^\theta(\text{solución}) + \frac{2\gamma V_s}{R_n} \end{aligned} \quad (1.1.20)$$

R_n representa el radio de la gota esférica y V_s el volumen por molécula.

La característica importante de la ecuación (1.1.20) es que el último término disminuye con el incremento de n , debido a que R_n se incrementa. Esto implica que la adición de un monómero llega a ser más y más favorable conforme el agregado se hace más grande (ΔG disminuye con el aumento de n). La cooperatividad es lo que conduce a una gota a crecer indefinidamente, hasta formar una fase distinta a la de la solución. En el modelo isodésmico, el cambio de energía libre estándar que resulta de adicionar un monómero es simplemente: $\mu^\theta(\infty) - \mu^\theta(\text{solvente}) = RT \ln K$, independientemente del valor de n , no existe cooperatividad en este modelo. Si n es grande, el comportamiento de los sistemas micelares se aproxima al modelo isodésmico, pero valores de n pequeños implican que los sistemas se comportan de la misma manera que una gota. La organización de las micelas ofrece una explicación estructural para esta diferencia de comportamiento. Debido a que los grupos polares están localizados en la superficie y las cadenas de hidrocarburo están localizadas en el interior, el valor efectivo de γ disminuye con el aumento del tamaño del agregado. Interacciones repulsivas entre los grupos polares limitan entonces el crecimiento del agregado. Debido a estos efectos en competencia, la mayoría de los sistemas micelares muestran una distribución de estrecha del número de agregación [21]. Típicamente, el ancho de la distribución es del orden del 20 al 30 % del número de agregación promedio.

Hasta aquí se ha limitado la discusión a tensoactivos sin carga, pero se puede generalizar la ecuación (1.1.14) para incluir a los tensoactivos iónicos al escribir un equilibrio entre los monómeros del tensoactivo, S^- , contraiones, C^+ , y micelas, S_n , como sigue:



para el cual

$$K_N = \frac{[S_N^{-P}]}{[S^-]^N [C^+]^{N-P}} \quad (1.1.22)$$

o

$$\Delta G_{mic}^{\theta} = \frac{\Delta G^{\theta}}{N} = -\frac{RT}{N} \ln[S_N^{-P}] + RT \ln[S^-] + RT \left(1 - \frac{P}{N}\right) \ln[C^+] \quad (1.1.23)$$

Cuando N se encuentra en el intervalo $50 < N < 100$, el término $[S_N^{-P}]$ disminuye y, consecuentemente, es despreciable por un argumento análogo al realizado en la ecuación (1.1.19). Si no se adiciona sal, se pueden reemplazar tanto $[S^-]$ como $[C^+]$ por C_{CMC} en el segundo y tercer términos de la ecuación 1.1.23, obteniéndose lo siguiente:

$$\Delta G_{mic}^{\theta} = (2 - \beta) RT \ln C_{CMC} \quad (1.1.24)$$

en donde $\beta (= P/N)$ es el grado de disociación de la micela, o $(1 - \beta)$ es el grado de unión del contraion a la micela. Para una micela completamente ionizada, $\beta = 1$, para una micela neutra, $\beta = 0$. Así, este modelo de equilibrio describe a la micela como una entidad cargada que consiste de N moléculas de tensoactivo y $(N - P)$ contraiones con una carga neta $(-P)$.

Los contraiones son atraídos hacia las regiones de los grupos cargados, reduciendo las interacciones electrostáticas repulsivas entre ellos, siendo ésta la base física heurística para el modelo de unión del contraion. Esta idea proporciona una imagen cualitativa del fenómeno, pero no adecuada desde el punto de vista cuantitativo (una alternativa cuantitativa a la ecuación 1.1.23 surge de la ecuación Poisson-Boltzmann ([10], p. 162-165).

1.1.5.1.1. Termodinámica del Proceso de Formación de Micelas

Como una consecuencia de la cooperatividad del proceso de formación de micelas, los agregados comienzan a formarse a una concentración definida: la CMC. La asociación cooperativa también afecta la dependencia del potencial químico μ_s de la concentración del tensoactivo. En el equilibrio, μ_s es uniforme a lo largo del sistema, así que puede obtenerse un valor cuando el monómero se encuentra libre en solución. Despreciando las correcciones de los coeficientes de actividad, se tiene que:

$$\mu_s = \mu^{\theta}(\text{solvente}) + RT \ln[S] \quad (1.1.25)$$

Por debajo de la CMC, $[S] \approx [S]_T$ y el potencial químico del tensoactivo se incrementa en forma logarítmica con la concentración, como normalmente sucede para cualquier solución diluida; por arriba de la CMC, donde $[S]_T \gg [S]$, se encuentra, a partir de la ecuación (1.1.15), que:

$$[S] \approx [S]_T^{1/N} (NK_N)^{-1/N} \quad (1.1.26)$$

Sustituyendo la relación (1.1.26) en la ecuación (1.1.25),

$$\mu_s = \mu^\theta(\text{solvente}) + \frac{RT}{N} \ln[S]_T - \frac{RT}{N} \ln(NK_N) \quad (1.1.27)$$

La ecuación (1.1.27) muestra que el potencial químico del tensoactivo varía muy poco con la concentración total, en este intervalo de concentración. Por ejemplo, para obtener el mismo cambio en μ_s por encima de la CMC que duplique la concentración que se produce por debajo de la CMC, se necesita incrementar $[S]_T$ por un factor de 2^N . Para números de agregación típicos, esto es simplemente imposible. Así, el potencial químico del tensoactivo permanece prácticamente constante por arriba de la CMC hasta valores muy altos de la concentración total. La débil dependencia de μ_s con la concentración, en el intervalo por encima de la CMC, tiene consecuencias importantes sobre las aplicaciones de los tensoactivos. Una superficie o una fase en equilibrio con una solución del tensoactivo registra el potencial químico, y justo en la CMC el tensoactivo alcanza su influencia máxima.

Cuando N monómeros cargados S^- , y $N-P$ contraiones (C^+), se encuentran asociados a las micelas, el potencial químico del tensoactivo lleva contribuciones de ambos iones y,

$$\begin{aligned} \mu_{sc} &= \mu_{S^-} + \mu_{C^+} = \mu_{S^-}^\theta(\text{solvente}) + RT \ln[S^-] + \mu_{C^+}^\theta(\text{solvente}) + RT \ln[C^+] = \\ &= \mu_{sc}^\theta(\text{solvente}) + RT \ln[S^-][C^+] \end{aligned} \quad (1.1.28)$$

En los tensoactivos iónicos, μ_{sc} es virtualmente independiente de la concentración total en el intervalo de concentración mayor que la CMC, lo que significa que el producto $[S^-][C^+]$ permanece constante. Debido a que una fracción del contraion no se asocia con la micela, $[C^+]$ aumenta con la concentración total. Paradójicamente, para que el producto $[S^-][C^+]$ permanezca constante, la concentración del monómero cargado libre $[S^-]$ debe disminuir con el aumento de concentración, como lo hace el potencial químico del ion tensoactivo μ_{S^-} . Una consecuencia de la disminución de μ_{S^-} es que la adsorción sobre superficies cargadas positivamente realmente disminuye cuando aumenta la concentración del tensoactivo a concentraciones mayores que la CMC. Como resultado, la adsorción máxima debe ocurrir en la vecindad de la CMC.

Las contribuciones relativas de la entalpía y entropía determinan la dependencia de la CMC con la temperatura. Este efecto puede notarse más fácilmente si se utiliza la ecuación aproximada: $\Delta G_{mic}^{\theta} = RT \ln(CMC)$. Esta ecuación combinada con la ecuación de Gibbs-Helmholtz proporciona una expresión para la entalpía de formación de la micela:

$$\Delta H_{mic}^{\theta} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln CMC) \quad (1.1.29)$$

Para un tensoactivo iónico hay un factor adicional $(2-\beta)$, como en la ecuación (1.1.24).

1.1.5.2. Caracterización de las Micelas

1.1.5.2.1. Determinación de la CMC

Algunas propiedades físicas de las soluciones de los tensoactivos presentan un cambio abrupto en la vecindad de la CMC (Figura 1.1.9) [10,14,19]. La medición de la tensión superficial y la conductividad son dos métodos simples y adecuados para medir estos cambios. En el caso de los tensoactivos iónicos, la medición de la actividad iónica por medio de electrodos selectivos de iones proporciona información útil sobre el comportamiento de la agregación.

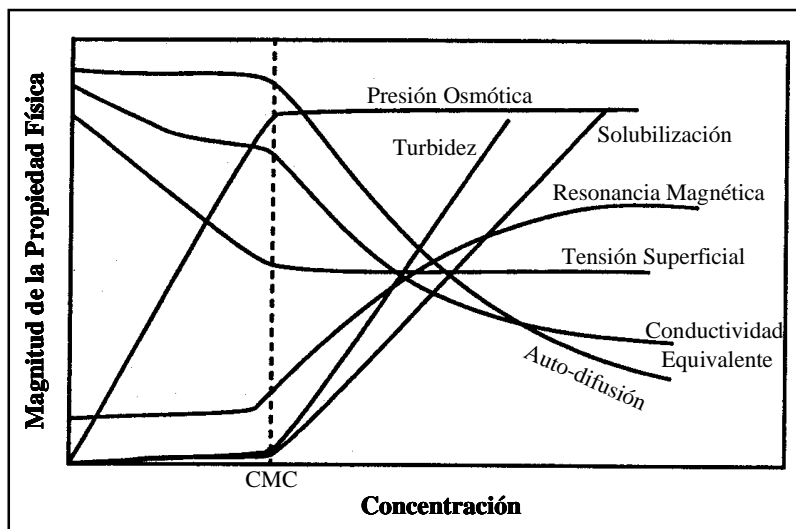


Figura 1.1.9 Efecto de la concentración del tensoactivo sobre varias propiedades físicas de la solución. Sobre un intervalo de concentración muy estrecho, virtualmente todas las propiedades muestran un cambio pronunciado en la pendiente y que puede utilizarse para identificar la CMC. Las variaciones en la CMC se deben a que la micelización es un proceso cooperativo que ocurre sobre un intervalo de concentración finito, en contraste con una transición de fase abrupta (adaptación de la Figura 4.3 de la referencia 10).

Tensión Superficial

La tensión superficial (γ) disminuye de 72 dinas/cm del agua pura a un valor menor y casi constante más allá de la CMC (Figura 1.1.10). Por encima de la CMC el potencial químico cambia muy poco debido a que las condiciones en la superficie no cambian. Este valor límite depende del tensoactivo, pero oscila típicamente entre 38 y 34 dinas/cm.

La intersección resultante de las dos líneas rectas mostradas en la Figura 1.1.10 proporciona una medida del valor de la CMC

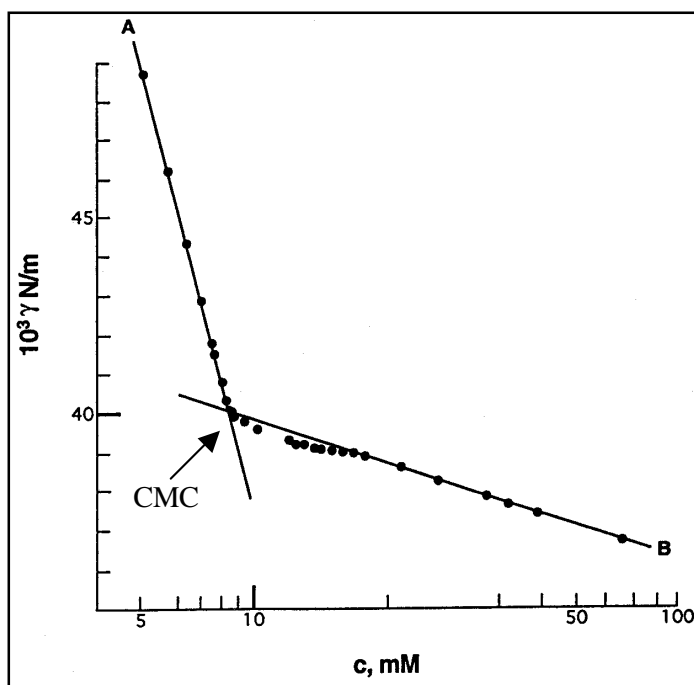


Figura 1.1.10 Tensión superficial de una solución acuosa de dodecil sulfato de sodio en función de la concentración del tensoactivo. A medida que la concentración aumenta la tensión superficial γ de la solución disminuye y luego permanece casi constante. La concentración micelar crítica (CMC) está determinada por la intersección de las dos líneas A y B extrapoladas linealmente. La disminución inicial de γ resulta de la adsorción del hidrocarburo tensoactivo en la interfaz aire-agua (adaptación de la Figura 1.1 de la referencia 10).

Conductividad

El cambio en la conductancia eléctrica ha sido ampliamente utilizado para determinar la CMC de los tensoactivos iónicos. Los datos de conductancia pueden expresarse como conductancia específica (conductividad), κ ,

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (1.1.30)$$

donde k es la constante de celda y R es la resistencia medida; o como conductividad equivalente, Λ ,

$$\Lambda = \frac{10^3 \kappa}{C} \quad (1.1.31)$$

la cual es la conductancia por mol de electrolito, y en donde C es la concentración inicial (en molaridad) del tensoactivo.

Cuando se grafican los datos de conductividad ya sea utilizando las ecuaciones 1.1.30 o 1.1.31, el cambio de pendiente que aparece en la curva proporciona una medida de la CMC. En la Figura 1.1.11 se muestra la gráfica de la conductividad medida a una serie de soluciones acuosas de bromuro de cetil trimetil amonio (BCTA) en función de la concentración (M) del tensoactivo, a 30 °C. Los datos fueron obtenidos en este trabajo de investigación.

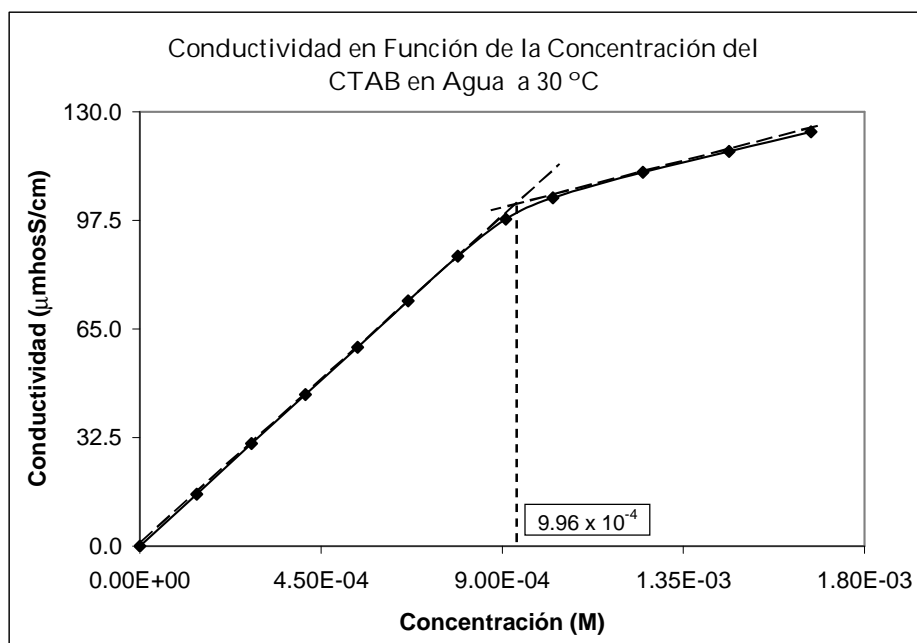


Figura 1.1.11 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del bromuro de cetil trimetil amonio a 30 °C, en el intervalo $1.41 \times 10^{-4} M$ a $1.67 \times 10^{-3} M$. La intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMC ($9.96 \times 10^{-4} M$).

El valor de CMC obtenido por medio de la conductividad puede diferir del obtenido a partir de las mediciones de tensión superficial (o de las mediciones de otras propiedades) debido a que la micelización no es una transición de fase repentina. El proceso de asociación comienza sobre un intervalo de concentración finita por lo que no es posible expresarlo con una cifra específica.

Electrodos Selectivos de Iones de Tensoactivos

En los tensoactivos iónicos, los electrodos selectivos de iones proporcionan una medición directa de las actividades del monómero tensoactivo y del contraion, tanto por debajo como por encima de la CMC, por lo que pueden utilizarse para determinar patrones de agregación del tensoactivo, incluyendo la dimerización premicelar.

Se puede medir la diferencia de la fuerza electromotriz (fem) en función de la concentración utilizando la ecuación de Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln C \quad (1.1.32)$$

en donde E^0 representa la fem del estado estándar, a es la actividad, C la concentración y F la constante de Faraday.

Los electrodos se pueden arreglar de dos maneras [22]. Si se conectan los electrodos del tensoactivo y del contraion en serie, la fem de la celda resultante determina directamente el producto de las actividades del tensoactivo y del contraion, $a_+ a_-$. Alternativamente, si se opera el electrodo selectivo de iones individualmente frente a un electrodo de referencia común, se puede medir en forma separada a_+ y a_- .

Por ejemplo, los datos de fem para el sistema bromuro de deciltrimetilamonio (DTAB)/Agua [10] ilustran estas mediciones. Al conectar los electrodos selectivos de iones en serie se permite que la fem de la celda resultante determine directamente el producto $a_{DTA^+} a_{Br^-}$. La Figura 1.1.12 muestra la curva que se obtiene (en triángulos) si se grafica $0.5 \log(a_{DTA^+} \times a_{Br^-})$ contra $0.5 \log(C_{DTA^+} \times C_{Br^-})$. Por debajo de la CMC, el resultado muestra una línea recta con una pendiente unitaria. Por encima de la CMC, los datos producen una línea recta con una pendiente ligeramente positiva. Cuando los electrodos selectivos de iones operan separadamente frente a un electrodo de referencia, las gráficas de $\log a_{DTA^+}$ o $\log a_{Br^-}$ en función de $\log C$ (mostradas en círculos y cuadrados, respectivamente) producen una pendiente de 0.98 por debajo de CMC. Esta respuesta es cercana al comportamiento ideal e indica que puede haber (o no) muy poca agregación premicelar. Después del cambio abrupto de la pendiente en la vecindad de la CMC, la actividad del ion DTA^+ disminuye mientras que la del bromuro aumenta. La diferencia entre la línea obtenida por extrapolación de la pendiente premicelar y la pendiente del bromuro por arriba de la CMC permite medir la disminución de la actividad del ion bromuro, como una consecuencia de su asociación con las micelas cargadas.

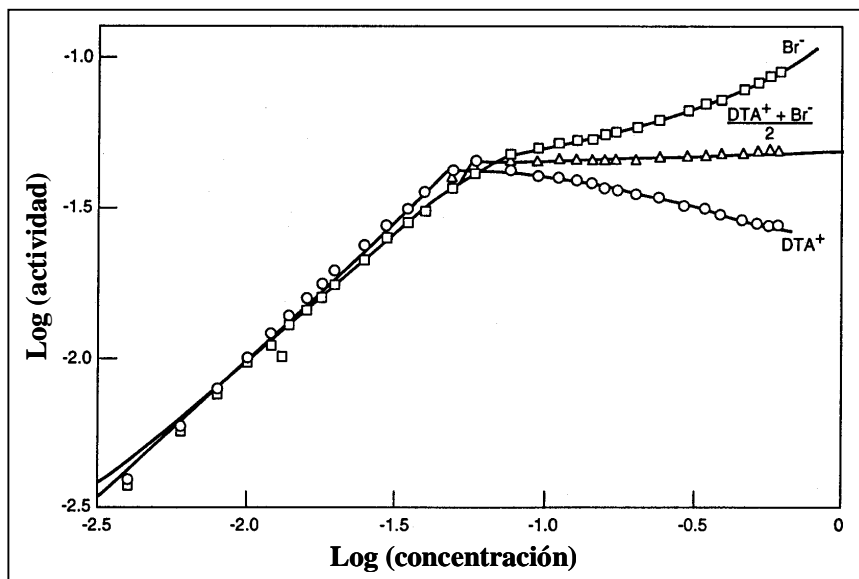


Figura 1.1.12 Actividad de los iones deciltrimetilamonio (DTA⁺) y bromuro (Br⁻). Dos tipos de información se pueden obtener de las mediciones de fem en soluciones acuosas del tensoactivo iónico. Cuando se utilizan los electrodos del tensoactivo y del bromuro conectados en serie, se determina el producto de las actividades $a_{\text{DTA}^+} a_{\text{Br}^-}$. Con un electrodo de referencia común, se pueden determinar las actividades individuales del tensoactivo y del contraion, las cuales disminuyen y aumentan respectivamente (adaptación de la Figura 4.6 de la referencia 10).

1.1.5.2.2. Números de Agregación Micelar

El conocimiento de los números de agregación micelar facilita mucho la comprensión de la estructura micelar y la habilidad para hacer cálculos cuantitativos. El número de agregación puede determinarse mediante una variedad de métodos tales como la dispersión de luz, de rayos-X y de neutrones.

Dispersión de Luz

Los métodos de dispersión de luz [10,19,20], de rayos X y de neutrones, son útiles generalmente para el estudio de la estructura de sistemas coloidales.

La longitud de onda de la luz visible (λ) es dos órdenes de magnitud mayor que los radios de las micelas esféricas típicas, así que un haz de luz que atraviesa una solución micelar verá las micelas como objetos pequeños de índice de refracción n_{mic} más o menos distribuidos aleatoriamente en un solvente de índice de refracción n_{solv} . A condición de que $n_{\text{mic}} \neq n_{\text{solv}}$, el índice de refracción

promediado sobre un volumen de tamaño λ^3 variará en conformidad con la concentración local de las micelas. Variaciones en el índice de refracción causan que el haz de luz se disperse. La intensidad de la luz dispersada I_s depende de cuatro factores,

$$I_s (\text{muestra}) - I_s (\text{solvente}) = \text{constante del instrumento} \times \text{factor angular} \times \text{constante óptica} \times \text{factor de fluctuación de la concentración} \quad (1.1.33)$$

La constante del instrumento es proporcional a la intensidad del haz de luz entrante, I_0 , e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre la muestra y el detector, r_s .

La constante óptica K_0 depende de la longitud de onda λ , el índice de refracción de la solución, n , y su variación con la concentración dn/dc . La expresión para K_0 es

$$K_0 = 2\pi^2 \frac{n^2}{\lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (1.1.34)$$

Un refractómetro puede medir independientemente K_0 . La intensidad de la dispersión depende fuertemente de la longitud de onda.

Se puede entender la dependencia de la intensidad dispersada con θ , el ángulo entre el haz primario y el haz dispersado, al considerar que la luz no polarizada entrante tiene dos componentes polarizadas perpendiculares. Para ángulos pequeños de dispersión, θ , los componentes polarizados contribuyen igualmente a la dispersión. Si la luz es dispersada perpendicularmente al haz primario ($\theta = 90^\circ$), solo la componente polarizada perpendicular a la dirección del haz dispersado puede contribuir, ya que el componente no polarizado es paralelo a la dirección de propagación. La forma explícita del factor angular, $(1 + \cos^2 \theta)$, se sigue de este argumento.

Desde una perspectiva química, el término de fluctuación de la concentración es el factor más interesante de la ecuación (1.1.33), ya que contiene la información deseada sobre las propiedades de la muestra. El costo de energía libre para insertar una inhomogeneidad en la concentración micelar es proporcional a la derivada del potencial químico del tensoactivo, con respecto a la concentración, $\partial \mu_s / \partial c$. Utilizando la relación de Gibbs-Duhem

$$n_{(\text{solvente})} d\mu_{(\text{solvente})} = -n_s d\mu_s$$

$$\frac{d\mu_s}{dc} \approx -\frac{1}{cV_{\text{solvente}}} \left(\frac{d\mu_{\text{solvente}}}{dc} \right) = -\frac{1}{c} \left(\frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right) \quad (1.1.35)$$

en donde $(1/c) (d\Pi_{\text{osm}}/dc)$ es la compresibilidad osmótica y Π_{osm} la presión osmótica. Puesto que el peso molecular comúnmente es desconocido, la concentración se define en términos de masa por volumen.

A menor $d\mu_s/dc$, menor es el costo de la energía libre para generar una fluctuación de concentración y es mayor la intensidad de dispersión. Una derivación explícita basada en la teoría de fluctuación de Einstein muestra que el factor de fluctuación de la concentración en la ecuación (1.1.33) es,

$$kTc \left(\frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right)^{-1} \quad (1.1.36)$$

Ahora se deben especificar todos los factores en la ecuación 1.1.33 y separando todos los factores que dependen del arreglo experimental hace que la presentación de los datos sea más conveniente. Esto se puede realizar al definir una relación tipo Rayleigh,

$$R_{\theta} = \left(\frac{r_s^2}{1 + \cos^2 \theta} \right) \frac{I_s}{I_0} \quad (1.1.37)$$

En términos de la relación tipo Rayleigh, la dispersión causada por la presencia de las micelas es,

$$\Delta R_{\theta} = \Delta R_{\theta}(\text{solución}) - \Delta R_{\theta}(\text{solvente}) \quad (1.1.38)$$

o

$$= \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 kTc \left(\frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right)^{-1} \quad (1.1.39)$$

Si se conocen λ , n , y dn/dc , en el experimento de dispersión de luz se mide ΔR_{θ} , permitiendo obtener la cantidad termodinámica $c (d\Pi_{\text{osm}}/dc)^{-1}$.

Para obtener el peso molecular y, por tanto, el número de agregación de la micela, se necesita un modelo para la dependencia de Π_{osm} con la concentración. Con partículas bien definidas, se puede utilizar una expansión virial de la presión osmótica. La concentración molar c está relacionada a la concentración en masa a través del peso molecular M ; $c = c_m/M$. Así,

$$\Pi_{\text{osm}} = RTc_m \left(\frac{1}{M} + \frac{B'_2 c_m}{M^2} + \dots \right) \quad (1.1.40)$$

y

$$\frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc_m} = RT \left(\frac{1}{M} + 2B_2 c_m + \dots \right) \quad (1.1.41)$$

en donde $B_2 = B'_2/M^2$. Al extrapolar $d\Pi_{osm}/dc_m$ cuando $c_m = 0$, se puede determinar el peso molecular M a partir de la intersección (ordenada al origen) y, el coeficiente virial B_2 a partir de la pendiente.

En sistemas micelares, no se puede utilizar directamente la ecuación (1.1.41), sino que es necesario modificarla. Conforme la concentración c disminuye por debajo de la CMC, el cambio en $d\Pi_{osm}/dc$ causa un cambio drástico en la intensidad de la dispersión. Un procedimiento aproximado razonable incluye a los monómeros en el solvente y reemplaza c_m por $c_m - CMC_m$ (considerada como concentración masa). Entonces se puede modificar la ecuación 1.1.41 en

$$\frac{d\Pi_{osm}}{dc_m} = \frac{RT}{M} + 2RTB_2(c_m - CMC_m) + \dots \quad (1.1.42)$$

la cual se puede calcular al extrapolar a $c_m = CMC_m$.

Al sustituir las ecuaciones (1.1.34) y (1.1.42) en la ecuación (1.1.39), la ecuación (1.1.33) puede describirse como:

$$\Delta R_\theta = \frac{K_0(c_m - CMC_m)}{1/M + 2B_2(c_m - CMC_m)} \quad (1.1.43)$$

la cual se puede reorganizar y obtener:

$$\frac{K_0(c_m - CMC_m)}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2B_2(c_m - CMC_m) \quad (1.1.44)$$

En las Figuras 1.1.13 y 1.1.14, se ilustra el procedimiento para determinar el número de agregación de las micelas del bromuro de tetradeciltrimetilamonio. La dependencia en la concentración de la intensidad de dispersión se muestra en la Figura 1.1.13. Alrededor de $c_m = 1 \text{ kg m}^{-3}$, un incremento pronunciado en I_s señala el principio de la formación de las micelas, pero la intensidad de dispersión es perceptible aún por debajo de la CMC. Esta dispersión puede ser causada por pequeñas cantidades de impurezas de alto peso molecular en agua. De hecho, la remoción de las impurezas del sistema constituye la mayor dificultad experimental.

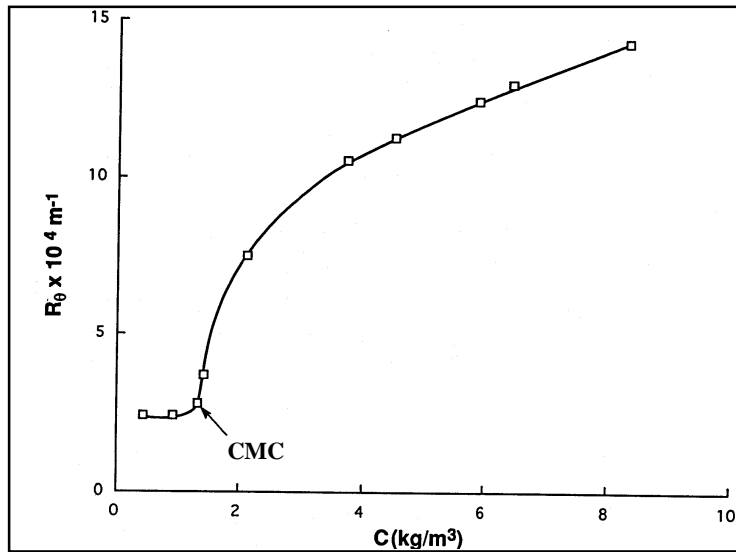


Figura 1.1.13 Gráfica de R_θ en función de la concentración del bromuro de tetradeciltrimetilamonio a 25°C. Por debajo de la CMC, R_θ es casi constante; por encima de la CMC, R_θ refleja el incremento de las fluctuaciones de concentración cuando moléculas se asocian en una sola micela (adaptación de la Figura 4.7 de la referencia 10).

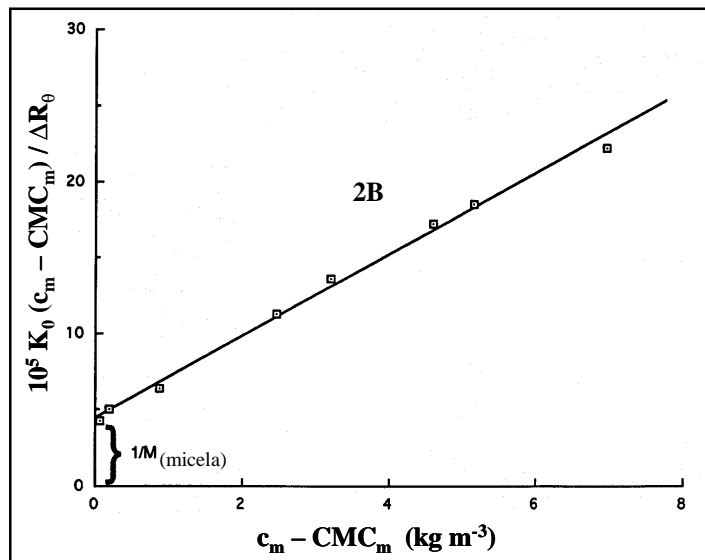


Figura 1.1.14 Gráfica de $K_0(c_m - CMC_m)/\Delta R_\theta$ en función de $c_m - CMC_m$ (ecuación 1.1.44) de los datos de la Figura 1.1.13, la pendiente de la línea da correspondiente al segundo coeficiente virial, y la ordenada al origen al peso molecular de la micela, el cual puede utilizarse para determinar el número de agregación de la micela (adaptación de la Figura 4.8 de la referencia 10).

1.1.5.3. *Micelas Iónicas*

Los tensoactivos iónicos han sido muy estudiados y también son más tratables mediante el análisis cuantitativo de los efectos de los grupos polares. Conforme la micela se forma, se genera una doble capa eléctrica y la energía libre de ésta puede determinarse mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann [10]

La asociación de los tensoactivos iónicos para formar micelas genera una superficie altamente cargada, y las interacciones electrostáticas producen una contribución positiva grande a la energía libre de formación de micelas. Por lo que, cambios en los factores que afecten la energía libre electrostática, también afectan el proceso de formación de las micelas.

Se pueden resumir algunas observaciones experimentales importantes que son atribuidas, total o parcialmente, a efectos electrostáticos simples:

- ✓ En las series homólogas de tensoactivos iónicos, la CMC disminuye conforme mayor sea el número de átomos de carbonos en la cadena alquilo. Sin embargo, la disminución es mucho más pronunciada para los tensoactivos no iónicos que para los iónicos.
- ✓ La adición de electrolitos provoca la disminución de la CMC y el aumento del número de agregación.
- ✓ El incremento progresivo de la concentración del tensoactivo, en valores mucho mayores que la CMC, resulta en el crecimiento del agregado y conduce esencialmente a la transformación de una microestructura en otra y a la formación de cristales líquidos.
- ✓ Cambios en el grupo polar iónico del tensoactivo pueden conducir a cambios sustanciales en la CMC.
- ✓ Cambios entre diferentes contraiones, normalmente de la misma valencia, producen solamente un efecto pequeño, pero al incrementarse la valencia del contraion hay una disminución sustancial de la CMC. Para contraiones de una naturaleza química más compleja, la CMC y el número de agregación pueden cambiar sustancialmente en cualquier dirección.

Estas tendencias pueden modelarse cuantitativamente al utilizar varias aproximaciones derivadas de la ecuación Poisson-Boltzmann. Es posible considerar tres enfoques para la obtención de valores de la energía libre del grupo polar: A) aproximar la superficie micelar a un plano, B) utilizar la forma linealizada para encontrar una relación exacta de la ecuación de Poisson-Boltzmann y C) utilizar una solución analítica aproximada en una geometría esférica de la ecuación de Poisson-Boltzmann ([10], p. 162-165).

1.1.5.4. *La Micelización de Tensoactivos No iónicos*

Los tensoactivos con grupos polares zwitteriónicos, dipolares o no iónicos, tienen CMC's sustancialmente más bajas que los tensoactivos iónicos; por ejemplo, la CMC del SDS es 8×10^{-3} M mientras que la del $C_{12}E_8$ es 9.7×10^{-5} M. Esta diferencia refleja que existen menores repulsiones de los grupos polares. En series homólogas, el valor de la CMC disminuye un factor de 10 por cada dos grupos CH_2 adicionados a la cadena. La dependencia de la temperatura sobre el número de agregación tiene que ver con la naturaleza del grupo polar. La adición de electrolitos al solvente influye solo marginalmente en la micelización.

Estudios de dispersión de luz muestran que el segundo coeficiente virial es comúnmente pequeño en magnitud y puede ser tanto positivo como negativo. Un B_2 negativo implica una interacción intermicelar atractiva, la cual puede ser algunas veces suficientemente fuerte para causar una separación de fases líquido/líquido.

Algunas de las diferencias entre los tensoactivos no iónicos y los iónicos pueden entenderse si se estudian los grupos polares de los tensoactivos no iónicos típicos como cadenas de poli(óxido) de etileno, azúcares, u óxidos de aminas. Estos grupos interaccionan con el agua mediante enlaces de hidrógeno o dipolo-dipolo, que disminuyen en magnitud con el aumento de la temperatura. En términos del modelo de la solución regular, el agua llega a ser un solvente menos efectivo para los grupos polares a temperaturas altas, los grupos polares se repelen menos, y el agregado se forma más fácilmente. En los agregados iónicos, el aumento de la temperatura resulta en una doble capa que llega a ser más difusa, a su vez, esto conduce a un aumento en la repulsión del grupo polar y una disminución en el tamaño del agregado.

Cuando se calientan las soluciones acuosas de tensoactivos no iónicos del tipo alquilo poli(óxido de etileno) o de los copolímeros en tribloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) hay una temperatura en la cual se hacen turbias, a este punto del sistema se le denomina "punto de nebulosidad". En esta temperatura el sistema se separa en dos fases (Figura 1.1.15). Una de estas fases contiene una concentración muy baja de tensoactivo, aproximadamente igual a la CMC; mientras que la otra es una fase rica en el tensoactivo. En general, el punto de nebulosidad varía ligeramente con la concentración del tensoactivo y no es una temperatura única como en el caso de la temperatura de Krafft; incluso el sistema puede presentar a una cierta concentración un punto crítico, que en general, en estos sistemas corresponde a la temperatura inferior crítica de disolución (en inglés: LCST, lower critical solution temperature).

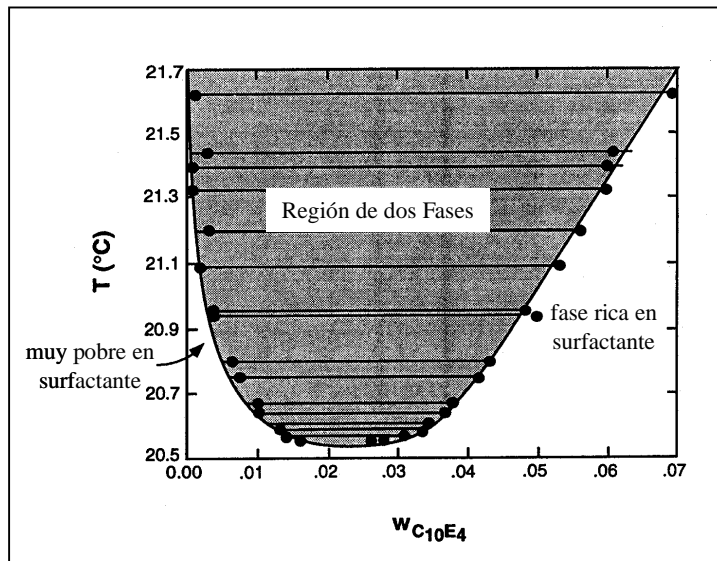


Figura 1.1.15 Curva de los puntos de nebulosidad. Efecto de la temperatura en el comportamiento de la fase acuosa de un tensoactivo no iónico, $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_4OH$. Con el aumento de la temperatura las soluciones micelares no iónicas presentan una separación de fases, una de ellas rica en tensoactivo y la otra muy pobre en tensoactivo (adaptación de la Figura 4.14 de la referencia 10).

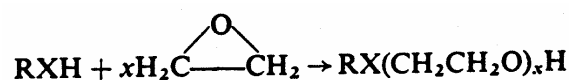
La adición de NaCl en un sistema que contiene micelas no iónicas provoca una disminución en la temperatura del punto de nebulosidad. Este efecto resulta principalmente por la disminución de la actividad del agua en el volumen, lo que hace al solvente menos capaz de hidratar el grupo polar. Expresado de otra manera, la solución del electrolito provoca que el solvente sea menos efectivo para solvatar los grupos polares respecto al agua pura.

Si los iones del electrolito en solución interaccionasen con el grupo polar, entonces provocarían un aumento en la temperatura del punto de nebulosidad.

1.1.6. Tensoactivos No Iónicos de Poli(Óxido de Etileno)

1.1.6.1. Introducción

Los tensoactivos no iónicos de poli(óxido de etileno), POE, se obtienen mediante la adición de óxido de etileno (OE) a un compuesto hidrofóbico que contiene un átomo de hidrógeno activo [23]. La reacción global se puede expresar como,



En esta ecuación química R y X representan el grupo hidrofóbico y el enlace conectado al hidrógeno activo, respectivamente. El número de moles x de OE, que reaccionan con 1 mol de la sustancia hidrofóbica, no necesariamente es un número entero sino que es el número promedio del grado de polimerización del óxido de etileno en el producto. En la ausencia de reacciones colaterales, un cierto número de especies están presentes y todas son miembros de la familia de compuestos $RX(CH_2CH_2O)_nH$, en donde n tiene valores enteros, esto significa que hay una distribución de especies en la mezcla de reacción. Un tensoactivo no iónico de POE se describe mediante R, X, x , y la distribución de especies presente.

1.1.6.2. Estructura y Reactividad del Óxido de Etileno

La gran reactividad del éter cíclico de tres miembros, óxido de etileno, puede atribuirse a su naturaleza altamente rígida. Bajo condiciones ácidas, básicas e incluso neutras, el epóxido puede romperse fácilmente en el enlace carbono-hidrógeno [23]. La estructura del OE ha sido investigada extensamente [24] y aunque se conoce mucho acerca de las propiedades químicas y físicas de la molécula, la naturaleza del enlace no ha sido establecida completamente.

La naturaleza rígida del anillo del OE es evidente a partir de las longitudes y ángulos de los enlaces que se muestran en la Figura 1.1.16. El ángulo del enlace C-O-C es aproximadamente 30° menor que el ángulo esperado para un enlace puro tipo p del oxígeno y aproximadamente 50° menor que el ángulo C-O-C determinado experimentalmente para el dimetiléter. La longitud del enlace C-C tiene un valor intermedio entre un enlace simple normal (1.55 \AA) y un enlace doble normal (1.35 \AA). Cada uno de los grupos CH_2 yace en un plano perpendicular al plano del anillo.

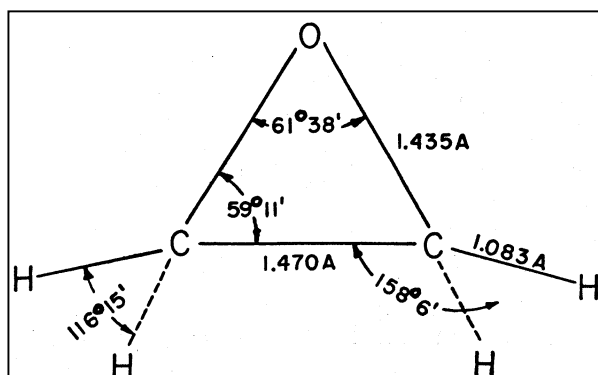


Figura 1.1.16 Longitudes y ángulos de los enlaces del óxido de etileno (adaptación de la Figura 2.1 de la referencia 23).

La distribución electrónica más razonable del OE se basa en la del ciclopropano [25] (Figura 1.1.17). Las flechas indican las direcciones de los orbitales hidridizados de enlace que se pueden considerar intermedios entre sp^2 y sp^3 . Las regiones de más alta densidad de enlace se encuentran fuera de las líneas que unen el núcleo atómico. Esta estructura proporciona una alta superposición de los orbitales de los átomos vecinos, sin la gran tensión angular que debería ser necesaria para formar orbitales con ángulos cercanos a 60° para cada átomo.

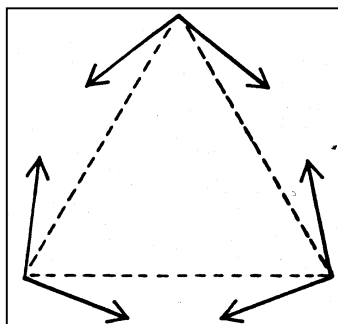
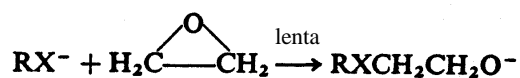


Figura 1.1.17 Estructura de enlaces en tensión del ciclopropano (adaptación de la Figura 2.2 de la referencia 23).

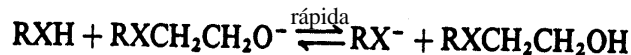
1.1.6.3. Síntesis de Tensoactivos No Iónicos de Poli(Óxido de Etileno)

El tipo de síntesis más importante en la síntesis de los tensoactivos no iónicos es la apertura del anillo del óxido de etileno catalizada en medio básico. La reacción global puede dividirse en dos etapas: la adición de OE al sustrato hidrofóbico, para dar el mono aducto, seguida de una adición subsecuente del OE en la reacción de polimerización (polioxietilación) [23].

Las reacciones de apertura del anillo del OE están clasificadas en su forma más general como sustituciones nucleofílicas (S_N). En condiciones básicas la rapidez determinante, o la etapa lenta, involucra el ataque del anión (nucleófilo) en un átomo de carbono del anillo:

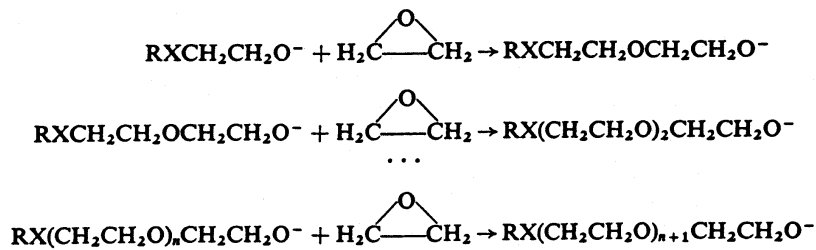


Puesto que la rapidez es dependiente de $[RX^-][C_2H_4O]$, esta es una sustitución nucleofílica de segundo orden, y es designada S_N2 . El anión de óxido de etileno puede entonces sufrir una reacción rápida de intercambio de protón con una molécula adicional RXH:

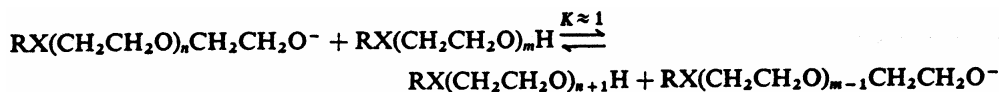


O bien puede reaccionar con el OE para iniciar la polimerización.

La porción hidrofílica del tensoactivo no iónico de POE está formada por la polimerización del óxido de etileno. La polimerización consta de una serie de reacciones consecutivas S_N2 de apertura del anillo en las cuales el anión poli(óxido de etileno) actúa como el nucleófilo:



Con pocas excepciones, cada adición de OE ocurre mediante una etapa idéntica cinéticamente, debido a la semejanza de la estructura de los aniones de POE. El intercambio rápido del protón puede entonces tomar lugar con un alcohol del poli(óxido de etileno) o con la especie RXH (si es que aún está presente). La acidez de los alcoholes del poli(óxido de etileno) es casi idéntica e independiente de la longitud de la cadena. Consecuentemente, el intercambio del protón del tipo:



no tendrá efecto en la rapidez de la polimerización.

Estas reacciones no terminan, sino que la polimerización continúa hasta que todo el OE ha reaccionado, o hasta que la base es destruida por algún otro reactivo.

Las independencia de la reactividad y acidez respecto de la longitud de la cadena es más válida conforme se incrementa el grado de polimerización. La concordancia entre la distribución de pesos moleculares predicha teóricamente y la distribución experimental proporciona una evidencia adicional para la validez de estas generalizaciones

1.1.6.4. Distribución de las Longitudes de Cadena del Óxido de Etileno

Dos tipos de enfoques se han utilizado para obtener la distribución de longitudes de cadena del OE en el producto de reacción. Uno consiste en considerar la probabilidad de adición del OE por

etapas y, a partir de las probabilidades relativas, se deriva la expresión matemática de la distribución. El otro método consiste en obtener la velocidad de cada etapa de adición a partir de la ecuación química de la etapa, la cual a su vez se deriva del conocimiento de un mecanismo de reacción; de estas expresiones de velocidad se deriva la ecuación de distribución. Cualquiera de los dos enfoques mencionados conduce al mismo resultado.

Cuatro ecuaciones generales de distribución de longitudes de cadena de OE han sido obtenidas:

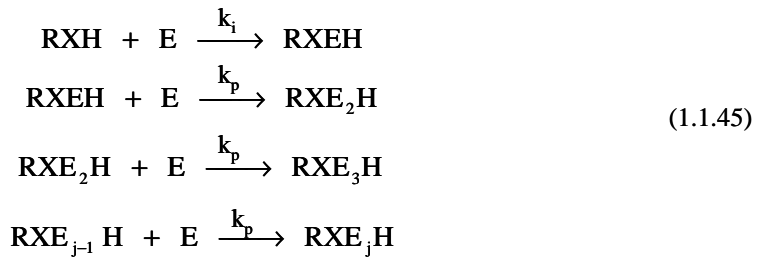
- ✓ La consideración de que todas las etapas de reacción son cinéticamente idénticas conduce a la ecuación de distribución más simple, ecuaciones (1.1.61, 1.1.62), y que corresponde a una distribución de Poisson [26].
- ✓ Si la primera etapa difiere de las etapas sucesivas, y si éstas son cinéticamente equivalentes, se obtiene una expresión más complicada que la distribución de Poisson [27,28]. La derivación de este caso importante conduce a la ecuación de distribución de Weibull y Nycander (1.1.58) [29]
- ✓ Si las primeras etapas de adición se consideran diferentes entre ellas mismas y de las etapas equivalentes posteriores, una mayor complejidad es introducida en la ecuación de distribución.
- ✓ En la situación más general, se considera que ninguna de las etapas es idéntica y esto conduce a la expresión más complicada, la ecuación de distribución de Natta (1.1.63) [30].

En la derivación de las ecuaciones de distribución se considera que todas las moléculas iniciales del polímero continúan creciendo durante la reacción. Gold [27,28] derivó la ecuación de distribución para una serie de reacciones consecutivas en la cual la constante de velocidad de la primera etapa difiere de constante de las reacciones siguientes. La derivación descrita a continuación ilustra este procedimiento en donde se utilizarán los siguientes símbolos:

RXH	la molécula iniciadora
E	óxido de etileno cuando aparece solo; una unidad de óxido de etileno en un polímero
[]	indica la concentración instantánea de las especies dentro del paréntesis rectangular; con subíndice cero para la concentración inicial
k_i	constante de velocidad de segundo orden de la reacción inicial
k_p	la constante de velocidad de segundo orden de las etapas de propagación posteriores
n	número de unidades de óxido de etileno en una molécula de polímero

t tiempo a partir del inicio de reacción
 $r = k_p/k_i$ relación de la constante de velocidad de propagación respecto de la constante de velocidad de iniciación
 $s = r - 1$ para $r \neq 1$
 $Z = \ln([RXH]_0/[RXH])$
 i, j números enteros
 Se considera que los cambios de volumen durante la reacción son poco significativos.

La serie de reacciones que conducen a la mezcla de polímeros es



Puesto que cada reactivo RXH conduce a una molécula de REX_nH , se tiene que:

$$[RXH]_0 - [RXH] = \sum_{n=1}^j [RXE_nH] \tag{1.1.46}$$

Cada reactivo de óxido de etileno está presente como una unidad de óxido de etileno, así que,

$$[E]_0 - [E] = \sum_{n=1}^j n [RXE_nH] \tag{1.1.47}$$

RXH solamente reacciona en la primera etapa, por lo que la velocidad es,

$$\frac{-d[RXH]}{dt} = k_i [RXH][E] \tag{1.1.48}$$

Debido a que una molécula de óxido de etileno es utilizada en cada etapa,

$$\frac{-d[E]}{dt} = k_i [RXH][E] + k_p [E] \sum_{n=1}^j [RXE_nH] \tag{1.1.49}$$

La ecuación cinética para RXEH, un producto de la primera etapa y un reactivo de la segunda etapa, es la siguiente,

$$\frac{-d[RXEH]}{dt} = k_p [RXEH][E] - k_i [RXH][E] \tag{1.1.50}$$

Para el siguiente miembro, $n = 2$, la ecuación es,

$$\frac{-d[RXE_2H]}{dt} = k_p [E] ([RXE_2H] - [RXEH]) \tag{1.1.51}$$

y en general,

$$\frac{-d[\text{RXE}_j\text{H}]}{dt} = k_p [\text{E}][\text{RXE}_j\text{H}] - [\text{RXE}_{j-1}\text{H}] \quad \text{para } j > 1 \quad (1.1.52)$$

A partir de (1.1.48) y (1.1.49) la relación entre la utilización de la molécula activa de hidrógeno y el óxido de etileno es

$$\frac{d[\text{E}]}{d[\text{RXH}]} = 1 + r \left\{ \frac{\left(\sum_{n=1}^j [\text{RXE}_n\text{H}] \right)}{[\text{RXH}]} \right\} \quad (1.1.53)$$

Al utilizar la ecuación (1.1.46) para la suma, se obtiene:

$$\frac{d[\text{E}]}{d[\text{RXH}]} = 1 - r + r \left(\frac{[\text{RXH}]_0}{[\text{RXH}]} \right) \quad (1.1.54)$$

Esta expresión puede integrarse para obtener

$$[\text{E}] - [\text{E}]_0 = (1 - r)([\text{RXH}] - [\text{RXH}]_0) + r[\text{RXH}]_0 \ln \left(\frac{[\text{RXH}]}{[\text{RXH}]_0} \right) \quad (1.1.55)$$

A partir de las ecuaciones (1.1.48) y (1.1.50) se obtiene:

$$\frac{d[\text{RXEH}]}{d[\text{RXH}]} = \frac{(r[\text{RXEH}] - [\text{RXH}])}{[\text{RXH}]} \quad (1.1.56)$$

Esta ecuación puede ser integrada al realizar el cambio de variable: $[\text{RXEH}] = V[\text{RXH}]$. La solución es,

$$[\text{RXEH}] = \frac{[\text{RXH}]}{r-1} \left\{ 1 - \left(\frac{[\text{RXH}]}{[\text{RXH}]_0} \right)^{r-1} \right\} \quad (\text{para } r \neq 1) \quad (1.1.57)$$

Por cambios apropiados en la variable, Gold [27,28] deriva expresiones para $[\text{RXE}_2\text{H}]$ a partir de (1.1.48) y (1.1.51), para $[\text{RXE}_3\text{H}]$ etcétera, y de esta manera se obtiene por inducción la ecuación general:

$$[\text{RXE}_n\text{H}] = -[\text{RXH}]^r \frac{r^{n-1}}{s[\text{RXH}]_0^s} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{s^{n-1-i}} \frac{z^i}{i!} + \frac{r^{n-1}}{s^n} [\text{RXH}] \quad (1.1.58)$$

Esta ecuación es referida con frecuencia como la ecuación de distribución Weibull y Nycander [29].

En el caso especial donde k_p y k_i son iguales, esto es: $r = 1$, la ecuación (1.1.56) correspondería a:

$$\frac{-d[\text{RXEH}]}{d[\text{RXH}]} = \frac{([\text{RXEH}] - [\text{RXH}])}{[\text{RXH}]} \quad (1.1.59)$$

Realizando, como antes, el cambio de variable: $[\text{RXEH}] = V[\text{RXH}]$, se encuentra la solución:

$$[\text{RXEH}] = [\text{RXH}] \ln \left(\frac{[\text{RXH}]_0}{[\text{RXH}]} \right) \quad (1.1.60)$$

Las ecuaciones para $[\text{RXE}_2\text{H}]$, $[\text{RXE}_3\text{H}]$, etcétera, al hacer el cambio de variable $[\text{RXE}_n\text{H}] = V[\text{RXH}]$ y la ecuación general, obtenida por inducción como antes, es:

$$[\text{RXE}_n\text{H}] = \frac{[\text{RXH}]}{n!} \left(\ln \frac{[\text{RXH}]_0}{[\text{RXH}]} \right)^n \quad (1.1.61)$$

ésta puede ser transformada en la forma familiar de la distribución de Poisson, al hacer $[\text{RXH}]/[\text{RXH}]_0 = e^{-u}$. La ecuación (1.1.61) correspondería a

$$[\text{RXE}_n\text{H}] = [\text{RXH}]_0 e^{-u} \left(\frac{u^n}{n!} \right) \quad (1.1.62)$$

Nótese la evaluación fácil de u , por medio de la ecuación (1.1.55) a partir de las cantidades de RXH y de óxido de etileno consumido. Sustituciones similares pueden hacerse para transformar (1.1.58) a una forma más simple.

En el caso más general las constantes de velocidad difieren para cada etapa de reacción (conjunto de ecuaciones 1.1.45). Esto conduce a series más complejas de expresiones de velocidad similares a las de las series (1.1.48) a (1.1.52). La ecuación de distribución final es,

$$[\text{RXE}_n\text{H}] = [\text{RXH}]_0 (-1)^n \prod_{j=1}^{n-1} r_j \sum_{j=0}^n \left[\prod_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^n (r_j - r_i) \right]^{-1} \left(\frac{[\text{RXH}]}{[\text{RXH}]_0} \right)^{r_j} \quad (1.1.63)$$

Conocida como la ecuación de distribución de Natta [30].

La distribución determinada experimentalmente de las cadenas de óxido de etileno en los tensoactivos no iónicos producidos comercialmente, puede compararse con la ecuaciones de distribución previamente establecidas. En esta comparación se debe hacer una selección de la ecuaciones de Poisson, Weibull-Nycander y Natta.

Sólo un parámetro, la relación molar de óxido de etileno al compuesto del hidrógeno activo, define la distribución de Poisson simple. Para la distribución de Weibull-Nycander se requiere, además, otro parámetro, el valor de r . Normalmente, r se considera un parámetro ajustable para

obtener el mejor ajuste de la distribución determinada experimentalmente. De manera análoga, valores para todos los r_i son seleccionados en la ecuación de distribución de Natta.

1.1.7. Copolímeros en Tribloque POE-POP-POE.

1.1.7.1. Introducción

Los copolímeros surgen como una forma alternativa de combinar propiedades de diferentes macromoléculas al construir una macromolécula que contiene monómeros diferentes. Dependiendo del procedimiento de polimerización, estos copolímeros pueden presentar una diversidad de arquitecturas moleculares, como, por ejemplo, las representadas en la Figura 1.1.18 [31].

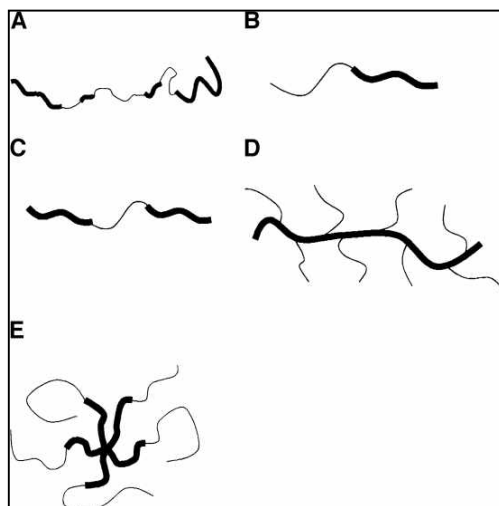


Figura 1.1.18 Representación de las distintas arquitecturas de los copolímeros en bloque según el procedimiento de polimerización. A) Copolímero al Azar, B) En Dibloque, C) En Tribloque, D) Segmentado (o multibloque) y E) Copolímero en Estrella (adaptación de la Figura 1 de la referencia 31)

Los copolímeros en bloque son macromoléculas lineales (o radiales) que consisten de diferentes bloques (a menudo incompatibles). Los dos (o más) bloques, distintos e incompatibles, proporcionan propiedades únicas al estado sólido y a las soluciones de estos copolímeros, que a su vez conducen a varias aplicaciones. La separación de micro-fases de los copolímeros en bloque en el estado sólido da origen a la formación de diferentes tipos de micro-dominios (esféricos, cilíndricos, lamelares, etc.).

Además, estos copolímeros en bloque muestran, en los solventes apropiados, características tensoactivas y de micelización [32].

Las micelas de los bloques copoliméricos son agregados que tienen propiedades parecidas a las micelas formadas por los tensoactivos de bajo peso molecular; ellas son la consecuencia de una tendencia de auto-ensamblado que muestran los copolímeros en bloque cuando se disuelven en un solvente selectivo, el cual es un buen solvente para uno de los bloques, pero un mal solvente para el otro. La selectividad del solvente, y por tanto, el autoensamblado de los copolímeros, se ha observado para una serie de copolímeros en bloque disueltos en agua, en solventes orgánicos polares y no polares, y más recientemente, en fluidos supercríticos. Por esta generalidad, y la posibilidad de modular las propiedades del agregado al variar ya sea el tipo de monómero o, el tamaño y la proporción de los bloques constituyentes, estos agregados son capaces de proporcionar una variedad más amplia de aplicaciones que las observadas en los tensoactivos convencionales [31,32].

En esta sección se revisan las propiedades de los copolímeros en bloque en solución acuosa, haciendo énfasis especial en los copolímeros en tribloque: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), POE-POP-POE.

1.1.7.2. Copolímeros en Bloque

Un copolímero en bloque es un arreglo lineal (o radial) en donde dos bloques, frecuentemente incompatibles, obtenidos de monómeros diferentes, se encuentran unidos entre sí por medio de enlaces covalentes. Es posible preparar polímeros en: dibloque (A-B), en tribloque (A-B-A y B-A-B) y en multibloque (o segmentados) [32,33], como se muestra en la Figura 1.1.19

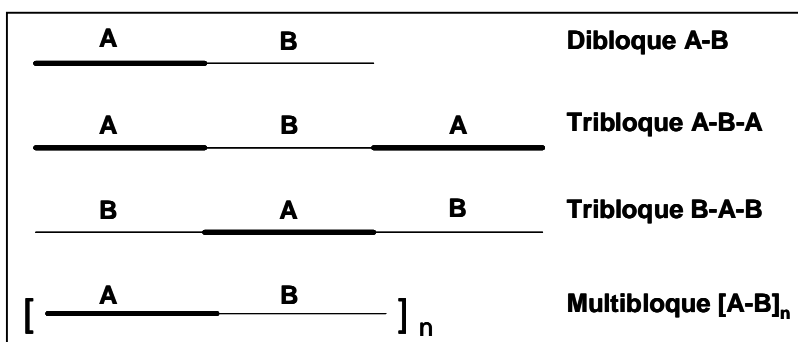


Figura 1.1.19 Representación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros en bloque lineales (adaptación de la Figura 1 de la referencia 32)

Dos esquemas generales, utilizados en la síntesis de los copolímeros en bloque, involucran la polimerización por etapas o en cadena [32,33]. En la polimerización por etapas se hacen reaccionar dos polímeros con grupos funcionales terminales. En la polimerización en cadena, se considera una polimerización secuencial, que involucra la iniciación de otros monómeros en el sitio activo de una cadena macromolecular de un monómero.

Los copolímeros en bloque, además de la formación de microdominios en el estado sólido, poseen características estructurales únicas que se parecen a las de los agentes tensoactivos no iónicos convencionales, esto es, en solución tienden a adsorberse entre las fases y autoensamblarse para formar micelas (agregados).

1.1.7.3. Micelización de los Copolímeros en Bloque en Solventes Selectivos

Los bloques copoliméricos consisten frecuentemente de bloques de carácter polar y de carácter no polar, en tales casos, exhiben en solución propiedades tensoactivas y de formación de micelas. El proceso de micelización ocurre en solventes selectivos, es decir, un solvente que disuelve con mayor intensidad uno de los bloques, pero es precipitante para el otro, en forma análoga a la de los tensoactivos convencionales.

Cualquier macromolécula en solución adquiere una conformación que es el resultado del balance de la fuerzas de interacción entre los segmentos del polímero y las interacciones de éstos con las moléculas del solvente. Este balance genéricamente es conocido como “calidad del solvente” y ha sido evaluado por una variedad de parámetros, de los cuales los más utilizados son el parámetro de solubilidad de Hildebrand [34] y el parámetro de Flory (χ) [26]. Además, el tamaño de la macromolécula juega un papel importante en la definición de su conformación en solución debido a una contribución entrópica configuracional.

Para los copolímeros en bloque este balance se hace más complejo en la medida en que hay que incluir las contribuciones de las interacciones de los bloques constructores. La situación más peculiar podría ser cuando estas interacciones involucran un solvente que es bueno para uno de los bloques y pobre para los otros. Esta situación representa lo que se conoce como un “solvente selectivo”, siendo selectivo al bloque cuya solvatación es más intensa. En consecuencia, esta situación conduce a un comportamiento anfifílico y, por tanto, a una tendencia del copolímero a autoensamblarse, similar al de los tensoactivos convencionales en solución. Y no solamente esto, sino que estos copolímeros pueden actuar como agentes tensoactivos muy efectivos, siendo utilizados en muchas aplicaciones por su actividad interfacial. La agregación produce estructuras del mismo tipo que las observadas en

las soluciones de los tensoactivos convencionales, genéricamente llamadas micelas (que incluyen una variedad de formas) y mesofases, que involucran diferentes arreglos y geometrías, como las que se presentan en la Figura 1.1.20.

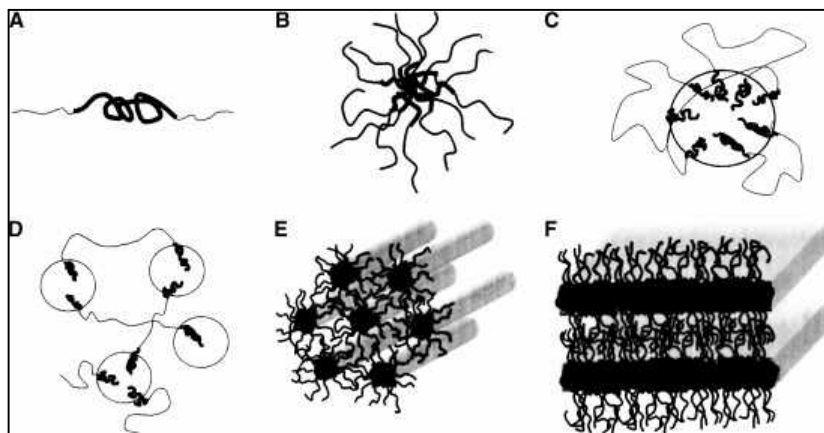


Figura 1.1.20 Representación esquemática de los diferentes estructuras de los agregados que forman los copolímeros en bloque en solución. A) Unímeros, B) Micela esférica en un solvente selectivo para los bloques terminales, C) Micela esférica en un solvente selectivo para el bloque central, D) Formación de una red en un solvente selectivo para el bloque central, E) Arreglo hexagonal de micelas cilíndricas y F) Estructura Lamelar (adaptación de la Figura 2 de la referencia 31).

Sin embargo, existen algunas diferencias de términos, en cuanto a la nomenclatura de los procesos de asociación que involucran a estas macromoléculas, respecto a los procesos similares con los tensoactivos convencionales. La primera diferencia, involucra el estado inicial, en donde no ocurre la asociación, el cual, para los tensoactivos de bajo peso molecular es asociado al término “monómeros”. Con los bloques copoliméricos este término podría causar confusión con las unidades que forman a la macromolécula. Así que las unidades del copolímero en bloque en el estado no agregado se denominan “unímeros”. Algunas veces, especialmente en los copolímeros con bloques insolubles grandes, se forman sitios lipofóbicos debido al enrollamiento compacto de estas unidades, incluso en el estado no agregado, generando la expresión “micelas unimoleculares”. Otra diferencia está relacionada con las implicaciones de la palabra “micela” (o “micelas multimoleculares”). En las soluciones de tensoactivos convencionales, las micelas son agregados estables en un intervalo considerable de condiciones (concentración, temperatura, presencia de aditivos, etc.), en cuanto a que se produce un agregado de tamaño, forma y número de agregación constantes. En las soluciones de los copolímeros en bloque, cuyo proceso de agregación puede ser significativamente más complejo, sólo unas cuantas investigaciones podrían ser lo suficientemente detalladas como para valorar la aplicabilidad del término “micela”. La alternativa sería utilizar la palabra “agregado”, la cual

describiría una entidad ensamblada en continuo cambio.. Por lo tanto, las palabras “micela” y “agregado” son utilizadas comúnmente de manera intercambiable, sin la implicación de diferenciar entre una entidad constante o cambiante.

Diferentes copolímeros en bloque, de características moleculares variadas, han sido examinados en su micelización en una variedad de solventes (solventes puros y mezclas de solventes) y por un número grande de técnicas experimentales [35,36].

El auto-ensamblado de las cadenas de los bloques copoliméricos puede iniciarse, normalmente, por un incremento de la concentración: las micelas se forman a una concentración micelar crítica (CMC) y una temperatura fija; o por un incremento de la temperatura: las micelas se forman a una temperatura micelar crítica (TMC) y una concentración fija. Tanto la CMC como la TMC son los parámetros fundamentales que caracterizan el comportamiento micelar en solución de los copolímeros en bloque. A menudo la CMC de los copolímeros en bloque es mucho menor que la de los tensoactivos convencionales.

Las micelas copoliméricas se forman a través de un proceso de asociación cerrado y están formadas por un núcleo abultado del bloque insoluble rodeado por unas franjas flexibles (corteza) de los bloques solubles (Figura 1.1.21). Frecuentemente tienen forma esférica y baja polidispersidad, especialmente, cerca de la CMC y la TMC. La forma y estructura de las micelas, observadas en los estudios mencionados, dependen principalmente del tipo del copolímero (di-, tri-, multibloque), la naturaleza de los bloques, la selectividad de los solventes y la temperatura.

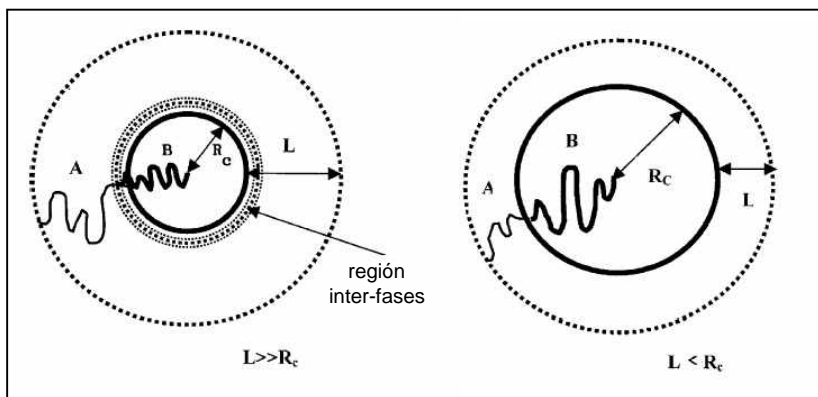


Figura 1.1.21 Representación esquemática de las micelas de copolímeros en dibloque AB en un solvente selectivo del bloque A. R_c radio del núcleo, L grosor de la corteza (corona) (adaptación de la Figura 2 de la referencia 33).

Las micelas de los bloques copoliméricos están caracterizadas por su: CMC, TMC, número de agregación, tamaño del núcleo/corteza y forma. Las transiciones de esferas a rodillos inducidas por la temperatura también han sido observadas en los copolímeros en bloque [37]. En algunos casos también han sido observadas micelas tipo gusano [38].

1.1.7.4. Comportamiento de los Copolímeros POE-POP-POE en Agua

El agua es única en términos de sus propiedades como solvente, las cuales se originan de una energía cohesiva singular debida a una red de puentes de hidrógeno más fuerte que la de los otros solventes polares. La tensoactividad y la tendencia al autoensamblado se presentarán cuando una molécula disuelta presente una parte apolar unida a una polar (grupos iónicos y no iónicos), debido a su interacción dual con el agua. Por mucho, el grupo polar más comúnmente encontrado en las micelas acuosas de los copolímeros en bloque es el poli(óxido de etileno), POE, unido a una variedad de grupos apolares. El grupo apolar más simple es una cadena larga de hidrocarburo, como es el caso de los tensoactivos no iónicos convencionales (sección 1.1.6).

El poli(óxido de etileno), POE, es altamente soluble en agua y su fuerte hidratación se debe a un acomodo altamente favorable del monómero óxido de etileno (OE) en la estructura del agua [39]. Una característica importante, de su comportamiento en solución, es que la hidratación del OE depende fuertemente de la temperatura, presentando una temperatura crítica inferior de disolución (LCST, lower critical solution temperature). La temperatura θ de Flory para el POE en agua es cercana a 100 °C y se han encontrado puntos de nebulosidad en solución por encima de esta temperatura [40]. Dos propuestas no exclusivas han sido presentadas para explicar el comportamiento de la temperatura crítica inferior de disolución del sistema PEO/agua: el primero, adjudica la disminución de solubilidad del POE a una hidratación menor debida a la disminución de los enlaces de hidrógeno, y el segundo, a la adquisición de configuraciones menos polares del POE, que son más significativas estadísticamente y crecen en número a temperaturas altas. La consecuencia importante es que la solubilidad acuosa del POE y, por tanto, de sus copolímeros en bloque, puede modularse por variaciones de temperatura, proporcionando una forma alternativa (además de los cambios de concentración) de variar el proceso de agregación. En general, la agregación de estos copolímeros está favorecida tanto por el incremento de temperatura como por el de concentración. Además, la formación de agregados de orden superior, cristales líquidos, sigue la misma tendencia, conduciendo, eventualmente, a una separación de fases del polímero (“punto de nebulosidad”).

De los diversos copolímeros en bloque que contienen POE, los utilizados más comúnmente son los que pertenecen a la familia de copolímeros en tribloque: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), POE-POP-POE; con una estructura como la que se muestra en la Figura 1.1.22, en donde los grupos del poli(óxido) de etileno forman los bloques terminales y el poli(óxido) de propileno constituye el bloque central.

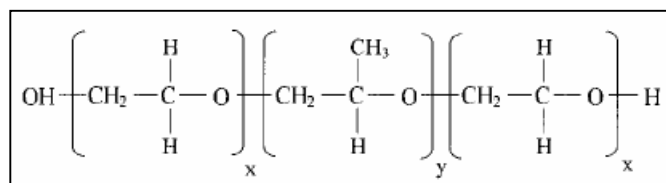


Figura 1.1.22 Representación esquemática de los copolímeros en tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno): $(OE)_x-(OP)_y-(OE)_x$.

Estos copolímeros son biocompatibles y de bajo costo, que pueden mostrar un comportamiento variado en solución dependiendo de la proporción OE/OP y de la masa molecular del polímero. Puesto que el óxido de propileno es soluble sólo ligeramente en agua a temperatura ambiente, la relación OE/OP controla la solubilidad del polímero (o el valor de su balance hidrófilo-lipófilo, HLB). En la industria, tienen aplicaciones que van desde agentes antiespumantes o emulsificantes a dispersantes y detergentes, por citar sólo algunas. Normalmente se les conoce por sus nombres comerciales, de los cuales los más comunes son: Poloxámeros, Pluronic (BASF) o Synperonic (ICI). Estos copolímeros se encuentran disponibles en pesos moleculares que van desde 1000 a 15000, y en proporciones en peso OE/OP entre 10 y 80 %. Su solubilidad acuosa y comportamiento de asociación, así como su acción en aplicaciones específicas dependen fuertemente de estos parámetros. Los diversos fabricantes utilizan diferentes códigos, los cuales normalmente indican el contenido de OE (el último dígito por 10 es igual al porcentaje en peso de OE) y el tamaño del grupo medio OP (proporcional al primero de los dígitos). Su preparación, sus propiedades en solución y sus aplicaciones han sido reseñadas recientemente en una serie de publicaciones y libros [41-45]. Algunos de los aspectos más relevantes de su comportamiento en solución se describen a continuación.

1.1.7.4.1. CMC y TMC

Como se mencionó previamente, la agregación de los copolímeros en bloque puede estar dirigida tanto por cambios en la concentración como en la temperatura. Con respecto a la primera etapa de agregación, de unímeros a micelas, los valores de CMC y TMC pueden obtenerse utilizando una variedad de técnicas, de la misma manera que en las investigaciones con tensoactivos convencionales. Un problema que surge de estas mediciones es que dan valores diferentes de la CMC, aún para muestras de la misma fuente [46,47]. Por algún tiempo se pensó que estas diferencias provenían de las impurezas presentes en estas muestras comerciales, las cuales pueden variar incluso de un lote a otro. Investigaciones teóricas y experimentales fueron realizadas sobre este tema como se describe en [48,49]. Se encontraron diferencias de al menos un orden de magnitud entre muestras de composición promedio similar, siendo atribuidas a las diferentes distribuciones del peso molecular, inherentes a la síntesis de estos copolímeros en bloque (sección 1.1.6.4) [48]. Hasta el momento no es totalmente claro si estas discrepancias surgen sólo por las diferencias en las longitudes de la cadena de la macromolécula, por la presencia de impurezas (por ejemplo, dibloques copoliméricos), o alternativamente, son inherentes a la complejidad del proceso de agregación.

Una característica única de estos copolímeros en bloque es la fuerte dependencia de la CMC con la temperatura (disminuciones de hasta 100 veces con un incremento en la temperatura de 20 a 40°C). Tal comportamiento responde al hecho de que la naturaleza hidrofóbica de POP depende de la temperatura. La CMC de los copolímeros muestra una disminución grande con el aumento de la longitud del bloque de POP. La influencia de la longitud del bloque de POE es menos pronunciada que la del bloque de POP. Para una proporción constante POP/POE, la CMC y la TMC disminuyen con el incremento del peso molecular del copolímero

Alguna generalización se ha intentado establecer para relacionar los valores de la CMC a las características de composición del polímero, más frecuentemente, a su contenido de OE y OP [50], como se expresa en la ecuación (1.1.64).

$$\ln(\text{CMC}/\text{mol L}^{-1}) = \frac{1}{RT} [-7.68 - 0.0016N_{\text{OE}} - 0.150N_{\text{OP}}] \quad (1.1.64)$$

En donde N_{OE} y N_{OP} son los números de los segmentos de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula del polímero.

Un enfoque similar fue publicado con respecto a los valores de TMC [51], obteniéndose la ecuación (1.1.65).

$$\text{TMC} = (\text{NOE} + \text{NOP})(\text{RLnX})^{-1} [1000\text{Mw}^{-1}(0.367\text{LogC} - 1.255) - 0.0045\text{LogC} - 0.0070] \quad (1.1.65)$$

En donde la TMC está expresada en Kelvin, R es la constante de los gases, X es la cantidad de polímero expresada en fracción mol, M_w es la masa molar promedio del polímero, y C, su concentración expresada en porcentaje en peso.

Aunque limitadas por la complejidad del fenómeno de agregación, las ecuaciones (1.1.64 y 1.1.65) pueden ser útiles para predecir el estado de agregación del polímero a cierta concentración y temperatura.

1.1.7.4.2. *Papel Dominante del bloque POP*

En forma diferente a los tensoactivos de bajo peso molecular, para los cuales un incremento de la cadena de OE podría conducir a un incremento de la CMC, debido al incremento de la solubilidad del tensoactivo, para los copolímeros POE-POP-POE, la contribución del OE parece ser muy pequeña e incluso casi nula. Esto puede ocurrir debido a un contra-balance entre una contribución del incremento de la solubilidad conforme se incrementa la cadena de OE, y una contribución opuesta debida a la entropía de configuración, ya que al ser más grande la cadena del polímero más difícil es de acomodarse en solución.

Un punto interesante que surge de las investigaciones del proceso de agregación de los copolímeros POE-POP-POE se refiere al papel dominante de las unidades hidrofóbicas de OP sobre el proceso de agregación. El efecto fue observado al medir las entalpías de micelización, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido de alta sensibilidad, en soluciones acuosas de los copolímeros en bloque al 0.5 % en peso [52], y que condujo a la siguiente relación:

$$\Delta_{mic} H / \text{kJ mol}^{-1} = 117.6 - 0.187N_{OE} + 3.25N_{OP} \quad (1.1.66)$$

En donde N_{OE} y N_{OP} son los números de unidades de OE y OP por molécula del polímero.

Este comportamiento fue interpretado en términos de la deshidratación de las unidades de OP (debido a que los datos de la separación de fases del POP puro se ajusta a la misma relación), la cual fue entonces identificada como la etapa clave en el proceso de agregación. Y aunque cambios estructurales significativos se observan a temperaturas altas, debido a la formación de agregados de orden superior o mesofases, y en última instancia, una separación de fases, manifestada por el llamado punto de nebulosidad, los cambios de entalpía de esos eventos son mucho menores que los de la micelización, como mostraron, Alexandridis y Holzwarth [53]. Una explicación para este hallazgo es que el paso más energético, la deshidratación de OP, fue consumado ya en la primera etapa de agregación. Después de esto, los otros cambios estructurales involucrarían solo cambios de empaquetamiento del copolímero y no una deshidratación extensiva del OP. Puesto que la agregación

del polímero está asociada a un incremento de entalpía (proceso endotérmico), ésta debe estar inducida por un aumento grande de la entropía, atribuido a la liberación de las moléculas de agua involucradas en la solvatación del polímero (principalmente el agua que se encuentra en las unidades de OP), que es un comportamiento general de la agregación en agua de los tensoactivos de bajo peso molecular. Por consiguiente, las otras transiciones de fase también están asociadas a un incremento de la entalpía, aunque más pequeño, y deben estar también inducidas por la entropía. Una investigación sistemática e interesante fue recientemente resumida por Booth y Atwood, en donde dieron cuenta del efecto de la arquitectura molecular de estos copolímeros sobre su comportamiento de agregación [48], evaluando las contribuciones de diferentes bloques en el cambio de la CMC causado por la adición de una unidad hidrofóbica, fueron capaces de comparar su hidrofobicidad relativa normalizada al óxido de propileno (OP). En términos de la composición del bloque, las unidades de OE tienen un efecto pequeño, como ya se había mencionado, por lo que la agregación está controlada totalmente por el bloque hidrofóbico.

1.1.7.4.3. Estructura de las Micelas

Generalmente, se ha aceptado que las micelas en las soluciones acuosas de POE-POP-POE tienen una forma esférica, con un núcleo denso formado principalmente por los bloques de POP rodeado de una capa densa de POE y una corona exterior de cadenas flexibles de PEO hidratadas [54]. Los aspectos estructurales de estos agregados han sido determinados bajo una variedad de condiciones utilizando, principalmente, técnicas de dispersión de rayos-X, de neutrones de luz. Estas técnicas han permitido la determinación de la geometría del agregado, su tamaño (radio hidrodinámico) y número de agregación. Algunas características reportadas para miembros representativos de esta familia están resumidas en [48]: en el intervalo de 40 a 50 °C (lejos de sus puntos de nebulosidad), estas micelas esféricas contienen entre 15-60 moléculas por agregado, con un radio hidrodinámico en el intervalo de 6-10 nm. También se ha demostrado que no sólo se forman micelas esféricas, sino que, dependiendo del peso molecular, composición, concentración, temperatura, contenido de sal, etc., se pueden formar micelas tipo rodillo [37,55].

1.1.7.4.4. Diagramas de Fases

Además de las micelas esféricas en solución, se sabe que otras fases, generalmente de cristales líquidos, pueden formarse por estos copolímeros en tribloque (POE-POP-POE), normalmente, a concentraciones y temperaturas altas.

En la Figura 1.1.23, se muestra un diagrama de fases típico obtenido para el Pluronic P104 (OE₁₈-OP₅₈-OE₁₈) [56]; en el cual se observan diferentes fases. Por debajo de 60°C, e incrementando la concentración del copolímero, la solución y las fases de cristal líquido aparecen en la siguiente secuencia:

Micelas esféricas → fase cúbica → fase hexagonal → fase lamelar

Además, existen regiones de dos fases (2Φ) entre las dos fases adyacentes de la secuencia anterior. Todas las fases de cristal líquido funden alrededor de 95°C, aunque la fase cúbica comienza a fundir desde los 60°C. A temperaturas mayores de 95°C, se observa una región de multifases en donde ocurre una separación de fases isotrópicas.

Recientemente, una serie sistemática de investigaciones estructurales de estas mesofases liotrópicas ha sido dirigida por Alexandridis y colaboradores [57], con un hallazgo interesante (y récord) de nueve estructuras diferentes en un diagrama de fases ternario [58].

7

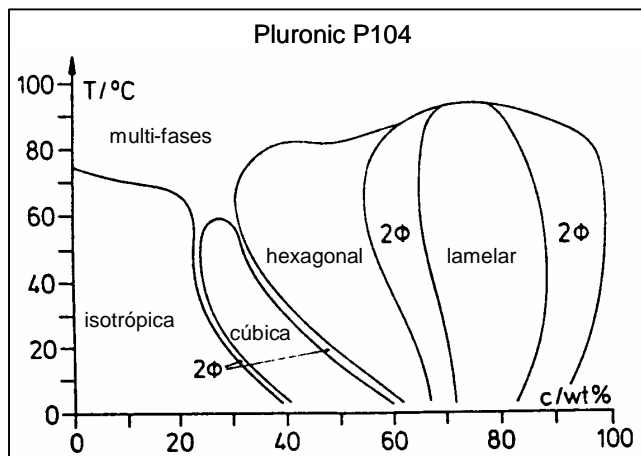


Figura 1.1.23 Diagrama de fases del sistema Pluronic P104/agua (adaptación de la Figura 2 de la referencia 56).

1.1.7.4.5. Influencia de Aditivos

El proceso de agregación de estos polímeros en agua es sensible a la presencia de varios aditivos, y una serie de investigaciones mostraron que la adición de electrolitos, como NaCl, podrían disminuir tanto los valores de la CMC como los de la TMC, mientras que los solventes orgánicos como alcoholes pequeños y compuestos como la urea, tienen el efecto contrario [59,60]. El mismo

comportamiento se ha observado también para los puntos de nebulosidad de estas soluciones acuosas de copolímeros en la presencia de estos aditivos [61]. Los efectos más sorprendentes fueron observados con la adición de tensoactivos iónicos (especialmente aniónicos). La adición de dodecilsulfato de sodio a las soluciones de copolímeros conduce a la disminución sucesiva de las señales asociadas a la formación de la micela, hasta su completa desaparición [62]. La misma investigación describe también la fusión de los geles copoliméricos en agua por la adición del SDS [62]. Estos dos hallazgos fueron relacionados y atribuidos a la interacción del SDS con las unidades hidrofóbicas de OP, conduciendo a una disminución en la tendencia del copolímero a autoensamblarse.

1.2. QUÍMICA DE LOS SILICATOS

1.2.1. Introducción

Los silicatos poliméricos son compuestos caracterizados por enlaces disiloxi (Si–O–Si) y forman armazones con estructuras moleculares complejas.

Los silicatos minerales son compuestos caracterizados por enlaces de tipo iónico-covalente $\text{Si}^{4+}\text{O}_4^{2-}$ (52.2% de carácter iónico, 47.8% covalente). A presiones ordinarias se forma el tetraedro básico de SiO_4^{4-} ; estos tetraedros pueden compartir desde uno de sus vértices hasta los cuatro para construir una serie de estructuras como son cadenas, hojas, y redes tridimensionales infinitas. Así, en esencia, se forman moléculas aniónicas gigantes, en las cuales el balance de carga se mantiene por los cationes que se acomodan entre las estructuras aniónicas. La diversidad de estructuras puede ampliarse todavía más al sustituir el silicio por otros átomos. En los sistemas naturales, la sustitución de Si por Al se encuentra en todas partes; una clase de alumino-tectosilicatos, los feldespatos, son los compuestos más comunes en la corteza terrestre. Otros alumino-tectosilicatos, las zeolitas, tienen gran importancia tecnológica como tamices moleculares, catalizadores, etc.; debido al tamaño molecular de sus cavidades interiores. Además, los grupos siloxano, sustancias híbridas de silicatos y compuestos orgánicos que tienen hidrógeno o grupos orgánicos laterales unidos al silicio, muestran cómo las estructuras basadas en silicatos pueden integrarse con estructuras basadas en carbono. Los silicatos solubles en agua, que son materias primas (o precursores) para la síntesis de materiales de silicato, consisten en mezclas de oligómeros, polímeros, coloides, y soles coloidales que pueden llegar a ser estables en presencia de un alto contenido de SiO_2 y un pH relativamente bajo.

Los materiales porosos nanoestructurados basados en silicatos (y silicatos parcialmente sustituidos por otros átomos) consisten de armazones enlazados de tetraedros aniónicos de oxígenos que rodean a un catión central pequeño (Si^{4+} , Al^{3+} , o un átomo que puede coordinarse tetraédricamente) unidos por puentes de oxígeno.

En contraste con los materiales nanoestructurados a base de carbono, los materiales a base de silicatos presentan las ventajas siguientes:

- Ø Los silicatos son estables en una atmósfera de oxígeno.

- ∅ Los armazones de silicato pueden ser mucho más tolerantes al calor respecto a los armazones orgánicos. Por ejemplo, los armazones de ciertas zeolitas naturales y otras artificiales son estables a temperaturas de varios cientos de grados centígrados.
- ∅ Los silicatos tienen un grado de flexibilidad en la estructura y la composición que es comparable con las estructuras basadas en carbono, particularmente cuando el silicio se sustituye con otros átomos coordinados tetraédricamente (Al, B, etc.).
- ∅ Estructuras tridimensionales de silicato polimerizado pueden formarse espontáneamente a temperatura ambiente, incluso fuera de las soluciones acuosas.
- ∅ Los armazones de silicato sustituidos pueden tener una carga eléctrica neta. La sustitución de Si por Al produce sitios de carga aniónica en aluminosilicatos. Tales armazones cargados tienen muchas aplicaciones potenciales en intercambio iónico, transporte y catálisis. Por ejemplo, las zeolitas.
- ∅ Los silicatos (y silicatos sustituidos) forman armazones cuyas cavidades y canales son de tamaño molecular y supramolecular (“tamices moleculares”).
- ∅ Los silicatos son sumamente abundantes constituyendo casi toda la corteza terrestre, ya que el oxígeno (60.4 % de átomos), el silicio (20.5%), y el aluminio (6.3%) son los elementos más abundantes. El carbono, en contraste, es menos abundante.

1.2.2. *El Tetraedro de Silicato*

A temperatura y presión estándar el oxígeno está tetracoordinado con el silicio para formar un tetraedro SiO_4 [63] (Figura 1.2.1). Puesto que los tetraedros SiO_4^{4-} pueden compartir uno o más vértices para formar una variedad enorme de estructuras poliméricas, se consideran como sales de varios “ácidos polisilícicos”, aunque el grado extremo de la polimerización limita este concepto. De hecho, la clasificación moderna se basa en el grado de polimerización de los tetraedros SiO_4 . La hibridación $3d$ favorece la polimerización extensa de los tetraedros del silicato.

La facilidad que tienen el silicio y el oxígeno de polimerizar para formar estructuras unidas por enlaces disiloxi, así como la fuerza y direccionalidad del enlace Si-O, debido en cierto modo a su carácter covalente, son características importantes para la síntesis de materiales nanoestructurados como los que se presentan en este trabajo de investigación. Los enlaces disiloxi dominan en aquellas macromoléculas que llevan silicio y, fundamentalmente, caracterizan a los silicatos y a los compuestos relacionados con ellos, tales como los siloxanos.

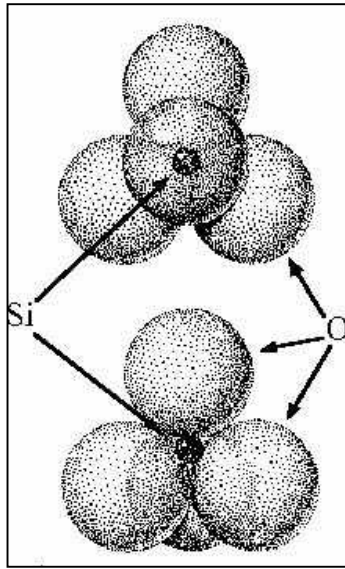


Figura 1.2.1 El tetraedro SiO_4 . En las estructuras poliméricas, los tetraedros adyacentes comparten un oxígeno en un vértice para formar un enlace disiloxi.

1.2.3. Estructuras de Armazón 3-D

1.2.3.1. Tectosilicatos

Al compartirse los cuatro vértices del tetraedro $\text{Si}^{4+}\text{O}_4^{2-}$ se producen una infinidad de armazones tetraédricos 3-D (“armazón T”), o sea un tectosilicato. Esta red 3-D tiene estequiometría SiO_2 , debido a que cada oxígeno está compartido con otro silicio, por lo que la estequiometría global es $\text{SiO}_{(4/2)}$. Ejemplos de estas estructuras polifórmicas con estabilidad termodinámica son el cuarzo, la cristobalita, keatita, tridimita y coesita; estas estructuras, a diferencia de las zeolitas, son compactas por lo que no presentan cavidades de tamaño molecular. También se han sintetizado varios clatratos de sílice, estructuras con cavidades aisladas por canales pequeños. Algunos armazones de SiO_2 más abiertos se han sintetizado artificialmente, por ejemplo la silicalita, una zeolita sin aluminio (ZSM-5) [64].

El ángulo típico del enlace disiloxi (sin rigidez) es de 140° . Las energías de rigidez del enlace son bajas en el intervalo 120° a 180° , aunque el enlace resiste fuertemente la tensión de ángulos más agudos. Bieniok & Bürgi [65] han mostrado que el 95% de la distorsión de la estructura puede modelarse mediante tetraedros rígidos unidos a sus vértices. Estas energías bajas de rigidez conducen a un número extraordinario de estructuras posibles de armazón T, ya que el ángulo del enlace puede

abrirse considerablemente sin tensar indebidamente a los enlaces. Así, las pequeñas diferencias de energía entre las estructuras polifórmicas de sílice tetracoordinada son el resultado de las tensiones del enlace Si-O-Si. La sustitución del silicio, en el armazón tetraédrico, por otros átomos, también puede llevar a enlaces con ángulos diferentes a 140° . Esto es el resultado del tamaño del catión sustituyente y de la repulsión electrostática, así como, de los efectos estéricos debidos a la polimerización y a las moléculas “huéspedes” incorporadas durante la cristalización.

1.2.3.2. *Sustitución de Cationes T y Aluminosilicatos*

La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} no ocurre generalmente más allá de una proporción 1 a 1 y obedece a ciertas secuencias de sustitución [66], evitando la formación de cadenas con sustituciones contiguas del tipo: $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$.

Las zeolitas son “tamices moleculares” [67], esto es, armazones de aluminosilicato con cavidades internas que pueden acomodar moléculas huéspedes de tipo orgánico o de agua. Generalmente estas cavidades están interconectadas por medio de canales [68]; pero también las cavidades pueden estar aisladas, formando compuestos tipo clatratos (o clatrasilos) [63].

Otras sustituciones de cationes tipo T son posibles. Muchos átomos tetracoordinados, incluyendo elementos de los grupos III a V de la Tabla Periódica (B, P, Ga, As), metales de transición (Fe, Co, Ti, Mn, Zn), e incluso cationes mono- y divalentes como Li y Be se han sustituido en los armazones T [69-73].

Las propiedades químicas del armazón T pueden ajustarse tanto por las variaciones en la unión de su estructura tetraédrica, como por el entorno químico local inducido por los átomos tetraédricos. La desestabilización del armazón, reportada por Hansen [74], puede ocurrir mediante la inserción de tetraedros de BeO_4^{2-} provocando que las cavidades del armazón, entre los tetraedros de SiO_4 , sean ensanchadas arbitrariamente. Sin embargo, el enlace Be-O-Si es menos flexible que el enlace Si-O-Si, presentando un ángulo de equilibrio de $\sim 129^\circ$. Por ello, estas estructuras son vulnerables y colapsan conforme los enlaces se someten a una fuerte tensión.

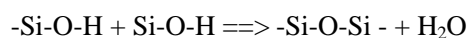
1.2.3.3. *Siloxanos o Silicones*

Los siloxanos (o silicones) son cadenas u hojas, en las cuales el oxígeno no utilizado en un enlace polimérico disiloxi se reemplaza con hidrógeno o con una cadena orgánica lateral. Los polímeros organosiloxano tienen muchas propiedades que varían según el grado de polimerización y

la naturaleza de las cadenas laterales; son estables e inertes y con bajas presiones de vapor; estas propiedades resultan tanto de la gran fuerza y estabilidad del enlace Si-O como del enlace Si-C. Los siloxanos poliédricos tienen unido, por medio de enlaces disiloxi, un átomo de silicio a otros tres (silsesquioxanos o sesquisiloxanos) [75]. La relación atómica O a Si debería ser 3:2 (*sesqui* = uno y medio) [76], pero el término “silsesquioxano” se utiliza para cualquier siloxano oligomérico poliédrico [77].

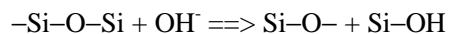
1.2.4. *Química Acuosa de los Silicatos*

La especie $\text{Si}(\text{OH})_4$ es predominante en las soluciones acuosas de sílice, para concentraciones totales de Si menores que 10^{-3} M y pH menores que 8. A concentraciones mayores, los grupos silanol (Si-O-H) polimerizan espontáneamente para formar oligómeros superiores unidos por un enlace disiloxi ([78] cap. 3), [79-81]):



Cuando uno de los grupos silanol pierde un ión hidrógeno, forma el grupo Si-O- ([78] p. 355). Estos oligómeros crecen según el mecanismo de Ostwald, con las partículas más grandes creciendo a expensas de las más pequeñas ([78] cap. 3, [82] p. 99-107, [83]) y formando un sol. Estos coloides se entrelazan y el sol se transforma en un gel. El agua intersticialmente forma una red polimérica 3D ([78] cap. 5, [81]). La gelación ocurre rápidamente en el intervalo $5 \leq \text{pH} \leq 6$ y es más lenta en el punto isoeléctrico de la sílice (pH ~2), probablemente porque los monómeros $\text{Si}(\text{OH})_4$ están totalmente protonados. A pH más bajo, la polimerización es catalizada por H^+ ([78] p. 257).

A $\text{pH} > 8$, las soluciones más concentradas de silicato son más estables [78-80] porque los enlaces disiloxi sufren un ataque nucleofílico por el OH^- :



a través de un intermediario pentacoordinado [80-82]. Este mecanismo opera en la disolución del silicato en soluciones básicas. Los soles son estabilizados, en parte, por la repulsión electrostática mutua; las partículas coloidales adquieren una carga negativa a través de la desprotonación parcial, debido a que los grupos silanol presentes en unidades poliméricas grandes son más ácidos ([78] p. 182-185). Iler ([78] p. 129) hace énfasis en la distribución bimodal de especies de silicato en estos soles, con monómeros y oligómeros pequeños en cuasiequilibrio con las partículas coloidales. Tales sistemas son (en cierto sentido) de dos fases [84].

A relaciones de Si/Na altas ($> \sim 1$), la proporción de especies oligoméricas pequeñas de sílice es significativa. Por ejemplo, en las composiciones típicas de las soluciones convencionales de silicato de sodio ($2.1 \leq [\text{Si}]_{\text{tot}} \leq 9.3$; $2.4 \leq [\text{Na}^+]_{\text{tot}} \leq 9.6$), Svensson [85] infirió mediante ^{29}Si RMN la presencia de dímeros, trímeros, y tetrameros, incluyendo especies cíclicas. Para una relación Si/Na ~ 3.3 , en el umbral de gelación, las especies tipo “jaula” predominan.

Aunque la sílice que puede disolverse, bajo condiciones de equilibrio, está limitada inclusive a pH's altos, los soles de alto contenido de sílice ($> 4:1$, Na:Si) pueden ser metaestables a pH's más bajos ($8 < \text{pH} < 10$). Estos soles sufren cambios pequeños en meses e inclusive en años, debido a que la repulsión electrostática y los factores estéricos inhiben el entrecruzamiento de las partículas coloidales [86]. La metaestabilidad se logra por técnicas que aumentan el tamaño de las partículas coloidales inhibiendo la cinética de gelación ([78] cap. 4); también se han utilizado trazas de aditivos que cambian la química superficial del coloide ([78] p. 323).

1.2.5. Síntesis de Silicatos y Especies Relacionadas

La polimerización tridimensional de los silicatos puede llevarse a cabo bajo condiciones variables en soluciones acuosas a presión y temperatura estándar, así como en sistemas de óxidos fundidos a centenares de grados centígrados. La polimerización espontánea de silicatos a presión y temperatura estándar produce estructuras desordenadas (geles o vidrios), debido a la forma aleatoria en que se generan los enlaces disiloxi.

Las técnicas actuales de síntesis de tectosilicatos no permiten un control molecular completo. La síntesis de zeolitas y otros tamices moleculares se realiza empíricamente por autoensamblado, en el cual los agentes “moldeantes”, generalmente moléculas orgánicas catiónicas, favorecen la nucleación y la cristalización de estructuras particulares. Aunque actualmente se entiende la base molecular del autoensamblado, los mecanismos fundamentales son aún polémicos, es más, el control molecular no se extiende más allá de cristalitos individuales.

Las técnicas sol-gel, basadas en la hidrólisis de alcóxidos, son potencialmente atractivas debido a que involucran temperaturas bajas, y la posibilidad de un mayor control molecular de las especies de silicato, sin embargo, producen silicatos sin ordenamiento molecular de largo alcance (vidrios).

1.2.5.1. Síntesis Hidrotérmica

Las zeolitas y tamices moleculares se sintetizan a partir de geles alcalinos de aluminosilicato a temperaturas inferiores a 200°C [87] e intervalos de tiempo que van desde horas hasta días [88,89]. Diferentes cationes alcalinos (Na, Ca, etc.) favorecen estructuras diferentes. Los efectos de par iónico provocan que los cationes más grandes favorezcan la formación de los oligómeros de silicato más grandes por una asociación preferencial [90]. Los cationes alcalinos influyen tanto en la nucleación como en el crecimiento de los polímeros del silicato, y tienen un gran efecto sobre la cinética de la cristalización [91]. Los productos cristalizados dependen fuertemente de la proporción Al/Si ([64] cap. 2), [89]) y del pH, así como también de la presencia de aniones adicionales, sobre todo del fluoruro. El pH tiene una influencia profunda sobre la fijación del radical OH⁻ en el enlace Si-O, y el fluoruro interrumpe los enlace disiloxi; Guth y colaboradores [92] encontraron que los geles que contenían fluoruro se estabilizan a pH's más bajos, lo que facilitaba la sustitución de Si y Al por otros átomos T. El fluoruro cataliza la polimerización de la sílice, debido a la neutralización electrostática entre los oligómeros adyacentes [93]. Dutta y colaboradores [94] encontraron que la presencia de alcoholes en los geles tienen un profundo efecto cinético en la aceleración de la cristalización, probablemente a través de la organización molecular del H₂O y de los cationes [95-97].

La incorporación de moléculas orgánicas como las sales cuaternarias de amonio (tetraalquilamonio), mezcladas con los geles, conducen a la cristalización de una amplia variedad de zeolitas con nuevas estructuras, algunas con cavidades internas grandes ([98] p. 162-166), [99]). Generalmente, los iones orgánicos se interpretan como agentes que dirigen la cristalización, actuando como agentes “moldeantes”, al favorecer ciertas configuraciones de polímeros pequeños de Si y ciertas maneras de autoensamblado [100-102]. Las moléculas moldeantes se incorporan en las cavidades grandes del cristal en crecimiento, y la incorporación de éstas moléculas grandes induce estructuras con cavidades, dándoles un grado de estabilización termodinámica ([63] p. 241). Los “efectos moldeantes” son fenómenos observados en las síntesis químicas [103]. Sin embargo, “el moldeado” parece ser solo una sobresimplificación del fenómeno ([64] p. 92-95), ya que no hay una correspondencia uno a uno entre las especies incluidas como moldeantes y las estructuras obtenidas. Por esta razón, se prefiere normalmente el término “agente director de estructura” [104]. Por ejemplo, moléculas orgánicas diferentes producen clatratos diferentes de sílice, y el tamaño y forma de la cavidad abierta en la estructura se correlaciona bien a la molécula incluida ([63] p. 240-244). Burkett & Davis [105] demostraron mediante ²⁹Si RMN que el tetrapropilo de amonio dirige la síntesis de la ZSM-5 (silicalita), por medio de la preorganización de los oligómeros de silicato fuera del gel. Sin

embargo, Kinrade y colaboradores [106], sugirieron que los cationes alquilamonio resguardan a los pequeños oligómeros de la sílice (aniones del tipo *D3Ra* y *D4Ra*) de la hidrólisis del enlace Si-O. También existen factores cinéticos, probablemente reforzando ciertas rutas de reacción a expensas de otras. Existen recetas que especifican la composición y pH del gel, el tiempo de calentamiento, la proporción del moldeante orgánico incluido, y así sucesivamente [107].

1.2.5.1.1. Modificaciones Post-Síntesis

Las modificaciones después de la síntesis son por lo general necesarias [71]. Las moléculas moldeantes deben quemarse para formar las cavidades (proceso de calcinación) y esto puede alterar, de manera útil, la química de los cationes; por ejemplo, la disociación térmica del NH_4^+ a NH_3 y H^+ . El NH_3 sale y deja en su lugar H^+ para producir un ácido fijo [108].

Otras modificaciones incluyen el intercambio iónico de los cationes originales, como por ejemplo, el reemplazo de los cationes Na^+ y Ca^{2+} por H^+ . Además, el aluminio estructural puede reemplazarse con Si por medio de un tratamiento con SiCl_4 , o inclusive con iones H^+ para dejar un sitio T rodeado por grupos hidroxilo [71].

1.2.5.2. Síntesis Sol-Gel

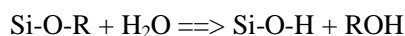
Un “sol” de sílice es una dispersión coloidal de polímeros de sílice (macromoléculas). Conforme la polimerización continúa, el sol se inmoviliza formando un “gel”, o sea un vidrio hidratado, éste puede compactarse y deshidratarse por calentamiento. Aún cuando los silicatos formados son casi siempre vítreos en lugar de cristalinos, los procesos sol-gel ejemplifican un control atómico, permitiendo un control mayor sobre la composición y estructura del producto final. Los procesos sol-gel son un ejemplo de la “química suave” (“chimie douce”) aplicada a las síntesis químicas, los cuales evitan condiciones drásticas (como temperatura alta y/o reactivos fuertes) en favor de procesos a temperaturas bajas y con un control más directo [109].

Como se mencionó en la sección 1.2.7, la sílice en solución acuosa polimeriza espontáneamente a menos que se encuentre muy diluida. Por consiguiente, un sol de sílice no consiste de un solo tipo de especies disueltas, sino de una amplia variedad de oligómeros, polímeros, y partículas coloidales. Y aunque pueden darse diferentes mezclas metaestables por variaciones en la forma de preparación, en el pH de la mezcla, y así sucesivamente, este sol no es una entidad química bien definida, y esto reduce el nivel del control molecular.

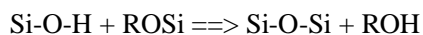
1.2.5.2.1. Hidrólisis de Alcóxidos

Para tener un mejor control molecular de la polimerización se usa la hidrólisis de alcóxidos de silicio. La síntesis sol-gel involucra la hidrólisis de tetra-alcoxisilanos, por ejemplo, el tetrametilortosilicato (TMOS) $\text{Si}(\text{OMe})_4$, o el tetraetilortosilicato (TEOS) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ [82,110]. Ambos compuestos pueden considerarse ésteres del ácido ortosilícico.

La cadena Si-O-R es hidrolizada fácilmente para producir grupos silanol y el alcohol correspondiente:



entonces los grupos silanol pueden condensar y polimerizar. Además, una vez formado el grupo silanol, puede condensar con un alcóxido:



Una vez iniciado este proceso puede ser autosostenido, ya que las moléculas de H_2O , formadas por condensación del silanol, pueden activar adicionalmente la hidrólisis del alcóxido y generar así más grupos silanol. El proceso puede ser catalizado en medios ácidos o básicos, pero los geles resultantes presentan diferencias. En la catálisis ácida se generan polímeros lineales que son capaces de atraerse para formar fibras. En la catálisis alcalina se producen partículas coloidales, como sucede en las soluciones acuosas ([82] p. 109). Debido a que los alcoxisilanos son inmiscibles en H_2O , se usa, generalmente, un cosolvente como el metanol (o etanol).

Los grupos R actúan como grupos protectores en la síntesis orgánica, debido a que bloquean la polimerización espontánea del silicato en ausencia de H_2O . Esto es importante, ya que supera algunas desventajas de la precipitación de los silicatos en soluciones acuosas. Puede obtenerse una concentración alta de especies particulares de silicato, en lugar de una mezcla de oligómeros.

Un control molecular consiste en utilizar como precursores a los alcoxisilanos oligoméricos. Day y colaboradores [111] encontraron que el octametoxi octasilsesquioxano ($\text{D4R}(\text{OCH}_3)_8$) produce un gel en el que se conservan las unidades D4R , aunque el gel es desordenado. En forma similar, un estudio realizado por Klemperer y colaboradores [112] sobre la hidrólisis de varios oligómeros pequeños de metoxi (hexametoxi disiloxano, octametoxi trisiloxano y $\text{D4R}(\text{OCH}_3)_8$), encontraron que las estructuras oligoméricas se mantienen durante la hidrólisis. Cagle y colaboradores [113] encontraron que un gel basado en $\text{D4R}(\text{OCH}_3)_8$ produce un vidrio microporoso al calentarlo a 110°C y aunque el grado de ordenamiento es mejor y las unidades D4R parecen conservarse, el material no es cristalino.

Lee y colaboradores [114] utilizaron hidrido esferosiloxanos para construir capas ordenadas de SiO₂ sobre superficies de silicio.

1.2.5.2.2. Síntesis de Silicatos a Partir de Alcóxidos

También se han utilizado alcóxidos de silicio para preparar geles precursores de silicatos cristalinos. Los alcóxidos forman geles con mezclas más uniformes a nivel molecular, favoreciendo la nucleación y el crecimiento de cristales uniformes [115], a temperaturas más bajas que las convencionales [116]. En particular, los precipitados coloidales formados por la hidrólisis pueden tener temperaturas de sinterización mucho más bajas [117,118].

1.2.6. Sílice Mesoestructurada

La síntesis de los materiales nanoestructurados de sílice es el tema fundamental de este trabajo de investigación, y los fundamentos de este tema se desarrollan ampliamente en la Sección 1.3 (Materiales Nanoestructurados de Sílice). Sin embargo, en esta sección dedicada a la química de los silicatos se puede señalar que se han desarrollado trabajos recientes en los que se utiliza el autoensamblado para construir estructuras de sílice mesoporosa, en donde la sílice, aunque no es cristalina, soporta cavidades y canales uniformes en una escala de nanométrica [119-126]. Los agentes estructurantes orgánicos, que son los tensoactivos convencionales y los copoliméricos, se auto ensamblan formando estructuras supramoleculares que guían la polimerización y la subsiguiente precipitación de la sílice [123,127]. Esto contrasta con las síntesis de zeolitas, en las cuales las especies orgánicas y de silicato interaccionan uno a uno [128]. Aunque la sílice mesoporosa formada es generalmente vítrea, el agente estructurante induce una mayor organización en la red del material, lo cual podría conducir en el futuro a una mayor cristalinidad [129]. Estos sistemas se asemejan mucho a los sistemas biológicos que depositan sílice, en los cuales la precipitación de sílice vítrea está restringida por las capas orgánicas [130].

1.3. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE SÍLICE

1.3.1. Introducción

Las aplicaciones de los materiales porosos involucran el intercambio iónico, la adsorción y la catálisis. El alto grado de ordenamiento de los sólidos porosos, como las zeolitas y los materiales mesoestructurados ordenados, permiten el paso reversible de moléculas a través de sus poros, o cavidades, que son accesibles desde su superficie [131].

La IUPAC ha clasificado los materiales porosos según el tamaño de poro en: Microporosos, con un tamaño de poro entre 0.2 y 2 nm, Mesoporosos, con un tamaño de poro que se encuentra entre 2 y 50 nm y Macroporosos con tamaños de poro mayores a 50 nm [132].

Las zeolitas (materiales microporosos) pueden separar moléculas de un cierto tipo, presentes en una mezcla, por medio de la adsorción selectiva. Una distribución amplia de los tamaños de poro del material limitaría la habilidad del sólido para efectuar esta separación; pero también la funcionalidad es importante, por ejemplo, los tamices moleculares de sílice pura son hidrófobos y pueden adsorber los componentes orgánicos del agua, mientras que los tamices moleculares de aluminosilicato son hidrófilos, pudiendo adsorber el agua presente en los solventes orgánicos.

Las síntesis de los materiales nanoestructurados y mesoporosos no producen normalmente el producto termodinámicamente más estable, sino más bien, un material que es el resultado de una trayectoria de síntesis controlada cinéticamente.

1.3.2. Materiales Microporosos

Las zeolitas son sólidos microporosos y microcristalinos, con armazones periódicos tridimensionales de tetraedros de aluminosilicatos, $[\text{SiO}_4]^{2-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales se unen formando huecos, canales o cavidades en su estructura cuyos diámetros caen dentro del intervalo de los sólidos microporosos. Los armazones cargados negativamente están balanceados por cationes localizados en las posiciones de la red que son deficientes en carga positiva. La periodicidad de la estructura de las zeolitas y su distribución estrecha de tamaños de poro determinan sus propiedades de adsorción, de tamices moleculares, y sus aplicaciones en procesos de separación, en catálisis y en la química anfitrión-huésped. El estudio de las propiedades, síntesis y aplicaciones de las zeolitas han sido temas de investigación en las últimas cuatro décadas [133,134].

La limitación principal de las aplicaciones potenciales de las zeolitas es el diámetro máximo de poro que alcanzan de 1.2 nm, lo cual implica que solo pueden ser incluidas en la red de poros las moléculas con diámetros inferiores a este valor. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos sólidos con tamaños de poro bien definidos más grandes que 1.2 nm [135].

Los aluminofosfatos y galofosfatos incluyen la sustitución parcial del átomo de silicio en la red cristalina teniendo poros más grandes (en el intervalo de los microporos). En 1988 apareció el primer informe sobre un material microporoso cristalino con poros uniformes mayores que 1 nm, el aluminofosfato VPI-5, con un arreglo de canales unidimensionales de 1.2 nm de diámetro [136]. La preparación del VPI-5 abrió una nueva área sobre materiales cristalinos de poro extra grande (en el intervalo de los microporos), los cuales se forman con 12 tetraedros alrededor del poro (Figura 1.3.1). El VPI-5 tiene poros en canales circulares unidimensionales que, debido a la cristalinidad del material, tienen un diámetro uniforme de 1.2 nm, confiriendo al material una fracción vacía del 30% [136].

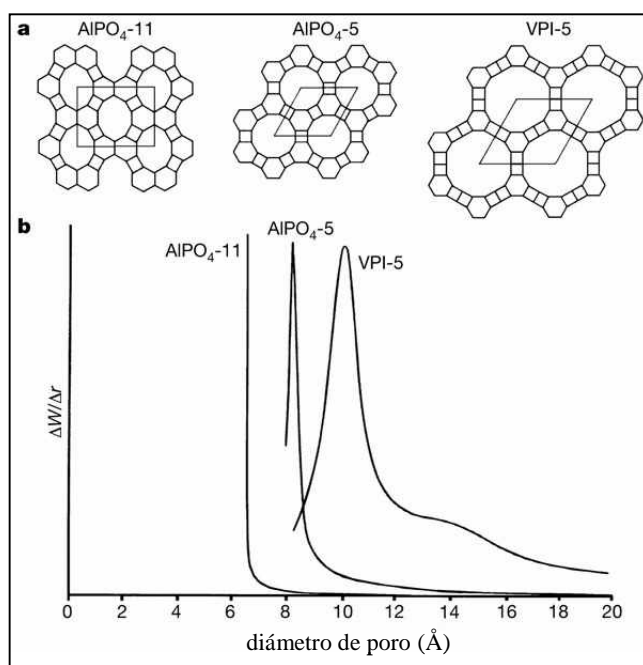


Figura 1.3.1 a) Representaciones de los poros de los aluminofosfatos $AlPO_4-11$, $AlPO_4-5$ y VPI-5. Los segmentos de líneas representan átomos de oxígeno que forman puentes entre dos átomos tetraédricos (puntos de intersección) que en este caso pueden ser ya sea de Al^{3+} o P^{5+} alternados en forma estricta para dar una composición de $AlPO_4$. Los romboides indican la celda unitaria. b) Tamaño de poros medidos por técnicas de adsorción de argón. Nótese que el VPI-5 muestra un diámetro de poro mayor que 1.0 nm. ΔW es el cambio en la masa adsorbida y Δr es el cambio en el radio del tamaño del poro (adaptación de la Figura 1 de la referencia 131).

Siguiendo al descubrimiento del VPI-5, se sintetizaron numerosos materiales de poro extra grande. La Tabla 1.3.1 enlista algunos representantes típicos de tales materiales, con estructuras que contienen anillos formados por más de 12 tetraedros y la mayoría de ellos están basados en el fosfato. A excepción de los materiales de sílice, estos materiales de poro extra grande muestran, en su forma sintetizada, al menos uno de los rasgos siguientes: (1) una coordinación mixta entre el metal y el ion (por ejemplo, aluminio en coordinación octaédrica y tetraédrica), (2) grupos terminales OH, y (3) la presencia de otras especies de armazón no tetraédrica (como OH, H₂O, F). Estos rasgos incrementan la inestabilidad del armazón respecto a los materiales coordinados totalmente en forma tetraédrica como son las zeolitas y las estructuras análogas de sílice pura. Por ejemplo, el JDF-20 (Tabla 1.3.1) se descompone al remover, mediante métodos térmicos, las especies orgánicas ocluidas [137,138].

Tabla 1.3.1 Ejemplos Representativos de Materiales Cristalinos con Anillos de Tamaño mayor que 12 átomos de oxígeno (adaptación de la tabla 1 de la referencia 131).

Material	Año en que se Preparó	Composición Principal del Armazón	Tamaño del anillo (átomos de oxígeno)	Tamaño del Poro ^a (nm)	Referencia
VPI-5	1988	AlPO ₄	18	1.2	[136,139]
AlPO ₄ -8	1990	AlPO ₄	14	< 1.0	[140,141]
Cloverita	1991	GaPO ₄	20	< 1.0	[142]
JDF-20	1992	AlPO ₄	20	√	[137]
ULM-5	1994	GaPO ₄	16	Nd	[143]
UTD-1	1995	SiO ₂	14	~1.0	[144]
ULM-16	1996	GaPO ₄	16	Nd	[145]
CIT-5	1997	SiO ₂	14	0.8	[146]
ND-1	1999	ZnPO ₄	24	Nd	[147]
FDU-4	2001	Ge _x O _y	24	Nd	[148]
NTHU-1	2001	GaPO ₄	24	Nd	[149]

Nd no determinado, ^a Por adsorción, √ Colapso estructural al remover la parte orgánica

La forma del poro de la cloverita tiene el perfil de una hoja de trébol (en inglés “clover”) [142]; el anillo de 20 miembros encierra al poro que contiene cuatro grupos terminales OH que rodean la apertura y proporcionan la forma de hoja de trébol. Por ello, en la cloverita es improbable acomodar moléculas de cierto tamaño y forma que podrían acomodarse en los poros circulares del VPI-5. La influencia del tamaño y forma del poro sobre la separación de moléculas se ha demostrado con el

ETS-4 [150], como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.3.2. La forma del poro de este material es crucial para diferenciar entre las moléculas asimétricas de N_2 y simétricas de CH_4 . Este principio, ha llevado a preparar dispositivos de separación, y este concepto puede extenderse a la preparación de materiales de poros más grandes para la separación de especies con diámetro molecular más grande.

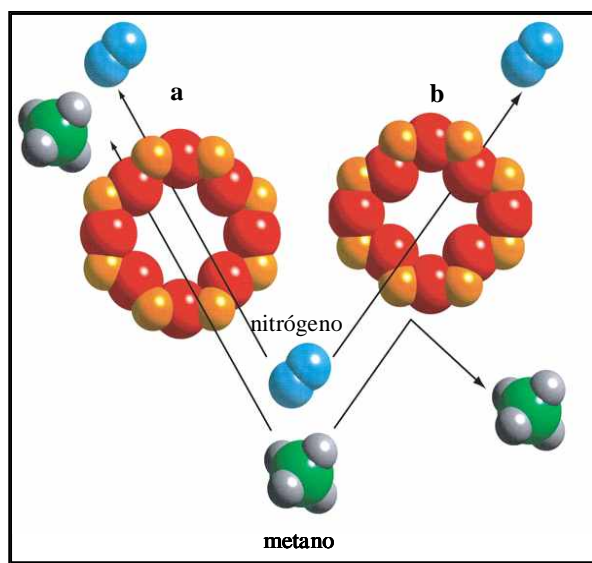


Figura 1.3.2 Tamaño y forma del poro de ETS-4. a) La forma circular del poro no discrimina entre el metano y el nitrógeno. b) La forma elíptica del poro, obtenida por calentamiento, permite solamente la adsorción de nitrógeno (adaptación de la Figura 2 de la referencia 131).

El valor práctico de los materiales de poro extra grande (en el intervalo de los microporos) basados en el fosfato está limitado por su estabilidad térmica e hidrotérmica, que es relativamente pobre respecto a la estabilidad de los tamices moleculares de sílice. Aunque algunos de los materiales de fosfato son suficientemente estables para ciertas áreas de aplicación a baja temperatura, la falta de estabilidad del VPI-5 se ha atribuido a la naturaleza de sus unidades estructurales, en lugar de a la presencia del anillo extra grande de átomos de oxígeno [151]. La evidencia más directa para esta interpretación fue proporcionada por la síntesis exitosa de dos materiales de sílice de poro extra grande: UTD-1 [144] y CIT-5 [146], los cuales son cristalinos y tienen poros de 14 miembros (Tabla 1.3.1). La estabilidad térmica e hidrotérmica de estos materiales es comparable a la estabilidad de otras zeolitas que contienen anillos más pequeños dentro de sus estructuras, lo que confirma que la presencia de anillos extra grandes, por sí misma, no es una causa de desestabilización. Más bien, la falta de estabilidad observada en los materiales de fosfato es debida a otras características estructurales, por ejemplo, la coordinación mixta entre metal y ion, los grupos OH terminales y la

presencia de especies con armazones no tetraédricas como OH, H₂O o F. Ambos tipos de zeolitas, UTD-1 y CIT-5, tienen un sistema de poros unidimensional, con formas elípticas (0.75 x 1.0 nm) y circulares (0.75 nm) del poro, respectivamente.

1.3.3. Materiales Mesoporosos

Los materiales mesoporosos son sólidos no cristalinos o paracristalinos a base de sílice, alúmina, materiales laminados modificados como las arcillas (o silicatos) pilareadas, vidrios porosos y geles. Estos materiales tienen una distribución amplia de tamaños de poro y generalmente no presentan un arreglo periódico, encontrando un uso limitado en procesos catalíticos y de separación, en cromatografía, etcétera. Existe un gran interés por extender las aplicaciones de los materiales mesoporosos (2-50 nm), debido a que pueden alojar y difundir moléculas complejas, por ejemplo, aquellas típicas de las fracciones de petróleo. También tienen un interés en la síntesis de moléculas complejas mediante el uso de catalizadores heterogéneos [152].

A principios de la década de 1990, casi al mismo tiempo, científicos de la Corporación Mobil e investigadores japoneses publicaron la primera síntesis exitosa de nuevos materiales mesoporosos ordenados, esto es, materiales con distribuciones estrechas de tamaños de poro y con arreglos simétricos y ordenados de poros (nanoestructurados). Los materiales desarrollados por los científicos japoneses se denominan FSM-16 [153,154], mientras que M41S se denomina la familia de materiales inventados por los investigadores de Mobil [155,156].

1.3.4. Materiales Mesoporosos Ordenados

1.3.4.1. Familia M41S

A diferencia de los métodos de síntesis de las zeolitas, la preparación de los materiales porosos ordenados, en el intervalo $2.0 \leq D_p \leq 50.0$ nm (D_p = diámetro de poro), se basa en el uso de tensoactivos orgánicos como agentes estructurantes. La preparación de una familia de materiales tipo M41S [156] es uno de los desarrollos recientes más significativos en la química de los materiales mesoporosos. El tratamiento hidrotérmico de los geles de silicatos y aluminosilicatos en presencia de tensoactivos, con la subsecuente calcinación del sólido obtenido, se ha utilizado para obtener estos materiales mesoporosos; los cuales presentan canales uniformes en el intervalo de tamaños de 2.0 a 10.0 nm [156]. Estos materiales cubren el intervalo de tamaños de poro entre los materiales microporosos y los geles meso- y macroporosos, como se ilustra en la Figura 1.3.3.

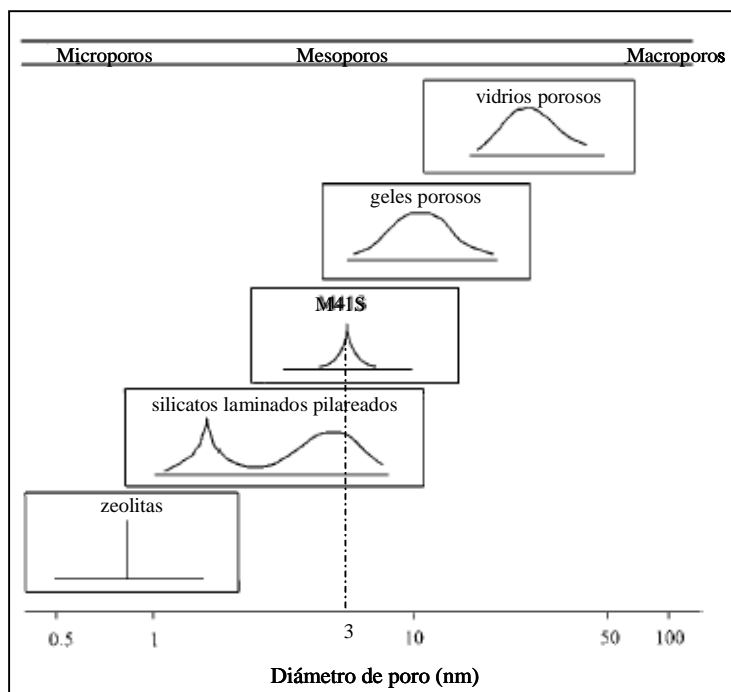


Figura 1.3.3 Esquema que representa la clasificación de los materiales microporosos, mesoporosos y macroporosos según el tamaño del diámetro de poro (adaptación de la Figura 1 de la referencia 157)

La familia M41S está formada básicamente de 4 tipos de materiales [155,156]. El MCM-41 que tiene un arreglo hexagonal unidimensional de poros. El MCM-48 con una simetría cúbica de poros que puede visualizarse como un giroide de superficie mínima [158,159] y un sistema de poros interconectado en tres dimensiones. El MCM-50 que es un silicato lamelar. Y el octámero molecular orgánico de sílice-tensoactivo, $(\text{surf. SiO}_{2.5})_8$. Estos materiales se ilustran en la Figura 1.3.4

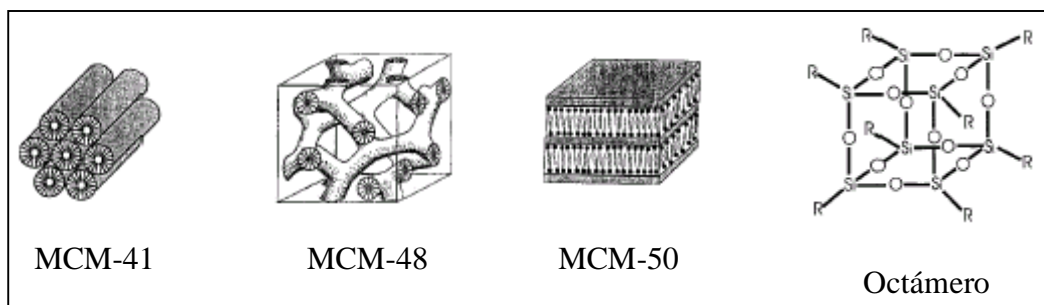


Figura 1.3.4 Ordenamiento de poros en los materiales que pertenecen a la familia M41S (adaptación de la Figura 1 de la referencia 160).

Los materiales MCM-41 y MCM-48 son térmicamente estables, en particular el MCM-41 es estable en aire seco hasta ~ 1173 K, en tanto que el MCM-50 y el octámero no lo son. Por tanto, el tratamiento de calcinación de los sólidos, necesario para remover al tensoactivo, deja solo el almacén de sílice en las estructuras de MCM-41 y MCM-48, mientras que las estructuras de MCM-50 y el octámero se destruyen (o colapsan). Así, las mesofases de la familia M41S son los sólidos con simetría hexagonal, cúbica y lamelar, aunque también es posible que se formen arreglos cilíndricos distintos a la simetría hexagonal, a esta estructura se le suele llamar MCM-41 desordenado (Figura 1.3.5).



Figura 1.3.5 Arreglo elemental de una mesofase en donde los rodillos están desordenados (adaptación de la Figura 1 de la referencia 160)

Aunque estos materiales no son cristalinos, todas las fases muestran patrones de difracción de rayos-X de polvos debido al arreglo periódico de los poros. La Figura 1.3.6 ilustra los patrones de difracción típicos, junto con un patrón del MCM-41 desordenado. El MCM-41 despliega pocas reflexiones entre 2° y 7° (2θ), con distancias periódicas d en la proporción $1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9}$, lo que es típico de una red hexagonal bidimensional [161]. Los difractogramas que se reportan muestran solamente 3 o 4 reflexiones, sin embargo, un ajuste cuidadoso de las condiciones de síntesis mejora el ordenamiento de los poros a largo alcance, produciendo materiales que muestran 5 o más reflexiones [162,163].

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K son también distintivas de estos materiales. Por ejemplo, el MCM-41 presenta isothermas del tipo IV reversible [164]. Estudios de adsorción de diferentes gases han mostrado que el tipo de isoterma es altamente dependiente del adsorbente [165]. Las mediciones de adsorción de agua han probado que los poros de los materiales a base de SiO_2 tienen un carácter relativamente hidrofóbico [166]. Áreas específicas (BET) entre 1000 y 1500 m^2/g y volúmenes de poro entre 0.7 y 1.0 cm^3/g son comunes en estos materiales y demuestran su alta porosidad. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K junto con una fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión de un material típico MCM-41 se

muestran en la Figura 1.3.7. La fotomicrografía revela la presencia de grandes regiones ordenadas. Además, las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K permiten determinar la distribución del tamaño de poro. La combinación de técnicas para identificar y determinar la calidad de los materiales M41S es importante y especialmente cierto para los materiales que muestran solo una reflexión en el patrón de difracción de rayos-X.

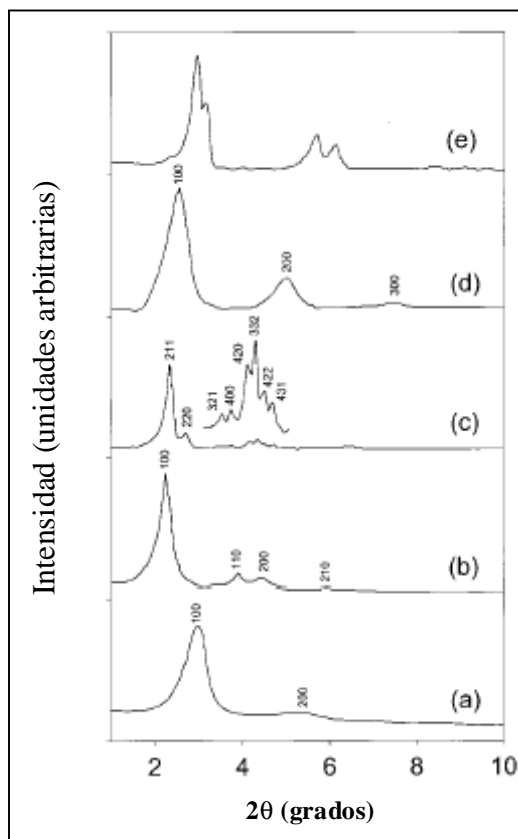


Figura 1.3.6 Patrones de difracción de rayos-X de polvos del: (a) MCM-41 desordenado, (b) MCM-41 ordenado, (c) MCM-48, (d) MCM-50 y (e) octámero (adaptación de la Figura 2 de la referencia 160)

El tamaño de los poros de estos materiales puede ser diseñado a escala molecular, mediante la selección apropiada del agente estructurante (tensoactivo) y de las condiciones de síntesis [160]. Existe una relación directa entre la longitud de la cadena alquilo de la molécula del tensoactivo, típicamente un halogenuro de alquiltrimetilamonio, y el tamaño del poro del producto final. La habilidad de los tensoactivos para solubilizar moléculas orgánicas dentro de sus centros hidrofóbicos, también puede aprovecharse para incrementar el tamaño del poro del material, por ejemplo, a la

mezclas de síntesis se les adiciona trimetilbenceno. El incremento del diámetro de la mesofase del tensoactivo se refleja en el incremento del tamaño de los poros del producto MCM-41.

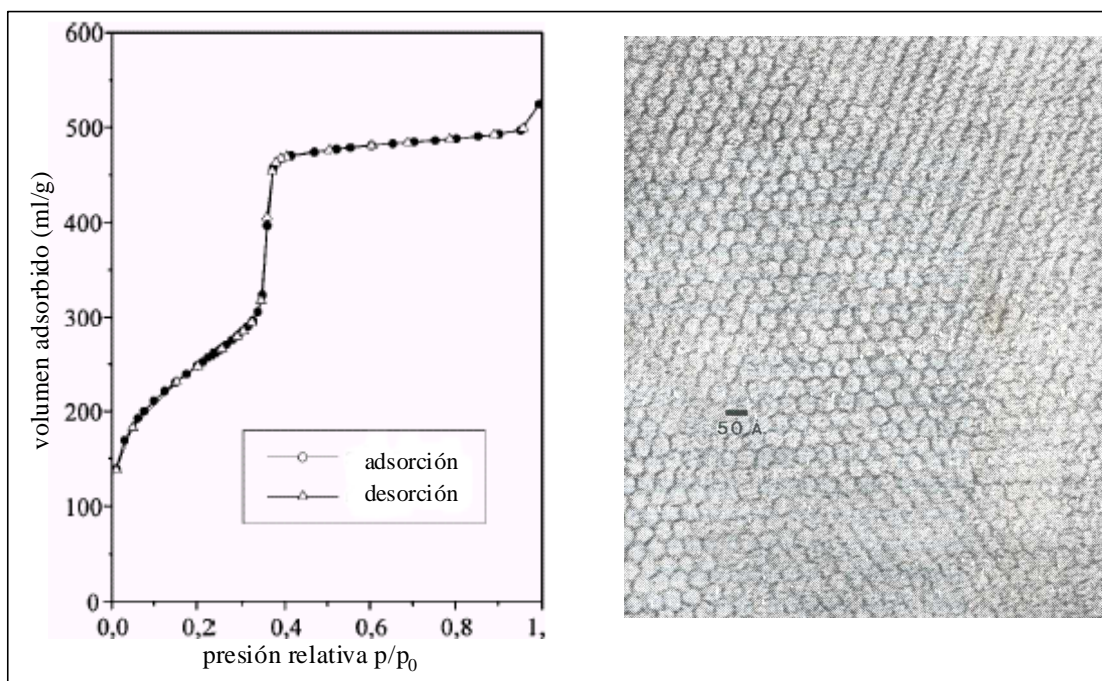


Figura 1.3.7 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K (izquierda) y fotomicrografía de transmisión (derecha) del MCM-41 calcinado. Diferentes muestras fueron caracterizadas en cada caso (adaptación de las Figuras 2b y 2c de la referencia 157)

1.3.4.1.1. Condiciones de Síntesis

Los informes originales sobre la preparación de los materiales M41S [155,156] indicaban un método de síntesis a base de reacciones hidrotérmicas de geles de silicatos y aluminosilicatos en la presencia de sales cuaternarias de amonio en medio alcalino, con diversas fuentes de sílice. A continuación se describe el procedimiento general de síntesis de los materiales M41S de sílice.

Una solución acuosa de una fuente de sílice, por ejemplo, sílice fumante, silicato de sodio, o tetraetil-ortosilicato, se agrega, bajo agitación constante, a una solución acuosa alcalina de un tensoactivo catiónico (agente estructurante), por ejemplo, algún halogenuro cuaternario de amonio con una cadena suficientemente larga como para formar micelas, esto requiere que la concentración del tensoactivo sea mayor que la concentración micelar crítica (CMC). La fuente de sílice se hidroliza y condensa para formar aniones multidentados y multicargados que pueden coordinarse con

el grupo hidrofílico del tensoactivo, congregándose en una fase sílice/tensoactivo, formando un sistema similar a un gel; entonces se ajusta el pH, en el intervalo $8 \leq \text{pH} \leq 11$, usando, según se requiera, un ácido mineral o una base (tal como el hidróxido de sodio y/o el hidróxido de tetrametilamonio). Después de un cierto periodo de tiempo, la sílice condensa formando un armazón de grupos siloxano. Alternativamente, el gel se transfiere a una autoclave cubierta de Teflón o a botellas de polipropileno, las cuales se calientan a 343 K bajo presión autógena, sea en un horno al aire o en una caja de vapor durante un periodo de uno a 3 días. Después de la precipitación, el producto sólido es filtrado de la solución madre, lavado con agua desionizada y secado en aire a una temperatura superior o igual a la ambiente. Así, el sólido seco obtenido pertenece a la familia M41S. Finalmente, la fase orgánica del tensoactivo es eliminada por calcinación directa a 540°C durante 1 h en flujo de nitrógeno seguida de seis hrs en flujo de aire, produciéndose así un sólido calcinado mesoporoso, compuesto por un esqueleto no cristalino de sílice con una distribución ordenada de poros (MCM-41 o MCM-48).

Los agentes estructurantes son generalmente sustancias anfifílicas de bajo peso molecular, del tipo: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, $8 \leq n \leq 22$ o $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{N}^+$, $12 \leq n \leq 16$, (sales cuaternarias de amonio) con un grupo hidrofílico (el trimetilamonio o el trietilamonio) y un grupo hidrofóbico (la cadena de hidrocarburo).

La proporción tensoactivo a sílice es, entre otros, uno de los factores que determina la simetría del arreglo poroso en el material mesoestructurado. Por ejemplo, bajo las condiciones de síntesis publicadas por Beck y col., [156] y Vartuli y col., [167], con una proporción molar cetiltrimetil amonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ = \text{CTA}^+$) a sílice menor que 1, el producto predominante es la fase hexagonal, esto es, el material MCM-41. Cuando la proporción molar entre CTA^+ a la sílice se encuentra entre 1.0 y 1.5, una fase cúbica se produce, el material MCM-48. Cuando la proporción de CTA^+ a la sílice aumenta todavía más, entre 1.2 y 2.0, se forma una mesofase de tipo lamelar, el material MCM-50, el cual exhibe un patrón de difracción de rayos-X de polvos cuando el material se encuentra en su forma seca (figura 1.3.6d), en cambio el sólido calcinado no muestra este patrón, porque el arreglo de poros colapsa durante la calcinación. En proporciones molares de CTA^+ a la sílice cercanas a 2, no se forma una mesofase M41S, sino un octámero orgánico, identificado como $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N})\text{SiO}_{2.5}]_8$.

1.3.4.2. Otras Mesofases de los Materiales Nanoestructurados de Sílice

La síntesis de un material mesoporoso y nanoestructurado de sílice incluye:

- a. Un agente estructurante, función que realiza el tensoactivo (sustancia anfifílica)

- b. Una fuente de sílice, por ejemplo, sílice fumante, silicato de sodio, tetraetilortosilicato, etc.
- c. Ciertas condiciones de reacción, entre las más importantes se encuentran: la concentración del tensoactivo, la proporción entre el tensoactivo y la sílice, el pH del sistema, el tiempo de reacción (o envejecimiento) y la temperatura de síntesis
- d. La remoción del tensoactivo

Un cambio de cualquiera de estos cuatro elementos conduce a la formación de diferentes mesofases. La sílice mesoporosa con arreglos periódicos de poros se produce en un amplio intervalo de pH, desde condiciones fuertemente ácidas a condiciones básicas. También, en un amplio intervalo de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 150°C. Utilizando diversos tensoactivos: catiónicos, aniónicos, neutros, no iónicos, zwitteriónicos, géminis, y divalentes, y una variedad de copolímeros en bloque. La remoción del tensoactivo puede realizarse mediante una calcinación o una extracción por solventes. Estas variaciones han conducido al descubrimiento de numerosas y nuevas mesofases, distintas a las de los materiales MCM-41, MCM-48 y MCM-50, algunas de las cuales se resumen en la Tabla 1.3.2.

TABLA 1.3.2 *Diversas Mesofases de los Materiales Mesoporosos, principalmente de Sílice, reportadas en la Literatura (adaptación de la Tabla 1 de la referencia 160).*

Material Mesoporoso	Dimensionalidad y grupo espacial	Tamaño medio del poro (nm)	Referencias
MCM-41	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	3.70	[155,156]
MCM-48	cúbico (<i>Ia3hd</i>)	3.49	[156]
FSM-16	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	2.80	[154]
SBA-1	cúbico (<i>Pm3hn</i>)	2.00	[168]
SBA-2	hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	2.22	[169]
SBA-3	hexagonal (<i>P6mm</i>)	2.77	[168]
SBA-8	2D Rectangular (<i>cmm</i>)	1.87	[170]
SBA-11	cúbico (<i>Pm3hm</i>)	2.50	[170]
SBA-12	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	3.10	[170]
SBA-14	cúbico (<i>Pm3hn</i>)	2.40	[171]
SBA-15	2D hexagonal (<i>p6mm</i>)	7.80	[170,171]
SBA-16	cúbico (<i>Im3hm</i>)	5.40	[170]
HMM ^a	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	3.10	[172]
HMM ^a	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	2.70	[172]
MSU-1	hexagonal (desordenado)	3.10	[173]
MSU-2	hexagonal (desordenado)	3.50	[173]
MSU-3	hexagonal (desordenado)	5.80	[173]
MSU-4	hexagonal (desordenado)	— ^b	[174]
MSU-V	laminar ^c	— ^b	[175]
MSU-G	laminar ^c	3.20	[176]
HMS	hexagonal (desordenado)	2.80	[177,178,179]
KIT-1	hexagonal (desordenado)	3.52	[180]
CMK-1 ^d	cúbico (<i>I4132</i>)	3.00	[181]

^a Material Mesoporoso Híbrido, ^b Datos no disponibles, ^c Mesofase térmicamente estable, ^d Mesoporoso de carbono

1.3.4.3. Trayectorias de Síntesis

Las rutas de síntesis se basan en el tipo específico de interacción entre el precursor inorgánico (especies de silicato) y el grupo polar del tensoactivo.

Huo y col., [169,182] propusieron las rutas posibles y la nomenclatura para la interacción electrostática entre el tensoactivo y el precursor inorgánico. Los tensoactivos catiónicos se representan como S^+ , mientras los aniónicos como S^- . El precursor inorgánico catiónico es Γ^+ , y el aniónico es, Γ^- . La síntesis de los materiales que pertenecen a la familia M41S, involucra a los halogenuros de alquiltrimetilamonio en agua, los que se comportan como tensoactivos catiónicos (S^+), mientras que los precursores inorgánicos, provenientes de una fuente de sílice (y debido a que el pH del sistema de síntesis es básico) se encuentran en forma aniónica (Γ^-), por lo tanto, la síntesis puede categorizarse como una trayectoria del tipo $S^+\Gamma^-$.

Por extensión, las otras trayectorias de interacción electrostática posibles son $S^-\Gamma^+$, $S^+X^-\Gamma^+$ (en donde X^- es el contraión), y $S^-\Gamma^+\Gamma^+$ (en donde M^+ es el catión metálico). Este sistema de clasificación es útil especialmente cuando se consideran otros tipos de interacciones orgánicas e inorgánicas. Las trayectorias de síntesis de los materiales nanoestructurados de sílice presentan interacciones de interés como son [183]:

- ✓ electrostática catiónica/aniónica directa: $S^+\Gamma^-$
- ✓ electrostática catiónica/catiónica mediada por un anión: $S^+X^-\Gamma^+$
- ✓ enlaces de hidrógeno neutra/neutra: $S^0\Gamma^0$
- ✓ enlaces de hidrógeno no iónica/neutra: $N^0\Gamma^0$

Enseguida se revisarán algunas de las mesofases diferentes a las de la familia M41S y señaladas en la Tabla 1.3.2.

1.3.4.3.1. Mesofase FSM-16: Trayectoria $S^+\Gamma^-$

Una estrategia alternativa para la síntesis de sólidos mesoporosos involucra la expansión de silicatos laminares con moléculas orgánicas intercaladas [153]. Desde 1976 Lagaly demostró la intercalación de compuestos cuaternarios de amonio dentro de estructuras formadas por hojas de sílice. Inagaki y col. [154] también informaron la síntesis de sólidos mesoporos a partir de la incorporación de moléculas de tensoactivos dentro de la kanemita ($\text{NaHSiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), un silicato laminar compuesto por capas sencillas de tetraedros $\text{Si}^{4+}\text{O}_4^{2-}$, involucrando enlaces cruzados entre

capas, opuestamente a la expansión. Después de la remoción del material orgánico se produce un sólido con arreglos hexagonales de poros, denotado por FSM-16, cuyos difractogramas de rayos-X y fotomicrografías de transmisión electrónica son idénticas a las obtenidas en los materiales MCM-41; sin embargo, se ha argumentado, que las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran una morfología diferente entre estos dos tipos de materiales.

La semejanza entre los materiales MCM-41 y FSM-16 ha impulsado a los investigadores a comparar sus características, para determinar si los dos productos son distintos. Vartuli y col., [184] concluyeron que el mecanismo de formación del MCM-41 es diferente respecto al del material mesoestructurado FSM-16. Chen y col., [185] encontraron que los difractogramas de rayos-X de los complejos kanemita/tensoactivo muestran dos picos en: $d = 1.6$ y 3.3 nm; estos complejos se forman a partir de la kanemita dentro de un sistema intercambiador de cationes durante 5 días. Después, aparece una señal (XRD) en 4.7 nm, característica de un sólido mesoporoso ordenado. La calcinación no afecta el pico de 4.7 nm, pero se pierden los dos picos de 1.6 y 3.3 nm. Es posible que la kanemita pura se autotransforme en tridimita y otros silicatos de sodio por el efecto de la calcinación, o también es posible que cuando el pH es alto, o cuando la proporción de kanemita es alta, ésta se disuelva en la solución, llegando a ser simplemente un precursor de sílice.

1.3.4.3.2. Mesofases SBA-n: Trayectoria $S^+X^-I^+$

Mesofases de simetría hexagonal también pueden ser sintetizadas utilizando un tensoactivo catiónico (cloruro o bromuro de cetil trimetil amonio) bajo condiciones extremadamente ácidas (en presencia de HCl, o HBr, de concentración 1 a 7 Molar), intervalo de acidez en donde las especies de silicato están cargadas positivamente [169]. Si bien han podido sintetizarse las mesofases hexagonal, cúbica y laminar en presencia de HCl, sólo se ha obtenido la mesofase hexagonal cuando se utiliza el HBr. Este resultado puede explicarse por la alta afinidad del bromuro por la interfaz micelar. Se sugiere la formación de una triple capa, $S^+X^-I^+$, en donde los aniones halogenuro de la doble capa eléctrica, alrededor de los agregados micelares, sirven como mediadores de carga, coordinándose electrostáticamente a los grupos silanol protonados (medio ácido). Los protones asociados con esos grupos son excluidos por la condensación del armazón inorgánico, hasta que permanece un armazón neutro enlazado por átomos de hidrógeno a los complejos S^+X^- . El fundamento de este mecanismo fue obtenido mediante el análisis elemental del precipitado, el cual mostraba una proporción molar del ion halogenuro al tensoactivo 1 a 1, contrastando con el resultado obtenido en los sistemas de pH básico, en donde el contenido de halogenuro es generalmente bajo. Debido a la interacción débil entre las especies inorgánicas y orgánicas, el tensoactivo es removido fácilmente mediante la

extracción con etanol. Aunque se observaron espaciamentos interlaminares d , en los patrones de difracción de rayos X, similares en las mesoestructuras preparadas en condiciones alcalinas y ácidas, el salto de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K correspondiente a la condensación capilar del material preparado bajo condiciones ácidas, se encuentra desplazado hacia presiones relativas más bajas que las de los materiales sintetizados en condiciones alcalinas, indicando la presencia de diámetros de poro menores y paredes más gruesas.

Los materiales preparados según esta trayectoria están denotados por SBA-n o APMs (mesoestructuras preparadas en medio ácido [183]).

1.3.4.3.3. *Mesofase HMS: Trayectoria S^0I^0*

Experimentos adicionales sobre la química del MCM-41, indican que las moléculas anfifílicas neutras también pueden emplearse como agentes estructurantes para crear la mesoporosidad de los silicatos. Pinnavaia y col. [177,178] usaron aminas primarias con longitudes de cadena de carbono entre C_8 y C_{18} , para sintetizar nuevos materiales mesoporosos, denominados HMS, a partir de un precursor de sílice neutra ($\text{pH} = 7$). Se sugiere que las especies neutras de silicato, I^0 , interactúan con los agregados micelares a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos oxidrilo de las especies de silicato hidrolizadas y los grupos hidrofílicos de los tensoactivos.

El uso de estos agentes estructurantes neutros ofrece algunas ventajas sobre los tensoactivos catiónicos y los sistemas de reacción controlados electrostáticamente. En este caso el tensoactivo puede recuperarse fácilmente por la extracción con solventes o por evaporación, debido a las interacciones débiles, no electrostáticas, entre el agente estructurante y la red de silicatos. Además, los armazones tienen paredes de silicato más gruesas y, por lo tanto, aumentan la estabilidad térmica e hidrotérmica del material HMS comparada con la del MCM-41. Los productos mesoporosos de silicato muestran solamente una reflexión en el patrón de difracción de rayos-X de polvos, lo que sugiere que el ordenamiento hexagonal es de corto alcance. El tamaño menor del cristalito de estos materiales, comparado con el MCM-41 convencional, sugiere que puede mejorarse el acceso a la red de poros confinados, a través de una mesoporosidad textural complementaria [186]. Sin embargo, esta no es una característica exclusiva de los materiales preparados de acuerdo a la ruta S^0I^0 , sino que también puede lograrse siguiendo la ruta de síntesis S^+I^- mediante un ajuste cuidadoso del pH del sistema.

Es importante señalar que si el pK_A de las especies ácido/base del silicato es 6.5, más del 50% de las especies oligoméricas de silicato está ionizada a $\text{pH} = 7$, y aunque estas especies estuvieran

presentes a una concentración baja, serían adsorbidas preferencialmente por la interfaz cargada positivamente [187]. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas también juegan un papel importante en la síntesis, cuando las aminas están protonadas (ya que presentan un $pK_A \approx 10$) al pH de síntesis (pH=7).

1.3.4.3.4. *Mesofases MSU-n: Ruta N⁰I⁰*

El uso de tensoactivos neutros a base de aminas primarias para la preparación de materiales mesoporosos (HMS), aunque ofrece ventajas, también tiene algunos inconvenientes como los tensoactivos catiónicos, esto es, son caros y tóxicos, por consiguiente, no son óptimos para la producción de sólidos mesoporosos a gran escala. Sin embargo, los tensoactivos no iónicos (N⁰) a base de poli(óxido de etileno) (POE, C₁₁₋₁₅EO₉₋₃₀) y poli(óxido de propileno) (POP) también pueden ser utilizados como agentes estructurantes para la síntesis de sílice mesoporosa, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. A estos materiales se les denomina MSU. Nuevamente, como es el caso para los materiales obtenidos con tensoactivos neutros, los materiales MSU presentan un ordenamiento de poros de corto alcance [173]. Los tensoactivos a base de POE y POP son una alternativa conveniente respecto a las aminas primarias, ya que no son tóxicos, son de bajo costo y además son biodegradables. El uso exitoso de los tensoactivos basados en POE y POP demuestra que el enlace de hidrógeno, de las especies de sílice hidrolizadas, en la interfaz micelar juega un papel importante en la formación de la mesofase. Inclusive se especula que el paso inicial de la reacción es la formación de una emulsión tipo aceite-en-agua, con algo de TEOS solubilizado dentro de las micelas. La hidrólisis del TEOS solubilizado en la interfaz micela/agua respondería a una alta concentración inicial de las especies de sílice cerca de las entidades micelares.

1.3.4.3.5. *Mesofases SBA a partir de Tensoactivos Géminis*

Huo y col., [182] informaron acerca de la formación de mesoestructuras diseñadas usando tensoactivos tipo géminis, así como la formación de un nuevo arreglo hexagonal tridimensional, con supercavidades tipo zeolita. Los tensoactivos géminis, con fórmula $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}].2Br^-$, contienen dos grupos hidrofílicos cada uno unido a sus respectivas cadenas alquilo y, éstas unidas por una cadena alquilo espaciadora; designándose por GEM n-s-m (por ejemplo GEM 18-12-18) o C_{n-s-m} [188]. El uso de estas moléculas permite espaciar los grupos hidrofílicos y, por tanto, ejercer un mayor control sobre el área efectiva de estos grupos. Al utilizar un tensoactivo a base de sales cuaternarias de amonio divalentes, tales como C₁₂₋₃₋₁ o C₁₆₋₃₋₁, una mesoestructura regular, denominada SBA-2, fue preparada, la cual posee el grupo espacial P6₃/mmc,

derivado de un empaquetamiento cerrado de arreglos globulares tensoactivo/silicato. El sistema binario C_{n-s-m} /agua puede tener una simetría $Pm3n$ que cambia a $P6_3/mmc$ por efecto de la adición del silicato. La parte orgánica del tensoactivo puede eliminarse mediante una calcinación efectuada a temperaturas entre 500 y 600°C, resultando un material térmicamente estable (hasta 800°C) en aire.

1.3.4.3.6. Mesofases de Cristales Líquidos

Attard y col., [189] utilizaron mesofases preformadas de tensoactivos (cristales líquidos), como agentes estructurantes, para la preparación de silicatos con simetrías de poro hexagonal, cúbica y laminar. Para formar las fases de cristal líquido de los tensoactivos se requiere una concentración alta, por ejemplo, superior al 20 % en peso de BCTA en agua a 25 °C [161]. Así, materiales del tipo MCM-41 pueden sintetizarse con tensoactivos iónicos y no iónicos, usando tetrametilortosilicato (TMOS) como fuente de sílice. La liberación de metanol durante la hidrólisis causa un rompimiento estructural de la mesofase del tensoactivo, lo que permite un mezclado homogéneo de los reactivos (el cual sería difícil debido a la naturaleza viscosa de la mesofase del cristal líquido), el metanol tiene que ser removido mediante un vacío parcial durante la síntesis, a fin de mantener la integridad de la mesofase del tensoactivo. La condensación de la sílice, confinada en los dominios acuosos, entre los agregados del tensoactivo y la armazón inorgánica, establece así una réplica de la mesofase de cristal líquido del tensoactivo. Materiales con diámetros de poro uniformes entre 2 y 5.8 nm fueron preparados, también, mediante una selección de tensoactivos a base de poli(óxido de etileno) de diversas longitudes de cadena de los grupos hidrofóbicos y de los grupos hidrofílicos. Materiales de sílice, de otros metales sustituyentes de la sílice, y de alúmina fueron sintetizados mediante la hidrólisis del alcóxido apropiado. Esta estrategia de síntesis permite preparar materiales mesoporosos con una simetría y tamaño de poros predecibles. Además, puesto que la fase de cristal líquido en bulto ocupa el volumen de la muestra, ésta es la que dirige la estructura, por lo que puede lograrse, más fácilmente, un control macroscópico de la morfología del compuesto.

1.3.4.3.7. Interacciones Covalentes: Mesofases S-I

Estructuras del tipo MCM-41 de silicio funcionalizado han sido sintetizadas usando una mezcla de BCTA y alquil-trialcoxi-silanos como agentes estructurantes. El TEOS fue utilizado como la fuente principal de sílice y también como un reactivo para la formación de especies Q^4 de enlaces totalmente saturados. En todos los casos, parece que los complejos organometálicos están distribuidos uniformemente a través de la estructura. Así, el uso de tensoactivos funcionalizados

marca una ruta prometedora para dopar homogéneamente, con algunos elementos activos (sobre las paredes del poro), las mesoestructuras.

1.3.4.4. *Mesofases No Silíceas*

La ruta de la síntesis generalizada mediante la igualación de la densidad carga fue introducida por Huo y col. [168,169] permitiendo la preparación de una variedad de mesoestructuras no silíceas. Algunas mesoestructuras hexagonales fueron observadas para los óxidos de antimonio (trayectoria S^+T^-), tungsteno (S^+T^-) y plomo (S^+T^-). La química de soluciones de los iones metálicos de transición depende de una gran variedad de números de coordinación y estados de oxidación, los cuales tienen una influencia pronunciada sobre las mesoestructuras formadas. Según la concentración del tensoactivo, se forman mesoestructuras hexagonales, cúbicas y laminares en el intervalo $6 < \text{pH} < 7$; pero, la gran mayoría de productos es de simetría lamelar. Los elementos utilizados para construir el armazón inorgánico tienen más de un estado de oxidación estable, así que ocurren procesos de oxidorreducción con el subsecuente colapso del armazón durante la eliminación térmica de la parte orgánica del tensoactivo. La habilidad del precursor inorgánico para formar iones polioxo en solución, capaces de experimentar una condensación adicional, debe ser un prerrequisito para formar mesoestructuras estables. Aunque muchos esfuerzos se han hecho durante los últimos años en la síntesis de mesoestructuras ordenadas no silíceas, utilizando una amplia variedad de elementos, la mayoría de las mesoestructuras formadas colapsan al remover el tensoactivo por calcinación.

La síntesis del primer óxido metálico de transición (titanio) mesoporoso estable, mediante la hidrólisis controlada de isopropóxido de titanio en presencia de tetradecil fosfato fue informada por Antonelli y col., [190]. Este material presenta un área específica (BET) de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, con una distribución estrecha de tamaños de poro centrada alrededor de 3.2 nm . La presencia de grupos fosfato fue verificada después de la calcinación a 623 K , pero la estabilidad térmica del dióxido de titanio no es muy alta.

También se ha informado sobre la síntesis del óxido mesoporoso estable de zirconio fosfatado [191,192]. En ambos estudios fue utilizado $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ como el precursor inorgánico, el cual precipita junto con el agente estructurante. Solamente fue observada una reflexión de difracción de rayos-X para la muestra calcinada, en vez del conjunto de alto orden que aparece en el material seco, lo que indica una pérdida del orden a largo alcance por efecto de la calcinación [191]. El isopropóxido de Zr se ha utilizado como precursor inorgánico, resultando un material más estable, aunque menos ordenado [191]. Los iones sulfato fueron introducidos en la mezcla de síntesis como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ambos materiales fueron calcinados a 500°C. El área específica del óxido de zirconio, reportada por Knowles y Hudson [193] es elevada, aunque no existe un orden mesoscópico.

Alúmina mesoporosa, térmicamente estable, puede sintetizarse por medio de una ruta no iónica, N^0I^0 , introducida por Pinnavaia y col., [173], mediante la hidrólisis del alcóxido apropiado; pero no se observa un orden de largo alcance. Sin embargo, el material mostró una distribución muy estrecha de tamaños de poro con diámetros que oscilan entre 2.4 y 4.7 nm dependiendo del tensoactivo utilizado. También, Vaudry y col. [194], sintetizaron alúmina mesoporosa de área específica alta, a partir de alcóxidos de aluminio mezclados con ácidos carboxílicos y alcoholes de bajo peso molecular, en presencia de una cantidad de agua controlada. Una distribución estrecha de tamaños de poro, centrada alrededor de 2.0 nm, fue observada, pero sin un orden de largo alcance. El mecanismo de formación claramente es diferente para estos materiales, puesto que la autoagregación cooperativa del tensoactivo no es una fuerza impulsora dominante en estos sistemas. Probablemente la mesofase es obtenida a través de la agregación en estado-sólido de un ácido carboxílico con la alúmina.

Por otra parte, la síntesis de un óxido de manganeso bien ordenado con una simetría hexagonal y cúbica se ha descrito recientemente [195]. Una fase laminada de $Mn(OH)_2$ es preparada en agua antes de la adición de una solución acuosa de bromuro de cetil-trimetil-amonio, lo que conduce a una mesofase compuesta. El armazón inorgánico consiste de microcristalitos de $Mn(OH)_2$. Así, el $Mn(OH)_2$ fue oxidado suavemente en aire, para formar una corteza de óxido de manganeso de valencia mixta, antes de eliminar el tensoactivo mediante su calcinación. El material así obtenido es estable hasta 1000°C, mostrando reflexiones de difracción de rayos-X bien resueltas aún después de la calcinación, lo que señala el orden de largo alcance del material. Además, las paredes del material parece que están formadas por microcristalitos de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , con unidades octaédricas del tipo MnO_6 , como bloques de construcción primarios. Por el grosor de las paredes y la estructura densa del material podría explicarse el valor bajo, 170 m²/g, de su área específica relativa.

También los complejos organometálicos con propiedades tensoactivas se han utilizado en la síntesis de óxidos mesoporosos ordenados. La formación de uniones covalentes entre una amina de cadena de larga y precursores tipo alcoxi de Ta y Nb, en ausencia de agua, fue realizada primeramente por Antonelli y col. [196, 197], para obtener materiales mesoporosos Nb-TMS-1 y Ta-TMS-1, respectivamente. La adición de agua provoca la hidrólisis y la condensación de una mesoestructura hexagonal bajo condiciones hidrotérmicas. El agente estructurante fue fácilmente eliminado mediante la extracción con una mezcla de HNO_3 y etanol a 40°C. Áreas específicas

superiores a 400 m²/g fueron observadas para el material mesoporoso de Nb₂O₅, mientras que áreas específicas que excedieron 500 m²/g fueron obtenidas en el material de Ta₂O₅.

1.3.4.5. Mecanismos de Formación

Un amplio intervalo de condiciones experimentales ha sido aplicado exitosamente a la síntesis de materiales nanoestructurados de sílice, modificando variables que incluyen la temperatura, el tipo de tensoactivo y su concentración, el pH del sistema y la fuente de sílice [160]. Dependiendo del tensoactivo utilizado y de la proporción sílice/tensoactivo, se han sintetizado estructuras con simetrías del tipo: hexagonal, cúbica y lamelar. La similitud entre la estructura de las mesofases de los sistemas inorgánico/tensoactivo y aquéllas observadas en las soluciones acuosas de tensoactivos solos, sugieren que las fuerzas directrices responsables de la formación de las mesofases en ambos casos son similares o que el mecanismo de formación es la “mimetización”

1.3.4.5.1. Mecanismo de “Moldeado de Cristales Líquidos”

Desde el primer informe sobre la síntesis de la familia de materiales mesoporosos M41S [156], en particular del material MCM-41 (con un arreglo hexagonal de poros) [155], los investigadores de Mobil propusieron un mecanismo de formación denominado “Moldeado de Cristales Líquidos” (Liquid Crystal Templating, LCT), con dos trayectorias posibles.

En la primera trayectoria (Figura 1.3.8) se propone que, antes de la agregación del silicato al sistema, ya existe una mesofase previa de cristales líquidos, proveniente solo de la interacción del tensoactivo con el agua y, cuando se agrega el silicato, estas especies ocupan la región continua del solvente, depositándose alrededor de la mesofase preexistente, condensando y polimerizando. Una vez terminados los procesos de condensación y polimerización, la mesofase orgánica puede eliminarse por calcinación, formándose así el material inorgánico mesoestructurado, por ejemplo, el material MCM-41.

En la segunda trayectoria (Figura 1.3.9), se sugiere que la adición del silicato al sistema tensoactivo/agua induce un ordenamiento subsecuente del tensoactivo, resultando en la formación de una fase de cristal líquido con el silicato ya incorporado y polimerizado. Nuevamente, al eliminar el agente estructurante por calcinación, se obtiene el material mesoporoso nanoestructurado.

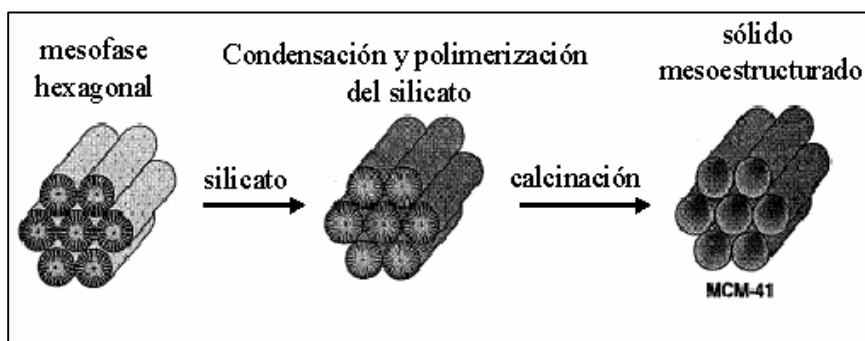


Figura 1.3.8 Trayectoria 1 del mecanismo de formación “*Moldeado de Cristales Líquidos*” para el MCM-41 (esquema modificado a partir de la Figura 5 de la referencia 155)



Figura 1.3.9 Trayectoria 2 del mecanismo de formación “*Moldeado de Cristales Líquidos*” para el MCM-41 (esquema modificado a partir de la Figura 14 de la referencia 155)

1.3.4.5.2. Mecanismo de “*Agregación de Rodillos de Silicato*”

Mediante estudios “*in situ*” de espectroscopia de ^{14}N RMN, realizadas por Davis y col., [198], en la solución acuosa del tensoactivo y en la mezcla de síntesis, se demostró que la fase de cristal líquido no estaba presente en ninguno de estos dos sistemas y, por lo tanto, esta fase no puede ser el agente director de la estructura del material mesoporoso. Obviamente, este resultado refuerza la trayectoria 2 del mecanismo de “*Moldeado de Cristales Líquidos*” (sección 1.3.4.5.1), en donde las micelas orgánicas tipo rodillos, se encuentran desordenadas al azar e interaccionan electrostáticamente con las especies de silicato, generando dos o tres monocapas de sílice alrededor de la superficie externa de las micelas. Estas especies compuestas se organizan al azar, empaquetándose y formando una fase mesoporosa altamente ordenada, con un arreglo hexagonal energéticamente favorable, seguida por la condensación del silicato. Al aumentar el tiempo de calentamiento, las paredes inorgánicas continúan condensando y polimerizando (Figura 1.3.10). El

mecanismo propuesto se denomina “Agregación de Rodillos de Silicato” (Silicate Rod Assembly) [183].

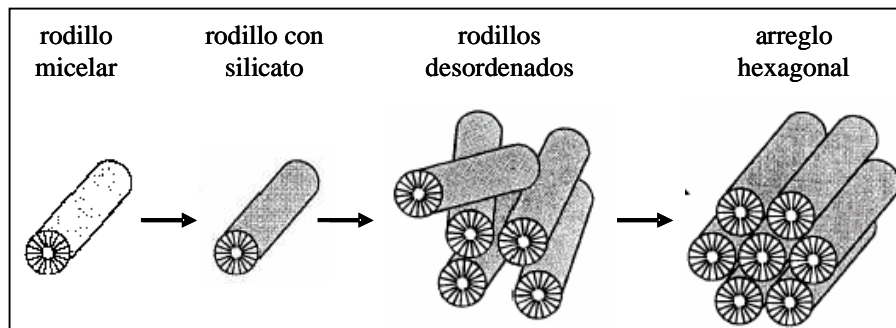


Figura 1.3.10 Mecanismo de formación “Agregación de Rodillos de Silicato” para el MCM-41 (esquema modificado a partir de la Figura 5 de la referencia 160)

1.3.4.5.3. Mecanismo de “Corrugamiento de las Capas de Silicato”

En este mecanismo se propone que cuando la fuente de silicato es agregada a la solución acuosa del tensoactivo, entonces, se disuelve en las regiones acuosas alrededor de las moléculas del tensoactivo promoviendo la organización hexagonal de la mesofase [199].

Primero se forman las cadenas de silicato y luego éstas se ordenan en capas paralelas entre las mesofases hexagonales, las cuales se intercalan entre las cadenas. Un ordenamiento adicional del silicato y, el efecto de carga local, conducen a un corrugado de las capas, las cuales se van cerrando conjuntamente, formándose así los canales hexagonales. Esta transformación ocurre después de 15 minutos de haber adicionado el silicato, conduciendo a la formación del material M41S con un arreglo hexagonal de poros (Figura 1.3.11).

Para un gel de reacción que contenga una proporción de silicato más alta que la del tensoactivo, nuevamente, ocurre la formación de capas silicato, con las mesofases hexagonales intercaladas, pero en esta situación, las capas de silicato son necesariamente más gruesas y no pueden corrugarse. Por consiguiente, el producto resultante mantiene el arreglo laminar del silicato. También, en la Figura 1.3.10 se muestra un esquema de la formación de materiales laminares M41S.

Este mecanismo corresponde al “Corrugamiento de las Capas de Silicato” (“Silicate Layer Puckering”, [183])

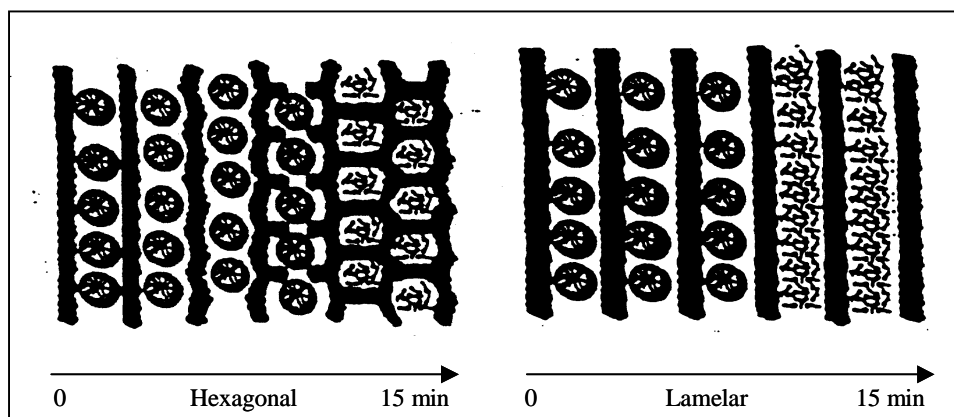


Figura 1.3.11 Mecanismo de Formación de la mesofases hexagonal (izquierda) y laminar (derecha) de los materiales M41S sin calcinar (figura modificada a partir del esquema 1 de la referencia 199)

1.3.4.5.4. Mecanismo de “Hojas Plegadizas” (“Folded Sheets”)

La transición de una fase laminar de sílice a otra con arreglos hexagonales de poros ocurre, también, en los materiales FSM [154]; preparados a partir de la intercalación del tensoactivo alquiltrimetilamonio en la kanemita, un tipo de silicato de sodio hidratado, compuesta de hojas de sílice en monocapas. Después de intercalarse las moléculas del tensoactivo, por un intercambio iónico, en la estructura laminada de sílice, ésta se pliega alrededor de estas moléculas y, entonces, condensa formando una mesoestructura hexagonal (Figura 1.3.12). El producto final es muy parecido al MCM-41, perdiendo la semejanza con la estructura original de la kanemita. Sin embargo, Vartuli [184] reportó que las estructuras laminadas se encuentran retenidas en los materiales mesoporosos derivados de la kanemita. Este mecanismo de formación se denomina “Hojas Plegadizas” (“Folded Sheets”, [183,200])

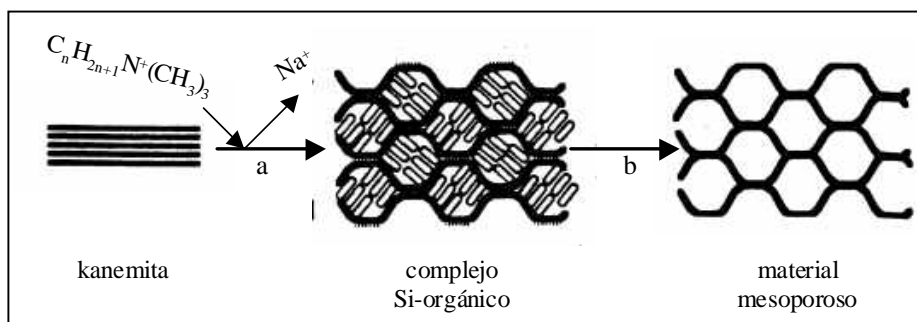


Figura 1.3.12 Mecanismo de Plegamiento de las hojas de silicato de la kanemita alrededor de las moléculas de tensoactivo intercaladas. a) Intercambio iónico, b) Eliminación de la fase orgánica por calcinación (figura modificada a partir de la Figura 5 de la referencia 154)

1.3.4.5.5. Mecanismo de “Igualación de la Densidad de Carga”

Monnier y col., [158] han establecido que existen tres fenómenos estrechamente acoplados, que se identifican como cruciales, en el mecanismo de formación de las mesofases del sistema tensoactivo/silicato (denominado de “Igualación de la Densidad de Carga”, [183]). Éstos son: a) formación de enlaces multidentados entre los oligómeros del silicato y el tensoactivo catiónico; b) polimerización preferencial de los silicatos en la interfaz tensoactivo/silicato; c) igualación de la densidad de carga entre los oligómeros de silicato y las moléculas del tensoactivo a través de interfaz tensoactivo/silicato.

En la Figura 1.3.13 se encuentra en forma esquemática el mecanismo propuesto para la transformación de la mesofase laminar de un sistema tensoactivo/silicato a la mesofase hexagonal. Los pequeños oligómeros de sílice (no mostrados explícitamente en la región gris SiO_2), a la izquierda de la figura, actúan como ligandos multidentados con una densidad de carga suficientemente alta para permitir una configuración laminar del tensoactivo. Conforme la polimerización de la sílice procede, la disminución de la densidad de carga de los polianiones más grandes de sílice provocan el aumento del área media del grupo polar del tensoactivo en el armazón, conduciendo la transformación de la mesofase laminar en hexagonal.

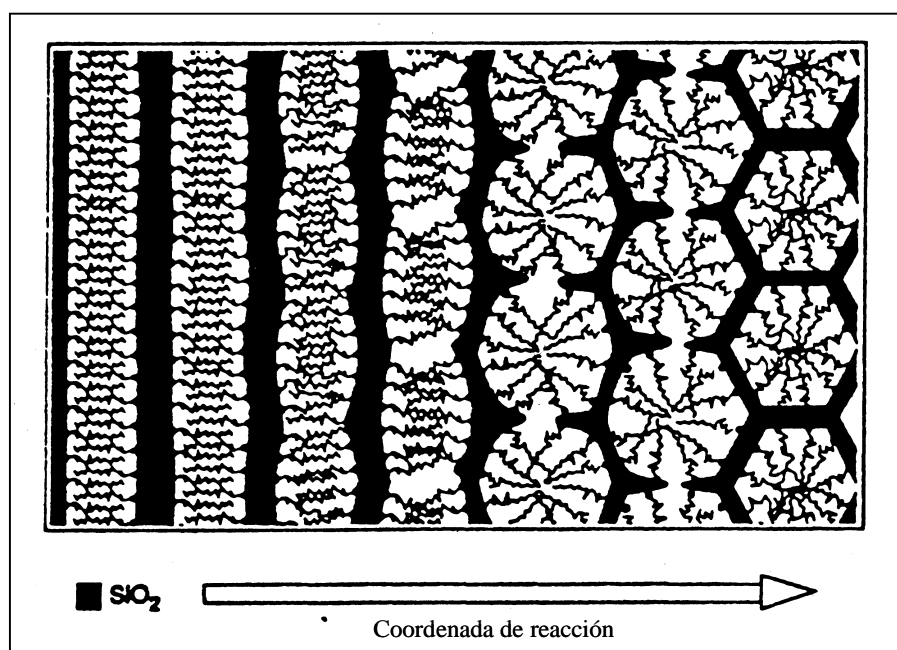


Figura 1.3.13 Mecanismo de “Igualación de la Densidad de Carga”. La curvatura está inducida por la igualación de la densidad de carga. La flecha indica la coordenada de reacción (esquema modificado a partir de la Figura 4 de la referencia 158)

La fase laminar está favorecida a un pH alto y un grado de polimerización de la fuente de sílice bajo. Mientras que la fase hexagonal está favorecida a un pH bajo y a un alto grado de polimerización de la fuente de sílice.

1.3.4.5.6. Mecanismo de “Moldeado Cooperativo Tipo Cristal Líquido”

Huo y col., [169] establecieron un mecanismo de formación general, la formación cooperativa de mesofases orgánicas/inorgánicas. En este mecanismo, la densidad de carga multidentada de las especies solubles inorgánicas determina la disposición inicial de las especies orgánicas y, las posibilidades de los arreglos. Así las porciones hidrofóbicas de la fase orgánica se organizan de una forma cooperativa, bajo la restricción de la igualación de la densidad de carga, formando la mesoestructura.

Este es un modelo dinámico que no requiere la existencia de un arreglo orgánico preorganizado, y si hay alguno presente, la organización cooperativa de la mesofases orgánica/inorgánica podría crear nuevas configuraciones de arreglos orgánicos.

Este modelo es aplicable a una gran variedad de fases precursoras tensoactivas e inorgánicas, en las que se podrían formar arreglos tridimensionales bifásicos. En el caso específico de la síntesis de materiales mesoporosos ordenados, en medio alcalino, el mecanismo de formación (Figura 1.3.14) es el siguiente,

- A) Las moléculas de una sola cadena de tensoactivo reaccionan preferencialmente con los polianiones de silicato, los cuales desplazan a los contraiones del tensoactivo. Las micelas sirven como una fuente proveedora de moléculas de tensoactivo, o se rearreglan de acuerdo a las restricciones de la densidad de carga aniónica y de empaquetamiento.
- B y C) Se lleva a cabo una nucleación y una precipitación rápida de arreglos organizados con configuraciones determinadas por la interacción cooperativa de los pares iónicos cargados, la geometría y las fuerzas orgánicas de tipo van der Waals. La condensación del silicato, en esta etapa de baja temperatura, es mínima.
- D) Condensación y polimerización de la fase de silicato al incrementarse el tiempo y la temperatura. La carga eléctrica del armazón de silicato disminuye durante este proceso y puede conducir a transiciones de fase tipo cristal líquido, la fase del tensoactivo se reorganiza al efectuarse el cambio de la densidad de carga en la interfaz tensoactivo/silicato.

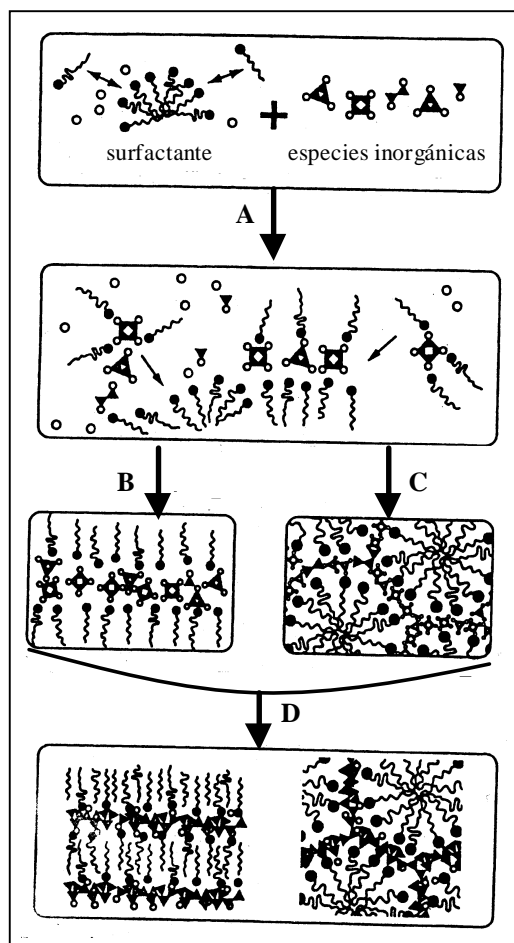


Figura 1.3.14 Mecanismo Generalizado de Moldeado Cooperativo tipo Cristal Líquido. A) nucleación cooperativa, B) y C) formación del cristal líquido con las especies inorgánicas, D) polimerización inorgánica y condensación (esquema modificado a partir de la Figura 1 de la referencia 169)

1.3.4.5.7. Mecanismo de “Cristales Líquidos Silicatrópicos”

Firouzi y col., [187] informaron acerca de un procedimiento alternativo para la organización cooperativa inorgánica/orgánica, el cual consiste en la generación de arreglos periódicos uni-, bi-, o tridimensionales de agregados inorgánico/orgánicos, formados a partir de las moléculas del tensoactivo y los iones inorgánicos de la sílice. Sugirieron, en este mecanismo, que en cualquier sistema tanto la estructura como la simetría están determinadas por interacciones dinámicas, entre las especies orgánicas e inorgánicas, según la termodinámica de equilibrio. No se requieren arreglos orgánicos preorganizados con un orden de largo alcance para la nucleación de la fase inorgánica. Así que, un agregado micelar de moléculas orgánicas frecuentemente se reorganizará con la adición de

especies inorgánicas para formar nuevas morfologías. La estructura y el comportamiento de los agregados inorgánico/orgánicos son particularmente dependientes de la naturaleza de las especies inorgánicas y, de sus interacciones electrostáticas y estéricas con las especies orgánicas. La temperatura, la fuerza iónica, el pH, y la concentración, controlan la dirección y naturaleza del crecimiento del arreglo organizado.

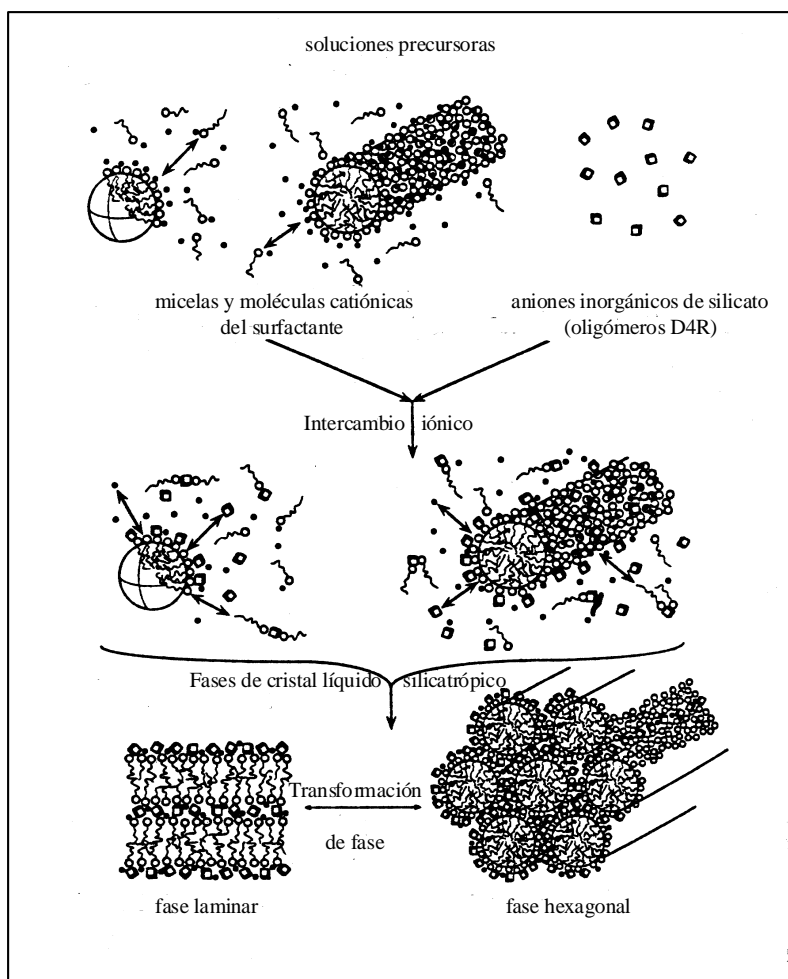


Figura 1.3.15 Diagrama esquemático del mecanismo de la organización cooperativa entre el tensoactivo y el silicato para la formación de mesofases de Cristales Líquidos Silicatrópicos (SLC) (esquema modificado a partir de la Figura 4 de la referencia 187)

Bajo condiciones de síntesis que evitan la condensación de las especies de silicato, esto es, bajas temperaturas y soluciones alcalinas ($\text{pH} \approx 14$), estos investigadores encontraron que es posible la autoagregación cooperativa de los silicatos y los tensoactivos. Mediante las técnicas de espectroscopía de ^2H y ^{29}Si RMN, y la dispersión de neutrones de ángulo pequeño, demostraron que la solución micelar de bromuro de cetiltrimetilamonio se transforma a una fase hexagonal en la

presencia de los aniones de silicato; lo cual es consistente con el efecto que provocan los electrolitos sobre las transiciones micelares de fase. Los aniones de silicato se intercambiaron iónicamente con los contraiones halogenuro del tensoactivo, formando una fase denominada “cristal líquido silicatrópico” (SLC) que involucraba micelas cilíndricas de tensoactivo incrustadas de silicato (Figura 1.3.15). La fase SLC mostró un comportamiento similar a las fases de los sistemas liotrópicos, excepto que la concentración del tensoactivo para formar esta fase es baja y, que los contraiones silicato son reactivos. El calentamiento de la fase SCL provocó, en el caso de la formación del MCM-41, que los silicatos condensaran irreversiblemente.

Además de las interacciones electrostáticas, se mostró que, en condiciones altamente alcalinas ($\text{pH} \approx 14$), hay una unión preferencial del grupo hidrofílico del amonio a los aniones multicargados de silicato D4R (cuatro anillos dobles $[\text{H}_n\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{(8-n)-}$).

A este mecanismo se le denomina formación de “Cristales Líquidos Silicatrópicos” [183].

1.3.4.5.8. *Mecanismo de Formación en Condiciones Ácidas*

Así como existe el mecanismo de formación del material MCM-41 en condiciones básicas, asistido por la condensación de especies moleculares oligoméricas aniónicas de silicato coordinadas a las moléculas catiónicas del tensoactivo (S^+T), la principal fuerza directriz para la autoagregación, en medio muy ácido, es la energía electrostática en la interfaz tensoactivo/silicato, incluyendo los enlaces de hidrógeno.

A concentraciones altas de soluciones hidrohalogenadas, la región hidrofílica del tensoactivo está rodeada por iones halogenuro que forman una doble capa eléctrica con una periferia cargada negativamente (S^+X^-). La fuente de sílice (como TEOS, SiCl_4) hidroliza, a este pH, formando ácido silícico e intermediarios oligoméricos cargados positivamente. Los grupos alcoxi y silanol son protonados fácilmente, por ejemplo, a: $\equiv\text{Si}(\text{OH}_2)^+$, en un medio extremadamente ácido ($\text{pH} \rightarrow 0$). Las especies de sílice cargadas positivamente (I^+) son atraídas electrostáticamente a la porción aniónica del par iónico del tensoactivo (S^+X^-) formando una triple capa eléctrica ($\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$), en donde los iones halogenuro (X^-) se coordinan a través de interacciones electrostáticas a los grupos silanol protonados. Las interacciones entre la sílice catiónica y los grupos catiónico de los arreglos micelares/halogenuro son la fuerza dominante para iniciar el proceso de autoagregación en un medio altamente ácido.

Durante el proceso cooperativo de agregación de las especies moleculares de sílice en medio ácido, ocurre la precipitación y algún grado de polimerización. En este proceso, los protones asociados a las especies de sílice, junto con el exceso de iones halogenuro asociados, son excluidos hasta que se forma un armazón inorgánico neutro. El catión tensoactivo S^+ y el ión halogenuro X^- (en proporción 1:1) están asociados probablemente con el ácido polisílico neutro (sílice que contiene el grupo silanol) del armazón a través de uniones del tipo: $\equiv Si - OH \cdot X^- S^+$. La concentración de H^+ , de acuerdo a este mecanismo, debería ser la misma antes y después de la síntesis; lo cual se ha constatado experimentalmente.

Este mecanismo electrostático mediado por el ion (S⁺X⁻T⁺) está sustentado por la siguiente evidencia experimental:

- I. La presencia de especies catiónicas de sílice a $pH < 2$ y el hecho de que la concentración de H^+ en la solución no cambia durante la síntesis
- II. La proporción 1:1 de tensoactivo/halogenuro de los productos hexagonal y laminar
- III. La fácil eliminación del tensoactivo con etanol
- IV. La observación de que el TEOS y el $SiCl_4$ forman productos mesoestructurados, mientras que cuando se utiliza como fuente de sílice el Cab-O-Sil (SiO_2), que no hidroliza en condiciones ácidas, no forma productos mesoestructurados.
- V. La dependencia que presentan las síntesis con el tipo de anión, esto es, la obtención de diferentes productos con Cl^- , Br^- y oxi-aniones

Es claro, por lo expuesto antes, que el mecanismo propuesto para la síntesis en medio altamente ácido (S⁺X⁻T⁺) no es el mismo que el de la síntesis en medio básico (S⁺T⁺).

1.3.4.5.9. Otros Mecanismos de Formación

Zhang y col., [201] realizaron mediciones “*in situ*” de resonancia paramagnética electrónica (RPE), para seguir la formación de los materiales M41S. Las mediciones se realizaron en las mezclas de reacción que condujeron a la formación, a temperatura ambiente, de materiales hexagonales (MCM-41) y lamelares (MCM-50).

La formación del MCM-41 ocurre en dos etapas. La primera etapa empieza inmediatamente después de mezclar la fuente de sílice con la solución de tensoactivo e involucra la formación de microdominios con un orden hexagonal. Estos dominios consisten de rodillos micelares encapsulados por oligómeros de iones de silicato. A temperatura ambiente esta etapa dura de 3 a 5 minutos. La segunda etapa, mucho más lenta (1 a 1.5 h), involucra la polimerización del ion silicato en la interfaz

tensoactivo/silicato; lo que resulta en el endurecimiento de la fase inorgánica, y al mismo tiempo en una restricción del movimiento de las moléculas del tensoactivo en la interfaz. Esta etapa requiere una proporción mínima de silicato/tensoactivo; por debajo de esta proporción, la polimerización no se iniciaría.

La formación del sólido laminar MCM-50 a temperatura ambiente es considerablemente más lenta y parece involucrar varias etapas con varias estructuras que presentan un orden de largo alcance. El producto final es una mezcla de dos fases lamelares.

Galarneau y col., [202], realizaron estudios *in situ* de resonancia paramagnética electrónica (RPE) sobre los sistemas acuosos de bromuro de cetiltrimetilamonio y una fuente inorgánica de sílice en medio alcalino, para investigar el mecanismo formación de la estructura de la sílice moldeada por micelas. Y encontraron que la formación de la estructura transcurre fundamentalmente en dos etapas (Figura 1.3.16).

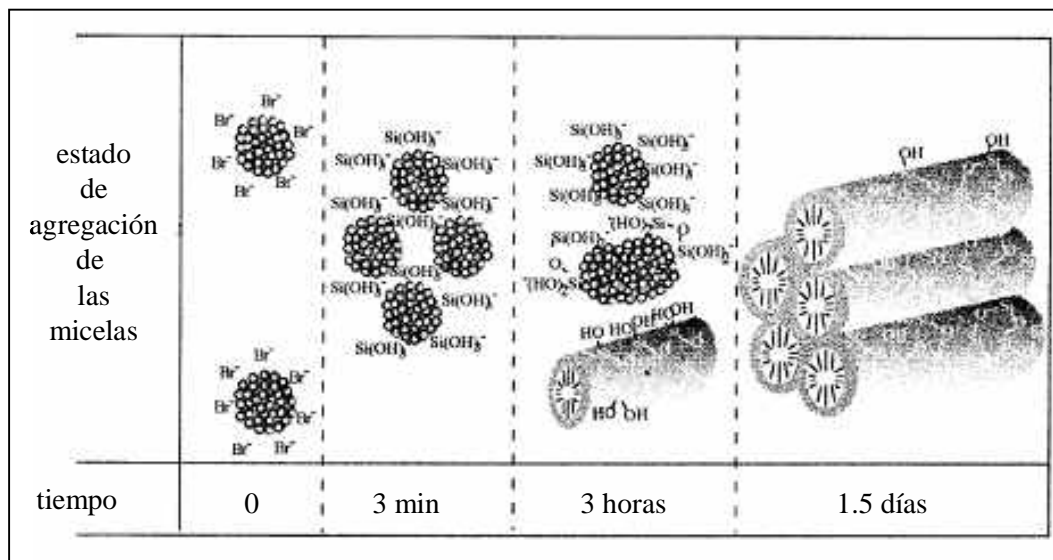


Figura 1.3.16 Vista esquemática del proceso de la formación de la sílice moldeada por micelas a 323 K. Primera etapa: en los primeros minutos después de la adición de la solución de silicato a la solución micelar, el silicato reemplaza al bromuro como contraión del tensoactivo catiónico y forma una mesofase pobremente ordenada. Segunda etapa: alargamiento y condensación de las micelas cubiertas de sílice. El resultado final de esta condensación es la estabilización de un mesofase hexagonal ordenada (esquema modificado a partir de la Figura 8 de la referencia 202)

En la primera etapa, que dura unos cuantos minutos, el silicato reemplaza al ion bromuro como contraión del tensoactivo catiónico, mediante un proceso aleatorio del silicato sobre la micela y la

adsorción de la micela sobre el silicato, formando una mesofase pobremente ordenada. Durante la segunda etapa, la cual es lenta, se presenta un alargamiento y condensación de las micelas cubiertas de sílice hasta la formación y estabilización de la mesofase hexagonal.

Zhang y col., [203] investigaron el mecanismo de formación del material mesoporoso con simetría hexagonal MCM-41, basado en sílice, por medio de RPE. Las síntesis se realizó en condiciones básicas, a temperatura ambiente, en la presencia de TEOS como fuente de sílice y utilizando cloruro o bromuro de cetiltrimetilaminio como tensoactivos. Durante el curso de la reacción, dos etapas ocurren claramente. La primera es rápida y corresponde a la interacción entre los oligómeros de silicato, formados en la solución acuosa, y las moléculas del tensoactivo en la superficie de la micela, transformando las micelas cuasiesféricas en un arreglo hexagonal con una matriz “suave” de sílice parcialmente condensada. Esta última sufre una condensación adicional y una deshidratación durante la segunda etapa (lenta) de la reacción.

Estos científicos también investigaron la influencia del pH y de la proporción de sílice a tensoactivo sobre la cinética de formación, *in situ*, del MCM-41 en condiciones ácidas y básicas, por medio de RPE [204]. El mecanismo de formación que surge de los resultados obtenidos confirma el mecanismo previamente sugerido [203]. Esto es, la primera etapa de la reacción es rápida y los oligómeros de silicato, formados en solución acuosa, interaccionan con el tensoactivo en la interfaz micelar, cambiando su forma agregada a un arreglo hexagonal con una matriz “suave” de sílice parcialmente condensada. Esta última, experimenta una condensación adicional y una deshidratación durante la segunda etapa (lenta) de la reacción. A partir de la mezcla TEOS-H₂O-CTAC, a temperatura ambiente y bajo condiciones básicas, se muestra que la formación del MCM-41 es más rápida cuando se incrementa el pH, mientras que en condiciones ácidas es lenta (con el incremento el pH). Según estos resultados la etapa determinante es la condensación del silicato, la cual depende fuertemente de la rapidez de la hidrólisis del TEOS. El pH del sistema también determina la carga y la estructura de los oligómeros formados en solución, los cuales a su vez establecen la estructura de la interfaz sílice/tensoactivo y la del producto final. Además, la relación tensoactivo a sílice determina la densidad de silicato en la interfaz, lo que afecta la condensación de la sílice en ésta.

El mecanismo de formación del material de sílice con aluminio y “moldeado” por micelas, se investigó, *in situ*, mediante RPE y DRX [205]. Encontrándose que la cinética de formación de la sílice moldeada por micelas depende entre otras cosas de la longitud de la cadena del tensoactivo (n-*n*-alquiltrimetilamonio), una formación más rápida ocurre cuando la cadena del tensoactivo es más grande. El análisis de los espectros de RPE mostraron una disminución de la movilidad de la sonda y,

por consiguiente, de las micelas del tensoactivo a lo largo de la reacción, debido a la formación de una red inorgánica en la superficie de la micela, es decir, que las micelas más grandes presentan más pronto una disminución de la movilidad. Según los resultados de DRX, esta disminución de movilidad corresponde a la transformación de un sólido amorfo (presente en el análisis de RPE en el tiempo 0) a un material hexagonal ordenado “moldeado” por micelas.

Frasch y col., [206] investigaron los sistemas precursores bajo las condiciones de síntesis que conducen a la formación del material MCM-41 antes de la precipitación, y para ello, utilizaron técnicas *in situ* de espectroscopia de ^{29}Si RMN de líquidos, con el fin de determinar el tipo de especies de silicato en los sistemas, y de sondeo por fluorescencia, para determinar la variación de las propiedades de las micelas de BCTA y CTAC en función de las adiciones sucesivas de grandes excesos de OH^- y silicato. El intercambio iónico entre el silicato y el contraión fue estudiado recientemente, generando información sobre los cambios de las propiedades de las micelas inducidos por las especies inorgánicas. Se realizaron medidas por fluorescencia en soluciones muy alcalinas de BCTA y silicato de sodio (pH = 13.6), antes de la polimerización de la sílice (pH = 11.6). Los resultados mostraron solo un efecto pequeño en el tamaño de la micela (inicialmente esférica) y sólo un pequeño intercambio de los contraiones de bromuro, ligados a la micela, por los hidróxidos y/o los iones silicato adicionados, incluyendo la condición de un exceso grande de la última especie. Por consiguiente, no es probable que el intercambio iónico en solución sea el paso determinante del proceso de formación de la mesofase. Considerando estos resultados, se propuso un nuevo modelo (Figura 1.3.17) para la formación de la sílice mesoestructurada, donde el paso determinante es la formación de los prepolímeros de sílice.

El estado A, de la Figura 1.3.17, representa la solución acuosa inicial $\text{CTA}^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}^-$ o Cl^-), la cual contiene micelas esféricas en equilibrio con los iones tensoactivos libres y contraiones libres, se ha representado a una micela con aproximadamente el 80 % de los iones tensoactivos neutralizados por los contraiones confinados. La etapa 1 consiste en la adición, al sistema original, de especies de silicato en un medio altamente alcalino. Una pequeña fracción de iones bromuro confinados en la micela se intercambian por iones OH^- o por iones silicato, como se representa en el estado B, en donde la micela tiene un ión silicato confinado, pero la mayoría de los contraiones confinados siguen siendo los iones bromuro. En la etapa 2 se disminuye el pH del sistema y se provoca un calentamiento. El efecto de estos factores externos es iniciar la polimerización de las especies de silicato, lo cual resulta en la formación de prepolímeros de sílice de bajo grado de polimerización, como se representa en el estado C del sistema.

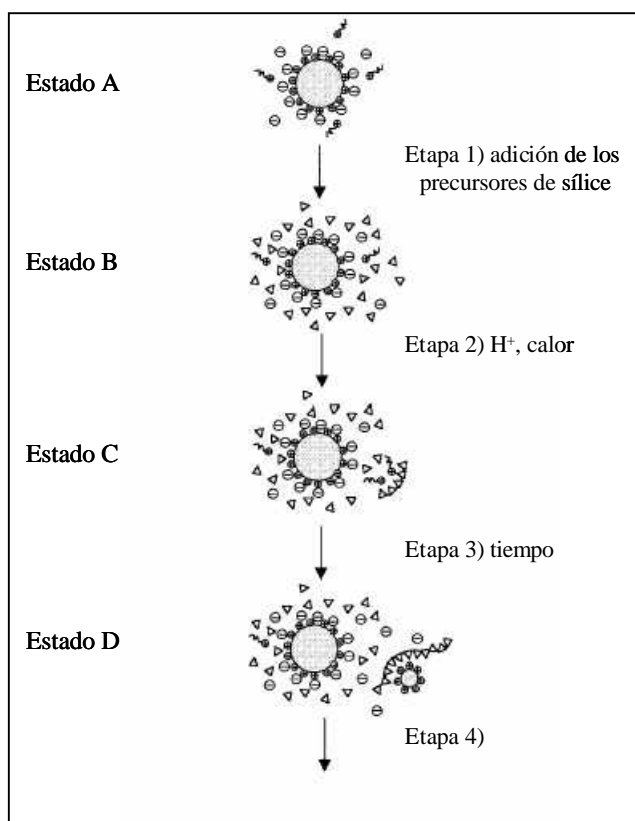


Figura 1.3.17 Representación esquemática y simplificada de la formación del MCM-41. Estado A: micela catiónica inicial con los contraiones confinados (representados en contacto con los grupos de cabeza del tensoactivo, porcentaje de contraiones ligados \approx 80%). Estado B: no hay (o hay muy poco) intercambio iónico entre los iones bromuro confinados y los iones silicato y/o hidróxidos. Estado C: formación de prepolímeros silíceos (de bajo grado de polimerización) que pueden ligar a los iones tensoactivos libres. Estado D: los prepolímeros han crecido, convirtiéndose en polímeros que pueden ligar más iones tensoactivos de una manera cooperativa, formándose agregados a expensas de las micelas. La precipitación ocurre cuando los iones complejos alcanzan un tamaño grande y son neutros (esquema modificado a partir de la Figura 5 de la referencia 206).

Se asume que estos prepolímeros están cargados negativamente, cuando se inicia la precipitación, ya que el pH está muy por encima del punto isoeléctrico de la sílice. Los prepolímeros pueden comenzar a unirse con algunos iones tensoactivos, y la cantidad de estos iones confinados junto con la cooperatividad del enlace se incrementa rápidamente con el grado de polimerización del polielectrolito (modelo similar al propuesto por Huo [168]). Después de transcurrido un tiempo, en el cual el pH disminuye (etapa 3), los prepolímeros de silicato siguen creciendo y pueden entonces unirse a más moléculas del tensoactivo de una manera más cooperativa, esto es, bajo la forma de agregados tipo micelas. Esto corresponde al estado D. A partir de la etapa 3 y en adelante, las micelas actúan simplemente como reservorios de iones tensoactivos, que se unen (según se requieran) a los

polímeros de silicato, que se están formando y creciendo, y se consumen progresivamente. La acumulación de iones silicato en la superficie de la micela no es importante en el mecanismo de formación. El estado D corresponde al sistema justo antes de la precipitación de los complejos del tipo polímero de silicato/tensoactivo que ocurre vía la etapa 4. Los complejos son eléctricamente neutros (incluyen un ión tensoactivo por cada unidad cargada repetida del polímero) y mesomórficos. Al parecer el tensoactivo juega un papel muy importante en la organización del complejo polielectrolito/tensoactivo hacia una fase mesomórfica (aunque esta etapa aún no es conocida en forma precisa). El crecimiento de los poli-iones de silicato mantiene a los iones tensoactivos unidos bajo la forma de agregados hasta que su carga es totalmente neutralizada. La precipitación ocurre en este punto, acompañándose por un ensamble y organización de los complejos aislados hacia una fase mesomórfica, para producir materiales mesoporosos organizados de sílice.

Ågren y col., aplicaron, *in situ*, la técnica de SASXS (small angle synchrotron X-ray scattering) [207] en una mezcla TEOS-H₂O-BCTA-NH₃ a 303 K, la cual se encontraba en un reactor de flujo continuo con un tiempo de resolución de 0.3 s, para analizar la influencia del butanol y hexanol en el ordenamiento de las mesofases BCTA/silicato. Cuando no se agregó ninguno de los alcoholes observaron la formación de un material con simetría hexagonal que se completó dentro de los primeros 5 minutos después de mezclar los reactivos. Bajo estas condiciones experimentales, no observaron ninguna fase intermedia. Con la adición de cualquiera de los dos alcoholes se favorecieron las estructuras de curvatura baja, siendo el efecto del hexanol más pronunciado que el del butanol. Dependiendo de la composición del sistema de reacción, observaron la presencia de una, dos y hasta tres fases. Estas observaciones pueden explicarse sobre la base de los coeficientes de reparto de los alcoholes en las micelas, al considerar una mayor afinidad de éstos por los agregados micelares debido, probablemente, a los cambios en el tiempo de la concentración del cosolvente no incorporado dentro de la mesofase.

Experimentos de SAXS “*in situ*” se llevaron a cabo para estudiar la formación de la fase cúbica bicontinua MCM-48. Bajo ciertas condiciones experimentales, Pevzner y col., [208] encontraron que los cambios del parámetro de empaquetamiento del tensoactivo, establecido por los parámetros de reacción dependientes del tiempo y de la temperatura, resultaron en una sucesión de cambios de fase, por ejemplo, de hexagonal → laminar → hexagonal → cúbica. La fase cúbica se formó solo después de calentar, como un resultado del colapso de la fase hexagonal.

Más recientemente, una transformación de fases semejante fue señalada por Landry y col., [209], al utilizar una mezcla similar de reacción (TEOS + CTA⁺ + NaOH). El material MCM-41 se obtuvo a temperatura ambiente. Al calentar la mezcla a 387 K y antes de que la mesofase hexagonal estuviera totalmente polimerizada, se observaron transformaciones de fase: hexagonal → lamelar y lamelar → cúbica, consecutivamente. La transformación de la fase hexagonal a la cúbica se esperaba que fuese similar a la transformación de fases H α → Q α observada en los sistemas de cristal líquido. Pevzner y col., [208], encontraron que esta transformación de fases también es debida a un cambio en el parámetro de empaquetamiento del tensoactivo, el cual aumenta como resultado de un aumento en el volumen micelar provocado por la acción del etanol (producto derivado de la hidrólisis del TEOS) en la fase orgánica. Sin embargo, aparte de la presencia del alcohol, otro factor determinante es la naturaleza del alcohol, así como los grados de polimerización de las especies de silicato, los cuales también juegan un papel importante en el proceso de la transformación. La presencia de una fase laminar intermedia (fase cinética), durante la transformación de fases, se debe a la unión longitudinal de poros hexagonales (fusión de cilindros). Este mecanismo entra en competencia con otro que involucra la unión transversal (ramificación de cilindros) que conduce a la mesofase cúbica (fase termodinámica).

En otro estudio [210], se confirmó el papel que juega el parámetro de empaquetamiento del tensoactivo en las transformaciones de fase. La igualación entre la densidad de carga interfacial del armazón de sílice inorgánico y la densidad de carga de los grupos de cabeza del tensoactivo también afecta las transformaciones cinéticas, lo que explicaría las transformaciones continuas (lamelar → hexagonal) o discontinuas (hexagonal → lamelar) observadas en los patrones de XRD.

O'Brien y col., [211] investigaron la formación de silicatos mesoporosos FSM-16 y MCM-41. Ambos materiales despliegan un arreglo hexagonal de mesoporos. Estos materiales difieren en la naturaleza de la fuente de sílice, por ejemplo, el primero se preparó a partir de la kanemita, que es un polisilicato laminado. Los resultados indican que los materiales FSM-16 se forman a partir de un medio que contiene varias fases de silicato intercaladas; mientras que, bajo las condiciones experimentales de formación del MCM-41, no se detectaron fases ordenadas silicato/tensoactivo. Este estudio apoya la propuesta basada en que la fase hexagonal FSM-16 se deriva a partir de las hojas de kanemita.

1.3.4.5.10. Mecanismo de Formación a Partir de Tensoactivos No Iónicos

Aunque numerosos estudios tienen que ver con los mecanismos de formación de sílice mesoporosa organizada preparada en la presencia de tensoactivos catiónicos, unas cuantas contribuciones se enfocan en la formación de sólidos obtenidos en la presencia de tensoactivos no iónicos. Pueden usarse muchos tensoactivos no iónicos de alquil éter poli-(oxietileno) con diferentes longitudes de cadenas lipofílicas o hidrófilicas. Los materiales obtenidos pueden mostrar una estructura desordenada del canal, como se observó para los sólidos llamados MSU-X [173] o un arreglo hexagonal de los mesoporos muy bien ordenado. En estos casos, las interacciones del tipo enlaces hidrógeno o van der Waals entre las especies orgánicas e inorgánicas están normalmente involucradas en la formación de estos sólidos.

Boissière y col., [212] prepararon, recientemente, sílice mesoporosa del tipo MSU-X al utilizar un proceso de síntesis de dos pasos asistida por fluoruro. El primer paso consiste en la hidrólisis de un alcóxido de silicio en una solución de un tensoactivo no iónico del tipo alquil éter poli(óxido de etileno), en un intervalo de pH en donde no ocurre la condensación de la sílice. La condensación de la sílice es controlada y catalizada agregando una sal de fluoruro. El primer paso fue caracterizado totalmente a través de ^{29}Si RMN de líquidos, dispersión de rayos-X de ángulo pequeño (SAXS) y dispersión de luz dinámica (DLS). Los resultados mostraron claramente que las micelas híbridas, estables y monodispersas se formaban durante este primer paso. Al principio, los oligómeros pequeños de silicato interactúan con las cadenas de POE de las micelas esféricas, entrando en la capa palizada micelar. Entonces, estos oligómeros de baja reticulación pueden crecer afuera de la palizada y conducir a objetos híbridos cuyo tamaño, dependiendo de la proporción Si a tensoactivo de la mezcla inicial, puede adaptarse entre 7 y 12 nm. En otra contribución [213], estos investigadores demostraron que el silicato de sodio puede usarse ventajosamente como una fuente de sílice de bajo costo para este proceso de síntesis de dos pasos asistida por fluoruro.

Una serie de materiales silíceos fue preparada por Su y col., [214,215], en presencia de tensoactivos del tipo alquil éter poli(óxido de etileno), al variar la concentración del tensoactivo sobre un intervalo amplio. Sorprendentemente, para una concentración alta del tensoactivo (50 % en peso) en la que se tiene una mesofase de cristal líquido hexagonal (H_1), se obtuvo un material silíceo mesoestructurado y desordenado del tipo gusano. Para una concentración menor

a 30 % en peso, se formó una mesofase bien ordenada de sílice hexagonal. Este resultado apoya al mecanismo de autoensamblado cooperativo propuesto por Stucky y colaboradores [187]. Para concentraciones altas del tensoactivo, las interacciones de las especies de sílice con las cabezas hidrófilas PEO del tensoactivo perturban el arreglo hexagonal preformado de las micelas.

Considerando la gran variedad de procedimientos que con éxito se han aplicado a la síntesis de materiales mesoporosos nanoestructurados, parece que ningún mecanismo de formación universal está en operación. El mecanismo de igualación de la densidad de carga parece tomar en cuenta la mayoría de las características observadas cuando las interacciones electrostáticas dominan. Sin embargo, aún las interacciones débiles de enlaces de hidrógeno parecen ser suficientes para la producción de un compuesto mesoestructurado. Además, en sistemas donde la concentración del tensoactivo es suficientemente alta para formar una mesofase del tensoactivo, la simetría de la mesofase parece ser determinada solamente por el tensoactivo. Claramente un trabajo mas detallado, concerniente al mecanismo de formación de compuestos mesoestructurados inorgánico-orgánico aplicando técnicas *in situ* durante la síntesis, es necesario para elucidar las posibles diferencias en el mecanismo de formación entre las diferentes rutas de síntesis.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Introducción

El interés central de este trabajo de investigación consistió en establecer las condiciones de síntesis de los materiales nanoestructurados de sílice a partir de los precursores: metasilicato de sodio pentahidratado, una fuente de sílice, y tres diferentes agentes estructurantes: bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA), un tensoactivo catiónico; Tritón X-100, un tensoactivo no iónico del tipo alquilo poli(óxido de etileno) $C_{12}EO_8$, y Pluronic L64, un tensoactivo no iónico del tipo copolimérico en tribloque poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (POE-POP-POE).

Para establecer las condiciones de síntesis se estudiaron los efectos de los agentes estructurantes y otras variables de síntesis sobre la estructura (o simetría) de los materiales sintetizados. Entre las variables de síntesis estudiadas se encuentran: la concentración del agente estructurante, la proporción tensoactivo/fuente de sílice, el pH de la solución, la temperatura y tiempo de reacción y la adición de etanol.

El interés particular en el caso de las síntesis al utilizar el tensoactivo BCTA, fue mostrar que el metasilicato de sodio pentahidratado funciona como una fuente de sílice apropiada en la preparación de materiales nanoestructurados de sílice (igual que otras fuentes como: silicato de sodio, ortosilicato de tetraetilo, sílice fumante, etc.), ya que en el momento en que se realizaron los experimentos no se había publicado en la literatura (al parecer) ninguna síntesis con esta fuente de sílice.

Una vez que se mostró que el metasilicato de sodio pentahidratado efectivamente funcionaba como una fuente de sílice en las síntesis con BCTA, entonces, se estudió la factibilidad de que el Tritón X-100 y el Pluronic L64 funcionasen como agentes estructurantes en la formación de los materiales nanoestructurados de sílice.

También, se realizaron algunos estudios sobre los sistemas precursores, con el propósito de obtener algún conocimiento sobre los mecanismos de formación de los materiales nanoestructurados, para lograr, en un futuro, un mejor control de los parámetros de síntesis. La mayoría de estos estudios se realizaron sobre los sistemas precursores de las síntesis con BCTA y metasilicato de sodio pentahidratado.

Por otra parte, el estudio de los sistemas precursores y la caracterización de los materiales sintetizados se realizaron mediante técnicas muy diversas, tales como: conductividad, acidez en solución (pH), dispersión de luz, resonancia magnética multinuclear de líquidos y sólidos, microscopía

electrónica de transmisión, difracción de rayos X de polvos, cromatografía en fase líquida (HPLC) y análisis textural (adsorción-desorción de nitrógeno).

En este capítulo se establece la metodología experimental realizada sobre los sistemas precursores y los de síntesis para lograr los objetivos de la investigación.

2.2. *Reactivos y Equipo*

Reactivos Químicos

- ✓ Ácido Clorhídrico (HCl, Baker y Merck)
- ✓ Bromuro de cetiltrimetiamonio ($C_{19}H_{42}BrN$, Merck, Aldrich) de una pureza mínima de 99%
- ✓ Metasilicato de sodio pentahidratado ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, Merck) de una pureza mínima de 97%
- ✓ Pluronic L64 (BASF)
- ✓ Soluciones estándares de calibración de conductividad 10 a 100000 $\mu S/cm$ (VWR Scientific)
- ✓ Tritón X-100 (Merck)
- ✓ Tritón X-100 (Sigma) [9002-93-1] Lote 16H1421

Estos reactivos se utilizaron sin realizarles ningún tratamiento adicional.

Equipo

- ✓ Celda de conductividad CDC865 Radiometer Copenhagen
- ✓ Desionizador de Agua Millipore
- ✓ Difractómetro de rayos-X Siemens D-500 con radiación de cobre y un monocromador de radiación para $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
- ✓ Electrodo combinado vidrio/referencia pH3006 Radiometer Copenhagen
- ✓ Espectrómetro de RMN de líquidos Bruker DMX-500
- ✓ Medidor de Conductividad CDM 230 Meter-Lab Radiometer Copenhagen
- ✓ Medidor de pH PHM220 Meter-Lab Radiometer Copenhagen Meter-Lab Radiometer Copenhagen
- ✓ Microscopio Electrónico Philips CM-200 acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X (Edax).

- ✓ Sensor de temperatura T201 Radiometer Copenhagen
- ✓ Sistema de adsorción de gas Micromeritics ASAP 2405 .

2.3. *Sistemas Precursores*

2.3.1. *Metasilicato de Sodio Pentahidratado*

El reactivo analítico de metasilicato de sodio pentahidratado es un sólido blanco formado por partículas esféricas. A este reactivo se le determinó un difractograma de rayos-X de polvos en el intervalo $0^\circ < 2\theta^\circ < 50^\circ$.

2.3.2. *Bromuro de Cetiltrimetilamonio (BCTA)*

El reactivo analítico de bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA) es un polvo fino blanco. A este reactivo se le determinó un difractograma de rayos-X de polvos en el intervalo $0^\circ < 2\theta^\circ < 50^\circ$.

2.3.3. *Sistema BCTA/Agua*

2.3.3.1. *Preparación de Soluciones*

En una balanza analítica se pesaron diferentes porciones de BCTA (reactivo analítico). Las porciones del sólido fueron transferidas a matraces volumétricos en donde fueron disueltas con agua desionizada y sonicadas hasta su disolución; después de esto, se agregó agua hasta la marca de aforo de los matraces, preparando así las soluciones del tensoactivo en el intervalo de concentraciones de $10^{-2} \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.6 \text{ M}$. Las soluciones de BCTA de concentraciones inferiores a 10^{-2} M fueron preparadas por dilución de las soluciones más concentradas.

El intervalo de concentración de las soluciones utilizadas para las mediciones de conductividad fue: $10^{-4} \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.55 \text{ M}$; mientras que para el estudio de BCTA/Agua por medio de RMN de ^{14}N de líquidos fue: $0.1 \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.6 \text{ M}$

2.3.3.2. *Mediciones de Conductividad*

Una vez calibrado el conductímetro, se midió la conductividad del agua desionizada, y del sistema BCTA/Agua en función de la concentración ($10^{-4} \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.55 \text{ M}$) del tensoactivo, a

30, 40, 50, 60 y 70 °C. Para un mismo par de valores de concentración y temperatura se midió la conductividad en función del tiempo hasta que las lecturas se estabilizaron, tomándose como valor representativo el promedio de las últimas 5 mediciones; a este valor, además, se le restó el valor de la conductividad del agua, obteniéndose así una conductividad “corregida”. Los resultados gráficos de estas mediciones se encuentran en la sección 3.1.1.1 y en el Apéndice A.

2.3.3.3. Estudio de RMN de Líquidos de ^{14}N

También, a las soluciones acuosas de bromuro de cetiltrimetilamonio se les determinaron sus espectros de RMN de líquidos de ^{14}N en función de la concentración del tensoactivo ($0.1 \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.6 \text{ M}$) a 30, 40, 50 y 60 °C. En total, se determinaron 66 espectros. Algunos de los espectros se muestran en la sección 3.1.1.1 y en el Apéndice B. El desplazamiento químico y el ancho a la altura media de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N se encuentran en las Tablas 3.3 y 3.4, respectivamente.

2.4. Síntesis de Materiales Mesoporosos

2.4.1. A Partir de Bromuro de Cetiltrimetilamonio

2.4.1.1. Materiales Sintetizados en Medio Básico

El procedimiento general de preparación de los sistemas y, las condiciones generales de síntesis de los materiales sintetizados en medio básico, se describen en el siguiente párrafo; los datos específicos de la síntesis de cada material se encuentran en la Tabla 2.1. El material se denominará en general MCT, se utilizarán números para señalar a cada material en particular y, las letras “s” y “c” se escribirán, enseguida del número, para señalar si el material es seco o calcinado.

En una balanza analítica se pesó una cierta cantidad de BCTA y se disolvió en agua desionizada, posteriormente se mezcló con una solución de metasilicato de sodio pentahidratado de concentración 0.5 M. La mezcla (sistema heterogéneo) se agitó manualmente con una espátula y posteriormente se sonicó hasta que el sistema quedó homogéneo. La temperatura de la solución se mantuvo a 45 °C (± 0.2 °C). Enseguida, se le agregó a la solución, ácido clorhídrico en porciones sucesivas, de tal manera que el pH del sistema se mantuviera en 11 (± 0.5). Con la adición del ácido se formó un sólido blanco. Después de la adición total del ácido, el sistema se dejó en agitación durante 20 horas a una temperatura de 60°C (± 0.2 °C). El sólido obtenido (denominado en general MCT) se filtró,

realizándole diversos lavados con agua destilada, y secándolo en una estufa a 50°C durante 1 h. Finalmente, el sólido fue calcinado, en un horno, a 550°C bajo un flujo de nitrógeno durante dos horas y después bajo un flujo de aire durante seis horas.

Las condiciones de la síntesis se encuentran resumidas en la Tabla 2.1, de donde se puede establecer que la relación molar BCTA:Na₂SiO₃·5H₂O:HCl de las mezclas de reacción son: 1:1:1, 1:1:1.2 y 1:1:1.2

Tabla 2.1 Condiciones de síntesis de los sólidos MCT1, MCT2 y MCT3 formados a partir de BCTA y meta silicato de sodio pentahidratado, en medio básico. El valor 0.28 corresponde a la relación molar SiO₂/BCTA.

Concentración inicial (M)			Relación Molar		Parámetros de Síntesis			Material
BCTA	mSiNa	HCl (mmol)	mSiNa/BCTA	HCl/BCTA	pH	T (°C)	t (horas)	Etiqueta
0.2	0.2	4	1 (0.28)	1	11 ± .5	60	20	MCT1
0.3	0.3	18		1.2				MCT2
0.4	0.4	24		1.2				MCT3

A todos los sólidos calcinados (MCT1c a MCT3c) se les determinaron sus difractogramas de rayos-X, en el intervalo $1.5^\circ < 2\theta < 16^\circ$, (Figura 3.11). Además, se determinó el espectro RMN ²⁹Si MAS del sólido seco MCT3s (Figura 3.13) y del sólido calcinado MCT1c (Figura 3.12)

2.4.1.2. Material Sintetizado en Medio Ácido

En una balanza analítica se pesaron 3.6814 g de BCTA (3.68 % peso, 0.1 M en 100 mL) y 0.8748 g de metasilicato de sodio pentahidratado (0.88% en peso, 0.04 M en 100 mL). Ambos reactivos se mezclaron en un mismo vaso de precipitados, agregándose agua desionizada y agitando la mezcla (sistema heterogéneo) manualmente con una espátula. Esta mezcla se transfirió a un matraz volumétrico de 100 mL, agregándosele más agua y sonicándola hasta homogeneizarla, posteriormente se le agregó agua desionizada hasta la marca de aforo del matraz y entonces se pesó el matraz, para poder establecer la relación entre la concentración molar y el porcentaje en peso.

A esta mezcla se le midió la conductividad y el pH en función del tiempo, a 30 °C (± 0.2 °C) (durando el experimento 5 ½ h). Luego se dejó en reposo y se almacenó durante la noche. Al día siguiente la solución no mostraba ningún sólido formado, por lo que se le agregó ácido clorhídrico 4 M, en porciones sucesivas de 0.5 mL ($T = 30 \pm 0.2$ °C). Después de cada adición de HCl se midió la conductividad y el pH del sistema. Un sólido blanco se formó al agregar 1 mL de ácido. El volumen total agregado de ácido fue 14 mL, por lo que la síntesis se realizó en un medio muy ácido (pH $\rightarrow 0$, medido con papel pH).

Después de la adición total del ácido, el sistema se dejó en agitación durante 3 h, a 30°C. El sistema sólido/solución se transfirió a un recipiente de plástico, se tapó y se almacenó durante 81 días a temperatura ambiente. Después de este tiempo, el sistema se filtró. El sólido obtenido se secó y se calcinó siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.3.1.1.

Las condiciones de la síntesis se encuentran resumidas en la Tabla 2.2, de donde se puede establecer que la relación molar BCTA:Na₂SiO₃.5H₂O:HCl de la mezcla de reacción es: 1:0.38:5.32.

Tabla 2.2 Condiciones de síntesis del sólido MCT4 formado a partir de BCTA y metasilicato de sodio pentahidratado, en medio ácido. El valor 0.11 corresponde a la relación molar SiO₂/BCTA

Concentración inicial (M)		mmol HCl	Relación Molar		Parámetros de Síntesis			Etiqueta sólido
BCTA	mSiNa		mSiNa/BCTA	HCl/BCTA	pH	T (°C)	t(días)	
0.10	0.04	56	0.38 (0.11)	5.32	$\rightarrow 0$	30	80	MCT4

Los sólidos seco y calcinado (MCT4s y MCT4c) fueron caracterizados mediante la difracción de rayos-X, en el intervalo $1^\circ < 2\theta < 12^\circ$ (Figura 3.14). Además, se obtuvo una micrografía mediante microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado (Figura 3.15).

2.4.2. A Partir de Tritón X-100

El Tritón X-100 es un tensoactivo comercial no iónico de poli(óxido de etileno) que se sintetiza mediante la polimerización del octilfenol con óxido de etileno. El producto resultante presenta una distribución de los tamaños de las cadenas de OE (sección 1.1.6.4) con una fórmula general

$(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, donde $x = 10$ (en promedio). La parte hidrofílica de la molécula corresponde a la cadena de óxido de etileno (EO), mientras que la parte hidrófoba es el grupo octilfenol. El Tritón X-100 tiene una CMC entre 2.2×10^{-4} M y 2.4×10^{-4} M [216]. El aumento de la concentración en solución de la fase micelar (isotrópica) provoca un cambio morfológico de los agregados, donde las cadenas de OE (hidrofílicas) tienen una estructura helicoidal. La configuración final que resulta de la autoagregación de las moléculas en la solución de Tritón X-100 se caracteriza por tener ramas transversales distribuidas al azar a lo largo de los bloques de OE, formando así trenzas irregulares con las ramas de las moléculas adyacentes [217].

2.4.2.1. En Medio Ácido

En la preparación de los materiales mesoporosos se utilizaron las mezclas de las soluciones acuosas de Tritón X-100 en ácido clorhídrico y de metasilicato de sodio pentahidratado. La homogenización de las mezclas se realizó bajo agitación a 34°C (± 0.2 °C, en un baño térmico). Los sólidos obtenidos en las síntesis se lavaron varias veces con agua desionizada filtrándose y secándose en una estufa a 50 °C. Los sólidos resultantes se pulverizaron en un mortero antes de calcinarse. La calcinación se realizó, primeramente en atmósfera de N_2 , con una rapidez de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 500 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 6 h, después, se mantuvo 4 h más a esta temperatura en un flujo aire [218].

En la Tabla 2.3 se encuentran resumidas las condiciones en que se efectuaron las síntesis. Las relaciones molares Tritón X-100: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:HCl de las mezclas de reacción de los sistemas TXaD a TXaF fueron: $1:x:17.5$ en donde $1.4 \leq x \leq 5.7$.

Las propiedades texturales de los materiales calcinados se determinaron por medio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 78 K. Estas propiedades son: el tamaño del mesoporo, el área específica, el grosor de la pared entre poros y el volumen total de poros. El grosor de la pared fue determinado mediante el método de Fenelonov [219].

Las propiedades estructurales de los materiales fueron caracterizadas mediante la difracción de rayos-X de polvos, y por medio de la microscopía electrónica de transmisión.

Además, se determinaron las proporciones de sílice $Q^2/Q^3/Q^4$ a los materiales calcinados, a partir de los espectros de RMN de ^{29}Si MAS.

Tabla 2.3. Condiciones de síntesis de los sólidos TXa formados a partir de Tritón X100 y meta-silicato de sodio pentahidratado en medio ácido

Material	Porcentaje en peso			Relación Molar Triton/SiO ₂	Temperatura (°C)	Tiempo de Reacción (h)
	Triton X-100	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	HCl (4 M)			
TXaA	3.3	3.3	8.9	1.24	34 and 60	28
TXaB			25.0			
TXaC			46.7			
TXaD	5.0	10.0	33.2	0.62	34	48
TXaE		5.0	33.2	1.25		
TXaF		3.3	25.0	1.86		
TXaG		2.5	33.3	2.50		

2.4.3. A Partir de Pluronic L64

2.4.3.1. En Medio Ácido

En un mismo vaso de precipitados se pesaron una cierta masa de Pluronic L64 y de ácido clorhídrico 4 M y se mezclaron hasta que se homogeneizaron. Por otra parte, en otro vaso de precipitados, se pesaron una cierta masa de metasilicato de sodio pentahidratado y de agua, mezclándose hasta que se homogeneizaron. Ambas soluciones se transfirieron a una celda de vidrio en donde se mezclaron bajo agitación continua. La celda de vidrio se tapó y el sistema se llevó a una temperatura constante (en un baño térmico), dejándose en esta condición durante un cierto tiempo para que se llevase a cabo la reacción.

En todos los sistemas de síntesis, que se señalan en las Tablas de las condiciones de reacción, invariablemente se formó un sólido blanco.

El sólido producido se lavó con agua destilada y se filtró, secándose en una estufa a 50°C. El sólido seco se pulverizó, por medio de un mortero, y se calcinó en un horno a 600°C bajo un flujo de aire. Durante la calcinación el programa de temperatura fue el siguiente: se calentó el horno desde una temperatura ambiente hasta 600°C (con una rapidez de calentamiento de 1.5 °/min), manteniéndose en esta temperatura durante 4 h.

Se realizaron 58 síntesis en medio ácido, en las cuales se variaron el porcentaje en peso del Pluronic L64 de 2 % al 5.7 %, la relación molar SiO₂/L64 de 1 a 13, la relación molar HCl/L64 de 90 a 150, y la temperatura de síntesis (40, 50, 55 y 60 °C). La gran mayoría las síntesis (48) se llevaron a cabo con un tiempo de reacción fijo de 72 h (3 días), 7 se dejaron reaccionando durante 48 h y 3 durante 93 h.

En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones particulares de una serie de síntesis, la de los sólidos

L64a01-L64a04, en la cual el porcentaje en peso de Pluronic L64 es constante al 2.5 %, la relación molar HCl/L64 es casi 160, la temperatura de 40 °C y el tiempo de reacción 72 h, siendo la única variable la relación molar SiO₂/L64, la cual varía de 1 a 7.7.

Tabla 2.4 Condiciones de síntesis para la formación de los sólidos L64a01 a L64a04, a partir de Pluronic L64 y metasilicato de sodio pentahidratado, en medio ácido.

Sólido	Porcentaje en peso		Relación molar			T (°C)	t (h)
	L64	m-SiNa	SiO ₂ /L64	HCl/L64	H ₂ O/mol L64		
L64a01	2.51	0.63	1.0	156	3918	40	72
L64a02	2.52	1.25	1.9	155	3875	40	72
L64a03	2.50	2.50	3.9	157	3823	40	72
L64a04	2.52	5.00	7.7	155	3628	40	72

En las Tabla 2.5 se encuentran las condiciones de síntesis en las que se formaron los 64 sólidos restantes.

A todos los sólidos sintetizados (secos y calcinados) se les determinaron sus difractogramas de rayos-X y, con base en la información proporcionada por ellos se seleccionaron algunos sólidos a los que se les determinaron sus propiedades texturales y sus micrografías de microscopía electrónica.

Tabla 2.4 Condiciones de síntesis para la formación de los sólidos, distintos del L64a01 a L64a04, a partir de Pluronic L64 y metasilicato de sodio pentahidratado, en medio ácido.

Etiqueta	% en peso L64	mol L64/mol L64	mol SiO ₂ /mol L64	mol HCl/mol L64	mol agua/mol L64	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)
L64a5	3.0	1	1.0	131	3257	40	72
L64a6	3.0	1	1.9	129	3175	40	72
L64a7	3.0	1	3.8	128	3081	40	93
L64a8	3.0	1	7.7	129	2954	40	93
L64a9	3.0	1	11.5	129	2785	40	93
L64a10	2.5	1	1.0	125	4403	50	72
L64a11	2.5	1	1.9	125	4391	50	72
L64a31	2.5	1	1.9	175	3633	50	72
L64a12	2.5	1	3.9	124	4254	50	72
L64a13	2.5	1	7.7	124	4109	50	72
L64a28	2.5	1	11.6	175	3223	50	72
L64a14	3.0	1	1.0	104	3625	50	72
L64a15	3.0	1	1.9	104	3577	50	72
L64a18	3.0	1	2.9	104	3554	50	72
L64a16	3.0	1	3.9	104	3511	50	72
L64a17	3.0	1	7.7	104	3350	50	72
L64a29	3.0	1	11.6	146	2576	50	72
L64a39	4.0	1	1.0	92	2475	50	72
L64a19	4.0	1	1.4	78	2659	50	72
L64a40	4.0	1	1.9	91	2441	50	72
L64a20	4.0	1	2.7	78	2603	50	72
L64a41	4.0	1	2.9	91	2408	50	72
L64a42	4.0	1	3.9	92	2362	50	72
L64a21	4.0	1	4.6	78	2524	50	72
L64a30	5.0	1	1.0	88	1730	50	72
L64a32	5.0	1	1.9	88	1718	50	72
L64a33	5.0	1	2.9	88	1650	50	72
L64a34	5.0	1	3.9	99	1448	50	72
L64D	2.1	1	3.6	154	5178	55	48
L64B	2.2	1	6.9	146	4578	55	72
L64E	2.1	1	11.1	157	4758	55	48
L64C	5.7	1	2.7	57	1690	50	72
L64a25	3.0	1	1.0	122	3379	60	72
L64a26	3.0	1	1.9	122	3351	60	72
L64a27	3.0	1	7.7	122	3097	60	72
L64A	3.3	1	3.9	54	3695	60	48
L64J	3.4	1	13.4	81	2862	60	72
L64a22	4.0	1	1.4	91	2466	60	72
L64a23	4.0	1	2.7	92	2402	60	72
L64a24	4.0	1	4.6	91	2350	60	72
L64a35	5.0	1	1.0	88	1746	60	72
L64a36	5.0	1	1.9	88	1690	60	72
L64a37	5.0	1	2.9	88	1650	60	72
L64a38	5.0	1	3.9	98	1475	60	72
L64a45	5.0	1	4.4	73	1801	60	72
L64F1	5.1	1	4.5	86	1542	60	48
L64F3	5.1	1	4.5	85	1540	60	72
L64F2	5.1	1	4.6	87	1560	60	72
L64a46	5.0	1	4.9	73	1784	60	72
L64G	5.0	1	6.1	87	1494	60	48
L64H	5.8	1	1.4	63	1613	60	72
L64a43	5.8	1	2.5	63	1572	60	72
L64I	5.9	1	2.7	62	1554	60	72
L64a44	5.8	1	3.0	63	1554	60	72

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Sistemas Precursores

3.1.1. Bromuro de Cetiltrimetilamonio (BCTA)

3.1.1.1. Determinación de la 1ª y 2ª CMC

Siendo que el bromuro de cetiltrimetilamonio se comporta como un tensoactivo catiónico en medio acuoso, se registró la conductividad en función de la concentración de BCTA a diversas temperaturas según el procedimiento señalado en la sección 2.3.3.2.

La Figura 3.1 muestra gráficamente los resultados específicos de la conductividad en función del tiempo, para una concentración de BCTA 1.78×10^{-4} M, a una temperatura de 30°C. La curva tiene una pendiente prácticamente igual a cero después de 1 h de iniciadas las mediciones. El valor representativo de la conductividad corregida, κ_{corr} , se obtiene a partir del promedio de los últimos 5 valores, κ_{prom} (32.11 $\mu\text{mhos/cm}$), menos el valor de la conductividad del agua, κ_{agua} (a 30°C, $\kappa_{\text{agua}} = 1.45$ $\mu\text{mhos/cm}$), esto es,

$$\kappa_{\text{corr}} = \kappa_{\text{prom}} - \kappa_{\text{agua}} = 32.11 - 1.45 = 30.66 \mu\text{mhos/cm}.$$

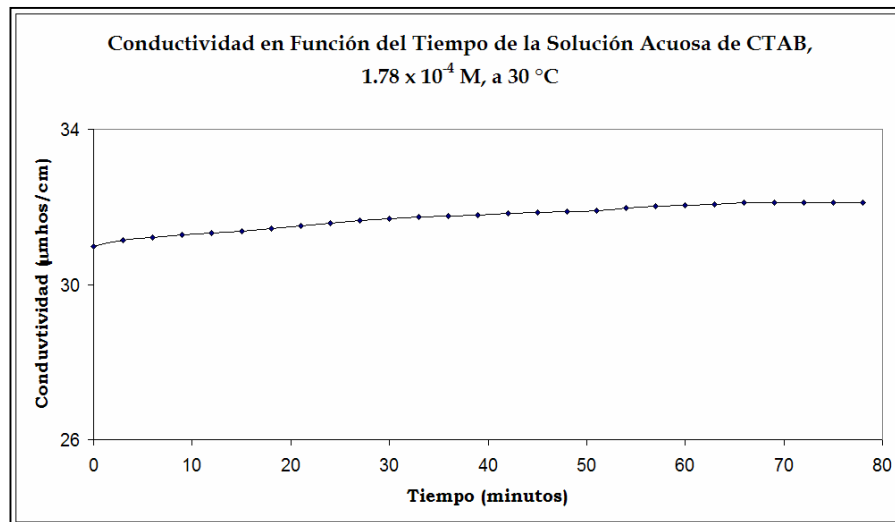


Figura 3.1 Conductividad en función del tiempo de la solución acuosa de BCTA, 1.78×10^{-4} M, a 30°C. Los últimos cinco valores de la gráfica son prácticamente iguales, por lo que el promedio de estos valores menos la conductividad del “blanco” (agua) se toma como el valor representativo de la conductividad medida (conductividad corregida)

En la Figura 3.2 se muestra la representación gráfica de la conductividad corregida (κ_{corr}) en función de la concentración del BCTA, en el intervalo de concentración $0 \leq [\text{BCTA}] \leq 1.67 \times 10^{-3} \text{ M}$, a 30°C , y como puede observarse, los primeros siete valores, al igual que los cuatro últimos, siguen un comportamiento lineal; presentando los últimos una pendiente menor que los primeros. La variación de la pendiente de la curva está relacionada con la formación de las micelas del tensoactivo (BCTA), tal y como se explicó en la sección (1.1.5.2.1), siendo la intersección de las rectas el valor gráfico de la primera concentración micelar crítica (1^{a} CMC), la cual resulta ser, a 30°C , $9.96 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ver Tabla 3.1).

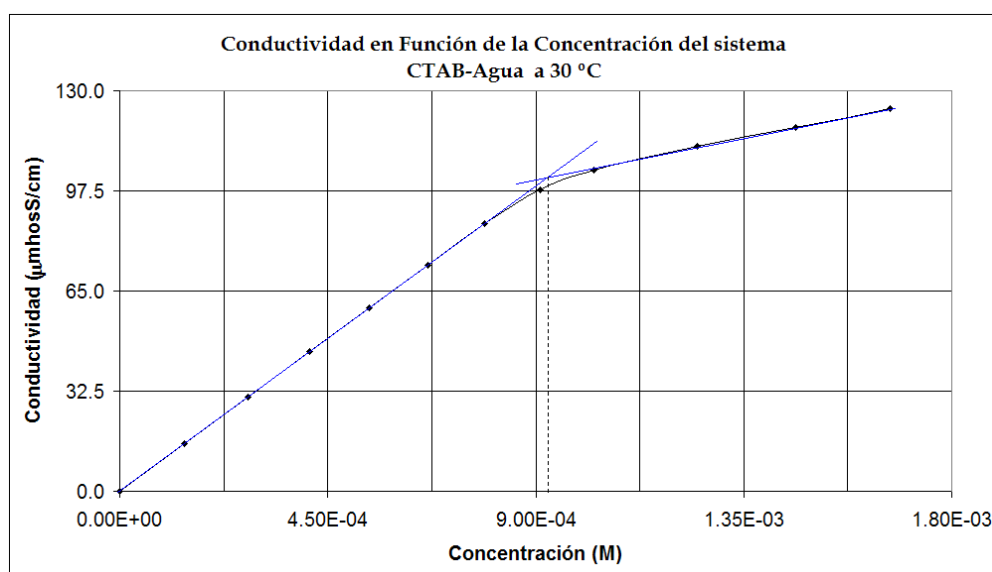


Figura 3.2 Conductividad en función de la concentración de la solución acuosa de BCTA a 30°C , en el intervalo $1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1.67 \times 10^{-3} \text{ M}$. La intersección de las rectas señala el valor de la 1^{a} CMC.

La gráfica de κ_{corr} en función de la concentración de BCTA, en el intervalo de concentración $0.10 \leq [\text{BCTA}] \leq 0.45 \text{ M}$ a 30°C , se muestra en la Figura 3.3, en donde puede observarse que los primeros cuatro puntos muestran una tendencia lineal, mientras que los últimos cuatro pertenecen a otra línea recta, aunque el cambio de pendiente entre estas dos rectas no es tan pronunciado como en el caso de la 1^{a} CMC (Figura 3.2). Esta variación de la pendiente implica una reestructuración del arreglo micelar cuasiesférico a cilíndrico, sin que ocurra algún cambio de fase (de una solución isotrópica a un cristal líquido) [220]. La concentración en donde ocurre esta reestructuración se le denomina segunda concentración micelar crítica (2^{a} CMC). La intersección de las rectas está

asociada al valor gráfico de la 2ª CMC, que en este caso es menor que 0.3 M (≈ 0.28 M, ver tabla 3.2).

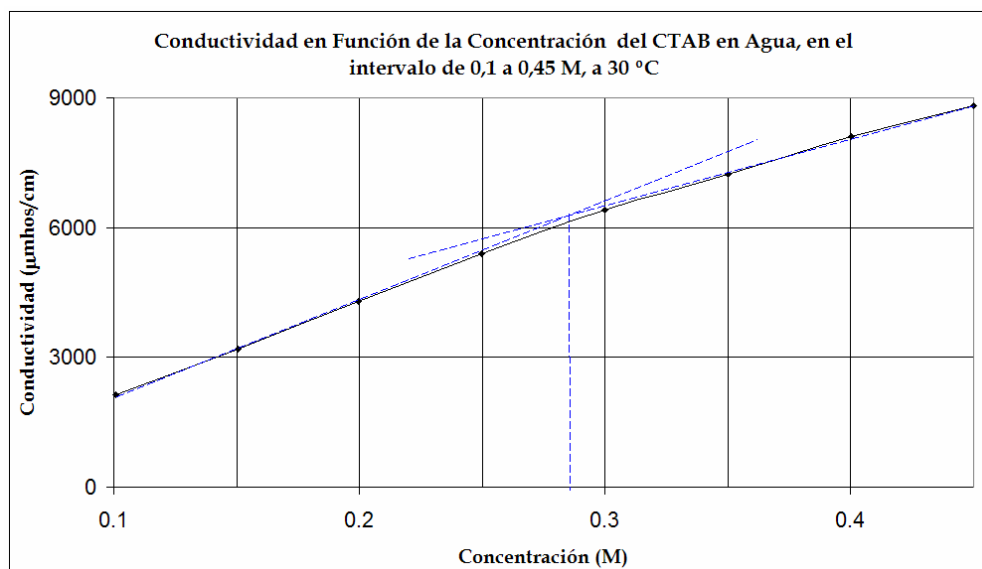


Figura 3.3 Conductividad en función de la concentración (M) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo 0.10 a 0.45 M. La intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la 2ª CMC, la cual es ≈ 0.28 M. La determinación de la 2ª CMC presenta una mayor dispersión que la de la 1ª CMC

Para observar los cambios de la conductividad corregida en el intervalo completo de concentración del BCTA ($0 \leq [\text{BCTA}] < 0.5$ M), en la Figura 3.4 se muestra la representación logarítmica (base 10) de los datos a 30°C; en donde se observa un cambio de pendiente de la curva en la abscisa ≈ -3 (concentración 10^{-3} M), el cual está asociado con la 1ª CMC, como se verifica en detalle y con mayor exactitud en la Figura 3.2. Sin embargo, en esta representación logarítmica no se observa el cambio de pendiente asociado a la 2ª CMC, debido a que el cambio de pendiente de la representación lineal (Figura 3.3) es muy pequeño ($\approx 30\%$, ver tabla 3.2).

Las representaciones gráficas de $\kappa_{\text{corr}} = F [\text{BCTA}]$, a 40, 50, 60 y 70 °C, del sistema BCTA/Agua, presentan tendencias similares a las observadas a 30°C (Figuras 3.1 a 3.4). En el Apéndice A se encuentran estas representaciones de tal forma que en la sección A.1 (del apéndice) se encuentran los resultados a 40°C; en la sección A.2 los resultados a 50°C, y así sucesivamente.

En la Tabla 3.1, se muestran los resultados de las regresiones lineales realizados sobre los datos experimentales de κ_{corr} y la concentración de BCTA antes y después de la 1ª CMC; esto es, se encuentran los resultados del cuadrado del coeficiente de correlación (r^2), los valores de las

pendientes (m_1 y m_2) y de la relación de pendientes (m_1/m_2), para cada temperatura en el intervalo de concentración $0 \leq [BCTA] < 0.01$ M, así mismo se encuentran los valores de 1ª CMC.

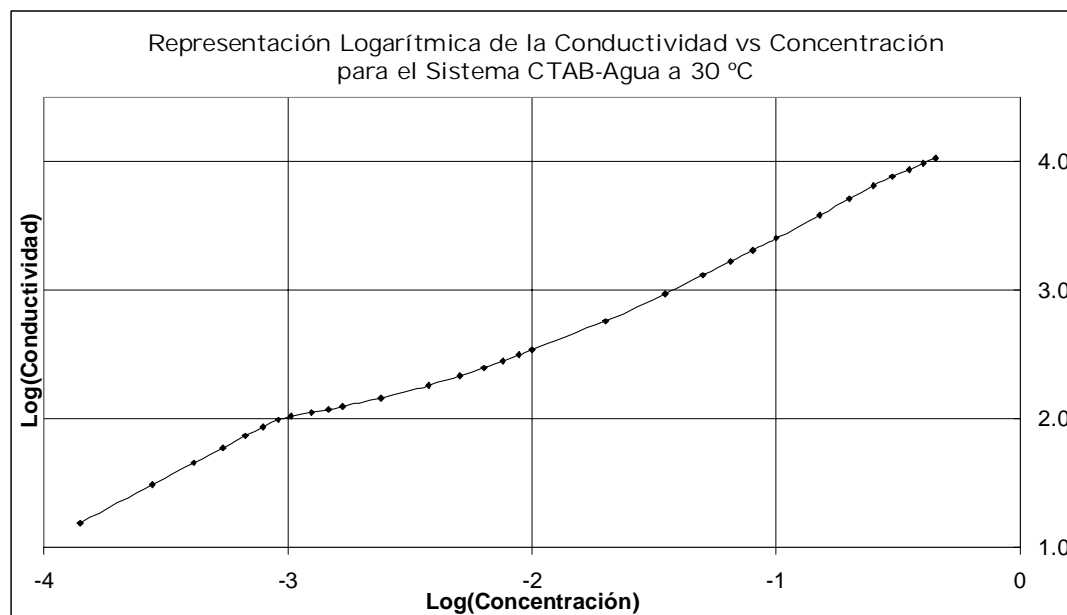


Figura 3.4 Representación logarítmica de conductividad corregida en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo 1.41×10^{-4} M a 0.45 M. Nótese que alrededor de la abscisa -3 (10^{-3} en concentración) se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la 1ª CMC. Sin embargo, no se observa ningún cambio parecido que señale la 2ª CMC.

Tabla 3.1 Resultados del cuadrado del coeficiente de correlación (r^2), la pendiente (m) y la relación de pendientes (m_1/m_2), de las regresiones lineales de conductividad en función de la concentración del BCTA, antes y después de la 1ª CMC ($0 \leq [BCTA] < 0.01$ M), así como la concentración en donde se intersectan las dos líneas rectas (1ª CMC).

Temperatura (°C)	Recta (antes de la 1ª CMC)		Recta (después de la 1ª CMC)		m_1/m_2	1ª CMC (M) (intersección)
	r^2	pendiente (m_1)	r^2	pendiente (m_2)		
30	0.99996	109965	0.99996	26001	4.23	9.96×10^{-4}
40	0.99999	124176	0.99992	37905	3.28	1.06×10^{-3}
50	0.99981	157277	0.99999	51302	3.07	1.16×10^{-3}
60	0.99995	178906	0.99847	59771	2.99	1.37×10^{-3}
70	0.99987	228128	0.99994	82256	2.77	1.59×10^{-3}

Del análisis de los resultados mostrados en la Tabla 3.1 pueden establecerse las siguientes observaciones:

- ✓ Los valores del cuadrado del coeficiente de correlación permiten asegurar que existe una relación lineal entre la conductividad (corregida) y la concentración (en molaridad) del BCTA, antes y después de la 1ª CMC, para todo el intervalo de temperaturas estudiado ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 70^{\circ}\text{C}$); siendo la relación de las pendientes (antes y después de la 1ª CMC) $m_1/m_2 > 2$, por lo que, la intersección de las rectas obtenidas por regresión lineal permite estimar de manera confiable la 1ª CMC para cada temperatura.
- ✓ Para cualquier temperatura, la pendiente después de la 1ª CMC es menor que la pendiente antes de la 1ª CMC, lo que indica la formación de las micelas y la unión electrostática del contraion Br^- , en un cierto porcentaje, a la superficie de la micela.
- ✓ El aumento de temperatura provoca el incremento de las pendientes de las rectas, lo que se relaciona con el aumento de la movilidad iónica de las especies cargadas en solución. Sin embargo, la relación de las pendientes disminuye, indicando que la posición de la 1ª CMC tiende a ser menos definida (o más dispersa) relativamente; pero con base en el valor absoluto de esta relación de pendientes, la 1ª CMC sigue siendo poco dispersa para cualquiera de la temperatura de trabajo.
- ✓ Con el incremento de la temperatura se incrementa el valor la 1ª CMC; lo cual significa que las micelas se disgregan, por consiguiente, es necesario incrementar la concentración del tensoactivo (BCTA) para inhibir esta desagregación y así volver a formar la estructura micelar.

La Figura 3.5 muestra la variación de la 1ª CMC con la temperatura. La tendencia de la curva es similar a la del sistema acuoso del bromuro de tetradeciltrimetilamonio, reportada por Evans & Wightman [221].

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de las regresiones lineales realizados sobre los datos experimentales de κ_{corr} y la concentración de BCTA, antes y después del cambio de pendientes de las rectas; esto es, se encuentran los resultados del cuadrado del coeficiente de correlación (r^2), los valores de las pendientes (m_1 y m_2) y de la relación de pendientes (m_1/m_2), para cada temperatura, en el intervalo $0.1 \leq [\text{BCTA}] < 0.55$ M, también contiene los resultados de $[\text{BCTA}]$ en donde se intersectan las dos rectas (posiblemente la 2ª CMC).

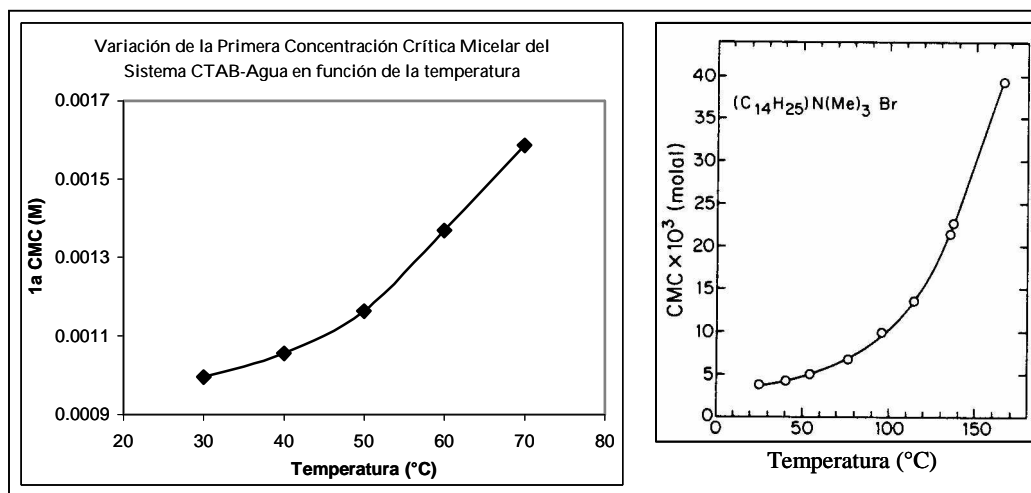


Figura 3.5 Representación gráfica de la variación de la 1ª CMC en función de la Temperatura. A la izquierda se muestra la gráfica obtenida para el sistema BCTA/Agua (en este trabajo de investigación), la concentración está en molaridad. A la derecha está la gráfica reportada por Evans & Wightman [221] para el sistema TDTAB/Agua (la concentración está en molalidad). La semejanza entre las curvas es evidente.

Tabla 3.2 Resultados del cuadrado del coeficiente de correlación (r^2), la pendiente (m) y la relación de pendientes (m_1/m_2), de las regresiones lineales de la conductividad en función de la concentración del BCTA, antes y después del cambio de pendientes en el intervalo ($0.10 \leq [BCTA] < 0.55$ M), así como la concentración en donde se intersectan las dos rectas.

Temperatura (°C)	Recta (antes del cambio de pendiente)		Recta (después del cambio de pendiente)		m_1/m_2	2ª CMC (intersección) M
	r^2	pendiente (m_1)	r^2	pendiente (m_2)		
30	0.99991	22034	0.99992	17015	1.30	0.28
40	0.99990	34550	0.99982	26200	1.32	0.34
50	0.99953	44500	0.99970	35756	1.24	¿ 0.38 ?
60	0.99960	60230	0.99990	45400	1.33	¿ 0.38 ?
70	0.99972	72100	0.99980	66600	1.08	¿ 0.33 ?

Como puede observarse en la Tabla 3.2, la relación de las pendientes (m_1/m_2) obtenidas de las regresiones lineales, en el intervalo de temperaturas de trabajo, se encuentra entre 8% y 30%, cambios que son muy pequeños si se comparan con los cambios obtenidos en la vecindad de la 1ª CMC (mayores que 250%), por lo tanto, la validez de la determinación de la 2ª CMC depende de la cantidad de datos utilizados en la regresión lineal y del intervalo de concentración de trabajo; este

último se mantuvo fijo para todas las temperaturas, ya que la viscosidad de las solución de BCTA, por encima de 0.55 M, hace que estas soluciones sean prácticamente inmanejables. El número de los pares de datos utilizados en las regresiones a una temperatura fija es 8; por ejemplo, a 30°C y 40°C se utilizaron 4 datos para la primera regresión lineal, cuatro para la segunda y, los valores de la 2ª CMC coinciden más o menos con los valores reportados en la literatura [221]. Sin embargo, conforme la temperatura se incrementa, se esperaría que la concentración, obtenida por la intersección de las rectas, también se incrementara, como lo muestra la tendencia a 30°C y 40°C; sin embargo esto no sucede. Hay que hacer notar que en este intervalo de temperaturas ($50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 70^{\circ}\text{C}$) al mantener fijo el valor superior del intervalo de concentración del BCTA (que no se extiende por arriba de 0.55 M) los puntos que se utilizan para la segunda regresión son sólo tres, así que la validez de esta regresión es muy dudosa como se demostrará más adelante al analizar los resultados de RMN de ^{14}N de líquidos.

Sobre las soluciones acuosas de bromuro de cetiltrimetilamonio se realizaron estudios de RMN de líquidos de ^{14}N en función de la concentración del tensoactivo (intervalo $0.1 \leq [\text{BCTA}] < 0.60 \text{ M}$) y de la temperatura ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$) (sección 2.3.3.3). En la Figura 3.6 se muestran los espectros en función de la temperatura (a 30, 40, 50 y 60 °C) para una concentración del tensoactivo 0.6 M. Mientras que en la Figura 3.7 se muestra los espectros en función de la concentración de BCTA, a 30°C.

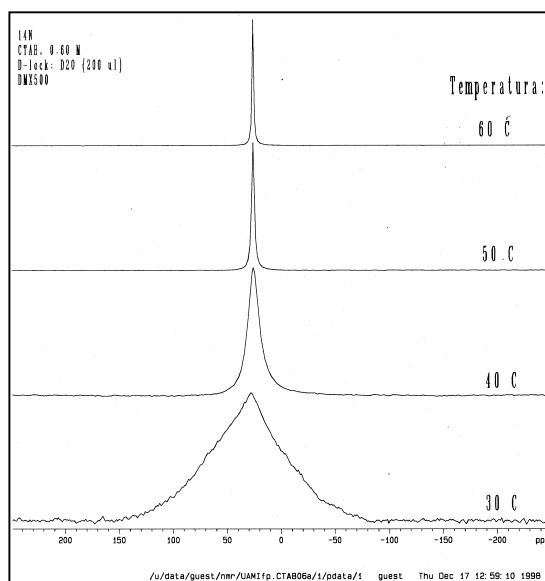


Figura 3.6 Espectros de ^{14}N RMN en función de la temperatura (a 30,40,50 y 60 °C), de la solución acuosa del BCTA a 0.60 M.

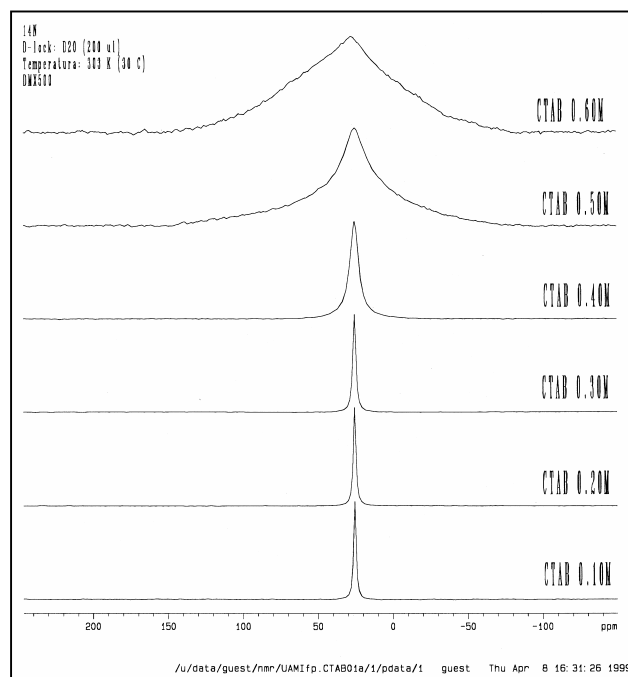


Figura 3.7 Espectros de RMN de ^{14}N de varias solución acuosas de BCTA en función de la concentración del tensoactivo ($0.1\text{M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.6\text{M}$), a 30°C .

A partir de cada espectro se determinó el desplazamiento químico y el ancho del pico a su altura media (FWHM) para cada concentración y temperatura. Los resultados del desplazamiento químico se muestran en la Tabla 3.3, mientras que los de FWHM se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.3 Desplazamiento químico del pico (ppm) de los espectros de ^{14}N RMN del sistema BCTA/Agua para cada concentración y temperatura.

T ($^\circ\text{C}$)	Concentración (M)							
	0.10	0.20	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.60
30	25.779	25.813	25.833	25.879	25.892	26.124	25.585	28.229
40	25.785	25.832	25.833	25.871	25.894	25.924	25.967	25.739
50	25.82	25.861	25.876	25.885	25.9285	25.93	25.954	25.99
60	25.854	25.892	25.919	25.946	25.954	25.974	25.967	26.013

Tabla 3.4 Ancho del pico a su altura media, FWHM (Hz), de los espectros de ^{14}N RMN del sistema BCTA/Agua para cada concentración y temperatura.

T (°C)	Concentración (M)							
	0.10	0.20	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.60
30	67.82	70.9	86.31	124.84	263.60	510.17	1094.320	2701.880
40	61.65	64.73	66.28	66.28	95.56	126.39	229.650	443.890
50	58.57	60.83	61.65	60.11	63.19	64.73	70.900	98.640
60	55.49	60.11	58.57	55.49	57.03	58.57	57.030	60.110

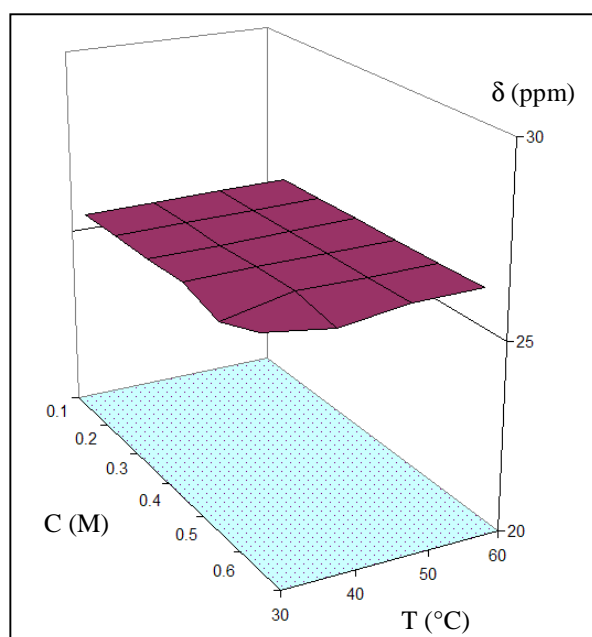


Figura 3.8 Desplazamiento químico de los picos de todos los espectros de RMN de ^{14}N en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA y de la temperatura. Puede observarse que δ prácticamente no cambia.

En términos generales, puede observarse que el desplazamiento químico del pico (Figura 3.8) prácticamente no cambia ni con la concentración ni con la temperatura, lo cual proviene del hecho de que la solución se comporta en forma casi isotrópica, por lo que en estos intervalos de concentración y temperatura no hay la formación de cristales líquidos. Esto concuerda con el diagrama de fases del BCTA publicado por Auvray y col., [165] y con el espectro de ^{14}N RMN realizado por Steel y col., [205].

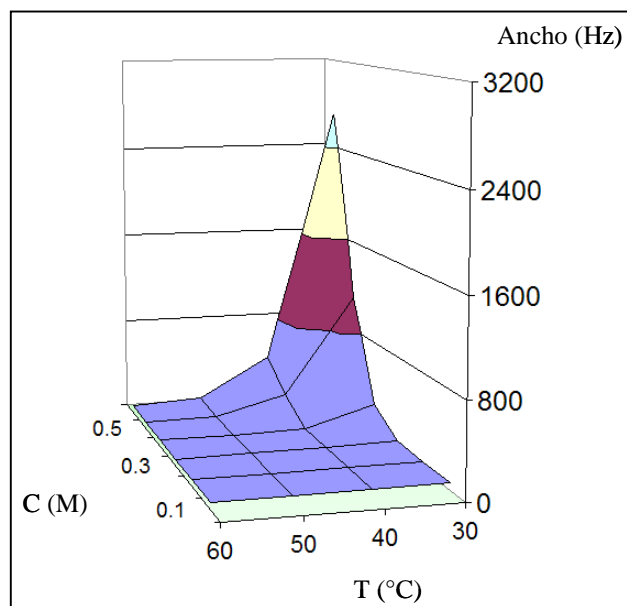


Figura 3.9 Ancho del pico a su altura media (FWHM) de todos los espectros de ^{14}N RMN en función de la concentración de la solución acuosa de BCTA y de la temperatura.

En la Figura 3.9 se observa que a menor temperatura y mayor concentración la anchura del pico se incrementa en forma pronunciada, lo cual podría relacionarse con el incremento de la viscosidad del sistema BCTA-Agua [226]; el cual tiene que ver con la reestructuración de la morfología micelar cuasiesférica a cilíndrica. Para hacer evidente que el incremento de la anchura del pico está relacionado con el aumento de la viscosidad, en la Figura 3.10 se muestra, por una parte, la proyección bidimensional de la anchura del pico en función de la concentración de la Figura 3.9, y por otra parte, la gráfica de la viscosidad relativa en función de la concentración (de BCTA, en porcentaje en peso) a tres distintas temperaturas, obtenida por Ekwall y colaboradores [226]. Esto significa que los datos del ancho del pico de los espectros RMN de líquidos de ^{14}N permiten determinar experimentalmente la 2ª CMC de BCTA.

Ekwall señala que la transición de la morfología micelar, a 25°C, ocurre en un intervalo de concentración de BCTA entre 9% y 11% en peso. Al interpolar este intervalo de concentración a 30°C, el resultado resulta ser ≈ 0.3 M. Este valor es muy cercano al valor obtenido, por medio de las mediciones de conductividad, de la 2ª CMC (0.28 M), pero concordando además, con los resultados de ^{14}N RMN (ver la curva a 30 °C de la gráfica del lado izquierdo de la Figura 3.10). Sin embargo, como puede observarse en las curvas a 50 y 60 °C de la gráfica del lado izquierdo

de la Figura 3.10, ya no hay un cambio perceptible del ancho del pico del espectro en el intervalo de concentración del tensoactivo, lo que indica que en esta región no se presenta ningún cambio en la estructura micelar y por consiguiente no existe una 2ª CMC. Lo cual muestra claramente porque no es válido intentar determinar la 2ª CMC por medio de los datos de conductividad a 50 y 60 °C.

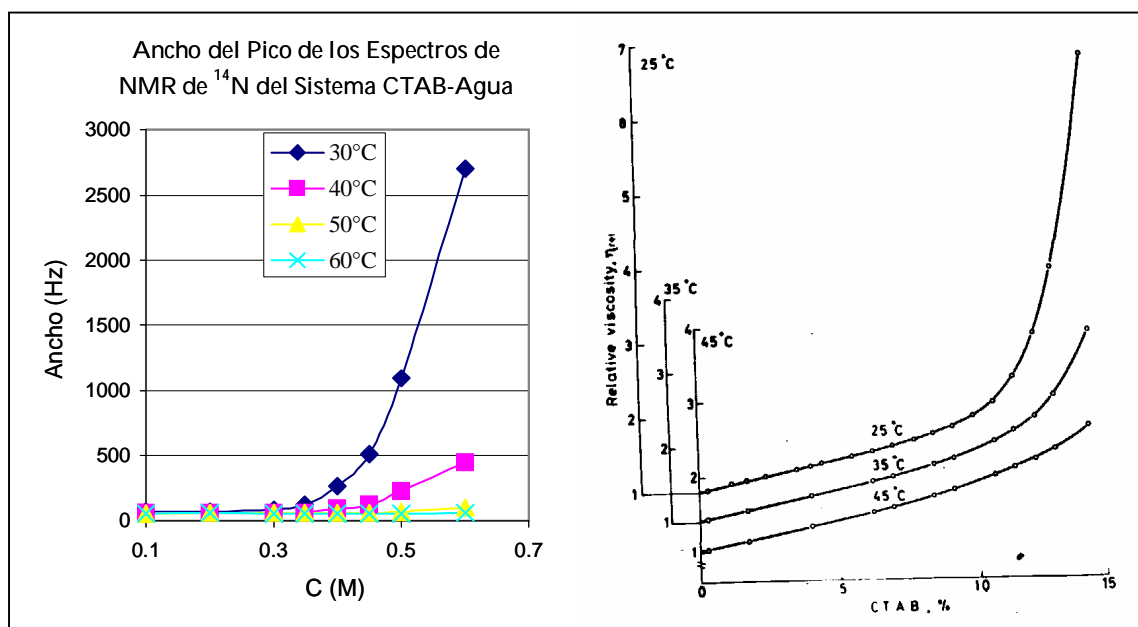


Figura 3.10 A la izquierda se encuentra la gráfica de la anchura del pico a su altura media (FWHM) del espectro de ¹⁴N RMN del sistema BCTA/Agua en función de la concentración (M) a diferentes temperaturas (proyección bidimensional de la superficie de la Figura 3.9). A la derecha se encuentra la gráfica de la viscosidad relativa del sistema BCTA/Agua en función de la concentración (porcentaje en peso) a diferentes temperaturas obtenidas por Ekwall y colaboradores [220]. La comparación de estas gráficas muestra que hay una relación estrecha entre el ancho del pico y la viscosidad.

En el Apéndice B se encuentran algunos otros espectros de RMN de líquidos de ¹⁴N en función de la concentración del tensoactivo a distintas temperaturas.

3.2. Síntesis de Materiales Nanoestructurados de Sílice

3.2.1. A partir de BCTA

3.2.1.1. Caracterización de los Sólidos Sintetizados en Medio Básico

Las condiciones de síntesis de los sólidos sintetizados en medio básico MCT1, MCT2 y MCT3 (sección 2.4.1.1), se encuentran en la Tabla 2.1. La relación molar BCTA:Na₂SiO₃·5H₂O:HCl de las mezclas de reacción son: 1:1:1 (MCT1), 1:1:1.2 (MCT2) y 1:1:1.2 (MCT3); como puede observarse en la Tabla 2.1, prácticamente lo único que varía en esta serie de síntesis es la concentración inicial de BCTA; 0.2, 0.3 y 0.4 M, respectivamente

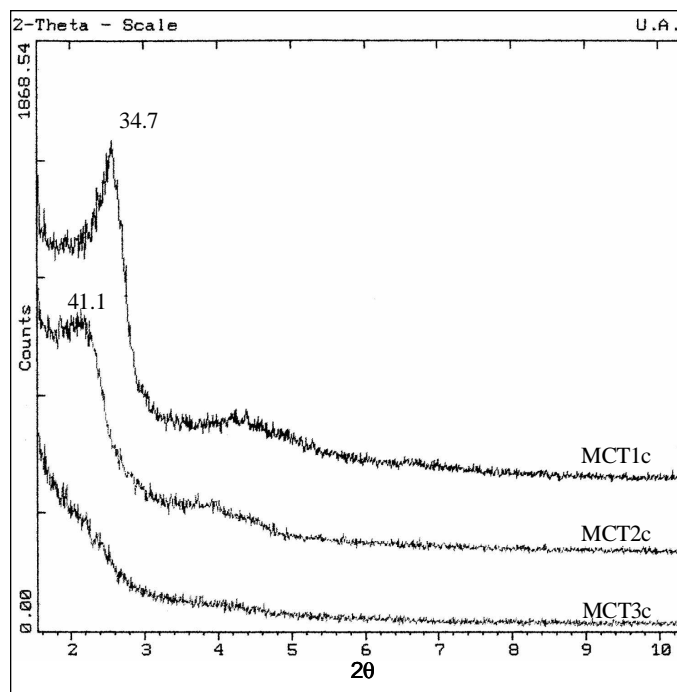


Figura 3.11 Difractogramas de rayos-X de los sólidos calcinados MCT1, MCT2 y MCT3. Las condiciones de síntesis de estos sólidos se encuentran en la Tabla 2.1. En la concentración inicial más baja de BCTA (0.2 M) el sólido MCT1c tiende a adoptar una estructura hexagonal, mientras que con el incremento de la concentración (0.4 M), la estructura de MCT3c ya no hexagonal sino lamelar, ya que el pico de difracción ha desaparecido. En la concentración intermedia (0.3 M), el sólido MCT2c muestra una estructura intermedia entre MCT1c y MCT3c.

En la Figura 3.11 se muestran los difractogramas de rayos-X de los sólidos calcinados, MCT1c a MCT3c; puede observarse que para la concentración más baja del tensoactivo, sólido MCT1c, la forma del difractograma tiende a ser similar a la de un sólido mesoporoso con estructura hexagonal (MCM-41); mientras que, si la concentración inicial del BCTA se incrementa a 0.4 M (sólido MCT3c), el pico de difracción desaparece, lo cual sugiere una posible estructura lamelar para MCT3c (del tipo MCM-50) ya que si la estructura del sólido seco fuese lamelar, al calcinarlo, la estructura colapsaría provocando la desaparición del pico de difracción. En cambio, para una concentración intermedia de BCTA (0.3 M), el difractograma del sólido MCT2 presenta una forma intermedia entre los patrones de difracción de los sólidos MCT1c, lo cual sugiere que la estructura de MCT2c puede ser una combinación entre la hexagonal y la lamelar.

Para confirmar la simetría hexagonal del material MCT1, propuesta a partir de los resultados de rayos-X, se le determinó al sólido calcinado un espectro de ^{29}Si MAS RMN (parte izquierda de la Figura 3.12), y éste se comparó con uno de los espectros obtenidos por Huo y col., [168] para la familia de materiales M41S calcinados (parte derecha de la Figura 3.12). La comparación confirma que el espectro obtenido para el sólido MCT1c se parece más al de un sólido de estructura hexagonal; en donde la proporción de Q^4 es mayor que la de Q^3 [168].

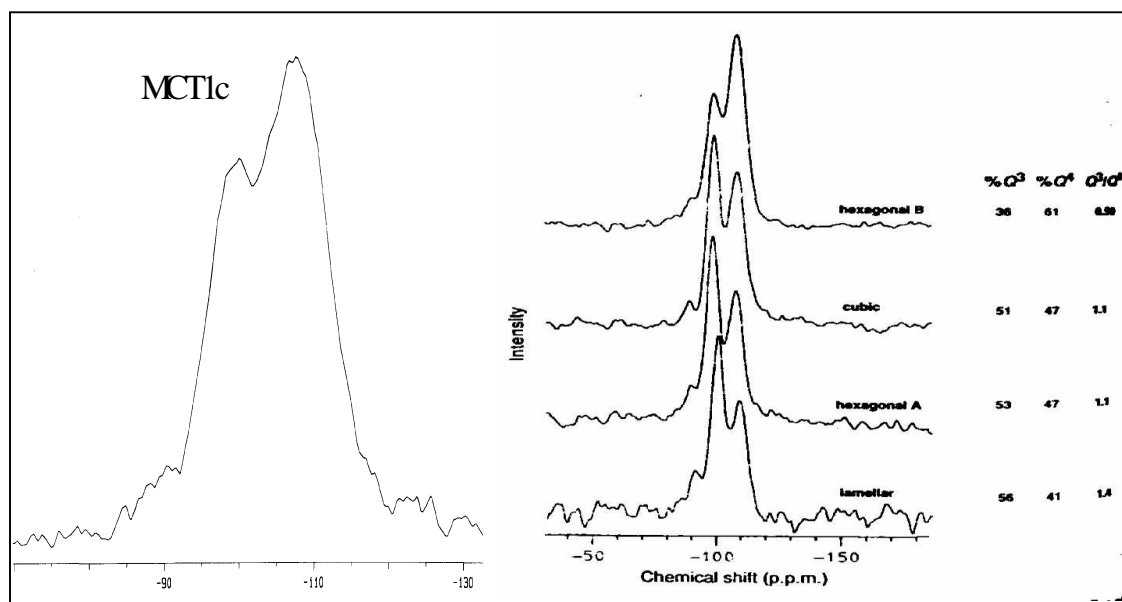


Figura 3.12 Espectro de RMN ^{29}Si MAS del material calcinado MCT1. A la derecha se encuentran el mismo tipo de espectro obtenido por Huo y col. [168], para los materiales calcinados de la familia M41S. Nótese la semejanza entre el espectro del sólido MCT1 y el del material de estructura hexagonal (parte superior de la gráfica de la derecha, en donde $Q^4 > Q^3$).

Así mismo, para confirmar la propuesta, a partir de los resultados de rayos-X, de si la estructura del material MCT3 es laminar, se le determinó al sólido seco un espectro de RMN ^{29}Si MAS (parte izquierda de la Figura 3.13), y éste se comparó con uno de los espectros obtenidos por Vartuli y col., [167] para la familia de materiales M41S secos (parte derecha de la Figura 3.13). La comparación muestra que el espectro obtenido para el sólido MCT3s se parece más al espectro del material con simetría lamelar.

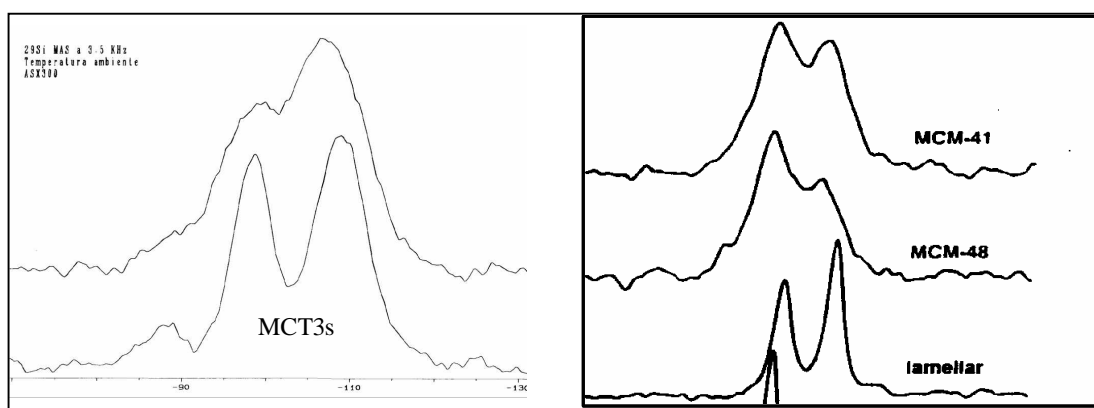


Figura 3.13 Espectro de ^{29}Si MAS RMN del material seco MCT3. A la derecha se encuentran el mismo tipo de espectros obtenidos por Vartuli y col., [167] para los materiales secos de la familia M41S. Nótese la semejanza entre el espectro del material seco MCT3 y el del material con estructura lamelar (lado derecho de la figura).

La discusión anterior apoya fuertemente la hipótesis de que los materiales sintetizados en medio básico ($\text{pH} = 11 \pm 0.5$) son del tipo M41S, en donde el material MCT1 presenta una mesofase hexagonal en mayor proporción que la mesofase lamelar, tendiendo a ser un material del tipo MCM-41. En cambio MCT3 presenta una estructura lamelar en mayor proporción que la hexagonal, por lo que tiende a ser un material tipo MCM-50, mientras que, el material MCT2 tiene una estructura intermedia entre la del MCM-41 y la del MCM-50.

3.2.1.2 Caracterización del Sólido Sintetizado en Medio Ácido

Las condiciones de síntesis del material sintetizado en medio ácido, MCT4, se encuentran en la Tabla 2.2 (y la metodología experimental de la síntesis en la sección 2.4.1.2). La mezcla de reacción se realiza para relación molar BCTA: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:HCl de 1:0.38:5.32 y una temperatura de 30 °C.

Las condiciones de esta síntesis se establecieron a partir de los resultados obtenidos de las síntesis en medio básico de los sólidos MCT's. Esto significa que para obtener un material nanoestructurado de estructura hexagonal era necesario disminuir el valor de la concentración de BCTA (se disminuyó de 0.2 a 0.1 M), disminuir también la relación molar mSiNa/BCTA (se disminuyó de 1 a 0.38) e incrementar el tiempo de envejecimiento del sólido (se incrementó de 1 día a 80 días).

Estos cambios efectivamente favorecieron la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de sílice de simetría hexagonal (tipo MCM-41 pero en medio ácido, esto es, un material del tipo SBA) como lo demuestran los difractogramas de rayos-X del sólido seco y calcinado, MCT4s y MCT4c, respectivamente (Figura 3.14), así como, la fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado (Figura 3.15).

Estos resultados confirman que las condiciones de síntesis propuestas en medio ácido, favorecen la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de estructura hexagonal (con un orden de largo alcance) del tipo SBA-n ($n = 15, 16$) [169], sólo que en vez de utilizar TEOS (fuente de sílice), como comúnmente se hace en las síntesis en medio ácido, se utilizó el metasilicato de sodio pentahidratado.

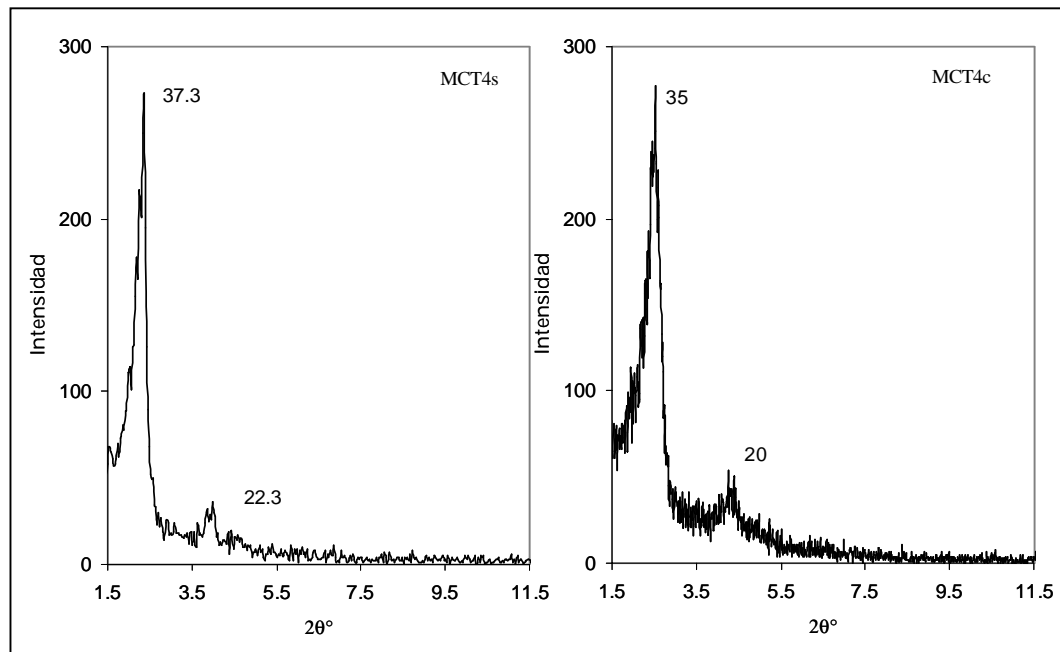


Figura 3.14 Difractogramas de rayos-X del sólido MCT4 seco (MCT4s), y calcinado (MCT4c). Las condiciones de síntesis se encuentran en la Tabla 2.2. El perfil de los difractogramas es típico de los sólidos con estructura hexagonal preparados en medio ácido (SBA).

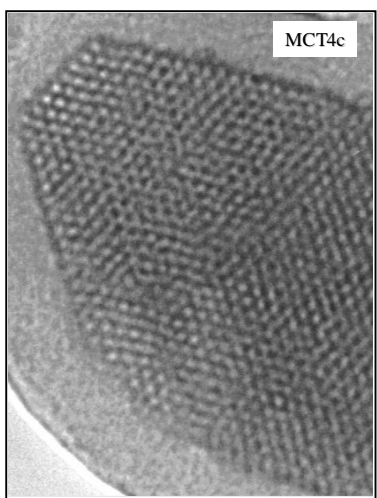


Figura 3.15 Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión del sólido calcinado MCT4, sintetizado en las condiciones que se señalan en la Tabla 2.2 (medio ácido). La fotomicrografía muestra la simetría hexagonal del arreglo de poros del material.

El hecho de haber obtenido experimentalmente materiales mesoporosos nanoestructurados de sílice con el tensoactivo catiónico BCTA y el meta-silicato de sodio pentahidratado, ya fuera en medio ácido o en un medio básico, permite asegurar que el meta-silicato de sodio pentahidratado funciona como una fuente de sílice en la síntesis de los materiales nanoestructurados.

3.2.2 Síntesis A partir de Tritón X-100

3.2.2.1 Caracterización de los Sólidos Sintetizados en Medio Ácido

En la Tabla 3.5 se reportan las condiciones experimentales de las síntesis (sección 2.3.2.1) de los sólidos TXa's, a partir de Tritón X-100 y metasilicato de sodio pentahidratado en medio ácido [218]. Se observa que la serie TXaA a TXaC tienen el mismo porcentaje en peso de Tritón X-100 (3.3%), una relación molar constante de Tritón/SiO₂ (1.24) y un contenido variable de HCl 4 M (del 8.9% al 46.7% en peso).

Tabla 3.5 Condiciones de síntesis de los sólidos TXa's a partir Tritón X-100 y metasilicato de sodio pentahidratado en medio ácido.

Material	Porcentaje en peso			Relación Molar Triton/SiO ₂	Temperatura (°C)	Tiempo de Reacción (h)
	Triton X-100	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	HCl (4 M)			
TXaA	3.3	3.3	8.9	1.24	34 and 60	28
TXaB			25.0			
TXaC			46.7			
TXaD	5.0	10.0	33.2	0.62	34	48
TXaE		5.0	33.2	1.25		
TXaF		3.3	25.0	1.86		
TXaG		2.5	33.3	2.50		

Para la serie de materiales TXaD a TXaG obtenidos según las condiciones señaladas en la Tabla 3.5, el contenido de HCl se encuentra dentro del intervalo adecuado para inducir orden en los materiales, esto es, entre 25% y 33%, siendo el porcentaje en peso del Tritón X-100 constante (5%), pero la relación molar Tritón/SiO₂ varía de 0.62 (TXaD) a 2.50 (TXaG). Los patrones de difracción de rayos-X de los sólidos secos, mostrados en la Figura 3.17, indican que los sólidos presentan un pico amplio en ~ 2.35° (2θ) y solamente el sólido TXaF presenta un desplazamiento del pico hacia 2.21° (en 2θ). Por otra parte, el sólido TXaG muestra un pico más estrecho en ~0.97° (2θ). Los valores de d_{100} y de las intensidades de los picos de difracción de esta serie de sólidos están reportados en la Tabla 3.6.

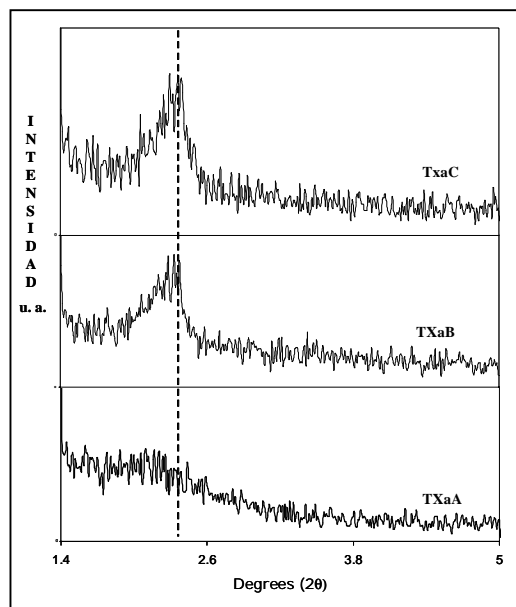


Figura 3.16 Patrones de difracción de rayos-X de polvos de los materiales secos TXaA a TXaC. Las condiciones de síntesis para la formación de esta serie de sólidos se encuentran en la Tabla 3.5 (efecto de HCl).

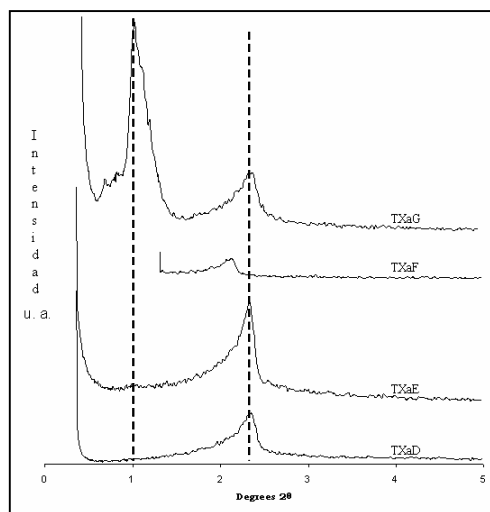


Figura 3.17 Patrones de difracción de rayos-X de polvos de los materiales secos TXaD a TXaG. Las condiciones de síntesis para la formación de esta serie de sólidos se encuentran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.6 Datos de difracción de rayos-X de los materiales secos TXaD a TXaG. Las condiciones de síntesis para la formación de esta serie de sólidos se encuentran en la Tabla 3.5.

Material	Triton (% en peso)	Relación Molar Triton/SiO ₂	Sólidos Secos			Sólidos Calcinados		
			Número de picos	Intensidad	d100 (Å)	Número de picos	Intensidad	d100 (Å)
TXaD	5.0	0.62	1	m	38	1	f	34
TXaE	5.0	1.25	1	f	38	1	f	34
TXaF	5.0	1.86	1	d	40	2	f, f	90; 35
TXaG	5.0	2.50	3	m, f, m	140, 91, 38	3	mf, f, f	980; 280; 34

mf: muy fuerte; f: fuerte; m: mediana; d: débil.

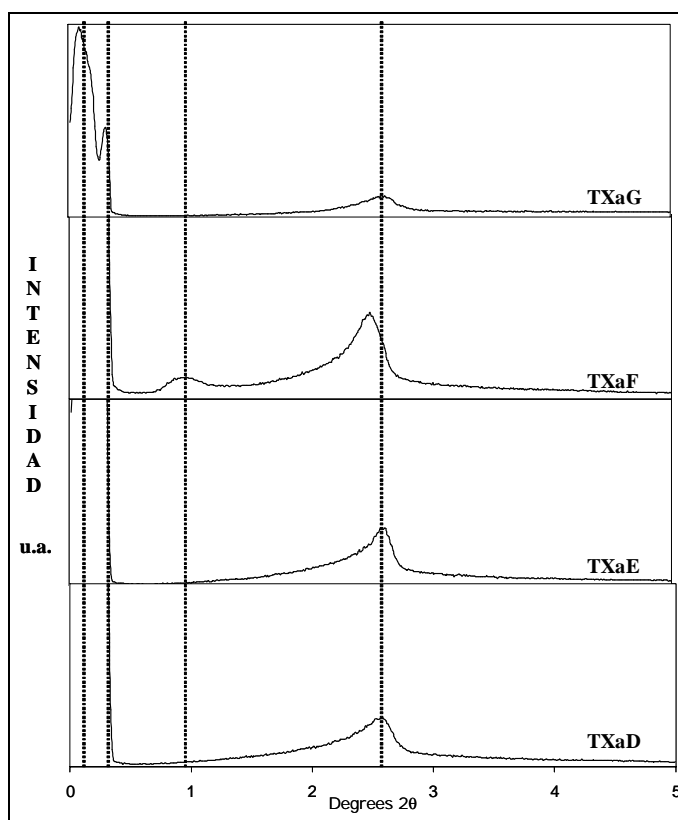


Figura 3.18 Patrones de difracción de rayos-X de los materiales calcinados obtenidos a partir de Tritón X-100/Na₂SiO₃·5H₂O (serie TXaD a TXaG). Las condiciones de síntesis para la formación de esta serie de sólidos se encuentran en la Tabla 3.5.

Después de calcinar los materiales TXaD a TXaG, a 540°C, sus patrones de difracción de rayos-X, mostrados en la Figura 3.18, muestran picos con un ligero desplazamiento de ~2.35° a ~2.65° (para TXaD, TXaE y TXaG), respecto de los sólidos secos, mucho más intensos (por un factor de 4) y más estrechos. Además, aparecen nuevos picos para los sólidos TXaF y TXaG; en el primer caso, un pico

nuevo aparece alrededor de 0.97° (en 2θ), casi en la misma posición que el pico de la muestra seca TXaG; en el segundo caso, dos picos bastante claros aparecen en $\sim 0.31^\circ$ y $\sim 0.09^\circ$ (en 2θ); estos últimos valores están muy cercanos al haz directo, así que los efectos de radiación [218] fueron reducidos por medio de un “blanco” y en condiciones de barrido lento. Los valores de d_{100} y de las intensidades de los picos de difracción de esta serie de sólidos se reportan en la Tabla 3.6.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 78K, de la serie TXaD a TXaG (sólidos calcinados), se muestran en la Figura 3.19. Estas isothermas presentan un perfil similar pero con diferentes volúmenes totales; las muestras TXaD y TXaF alcanzan una meseta alrededor de $550 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mientras que TXaD y TXaG tienen una meseta en $\sim 400 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,

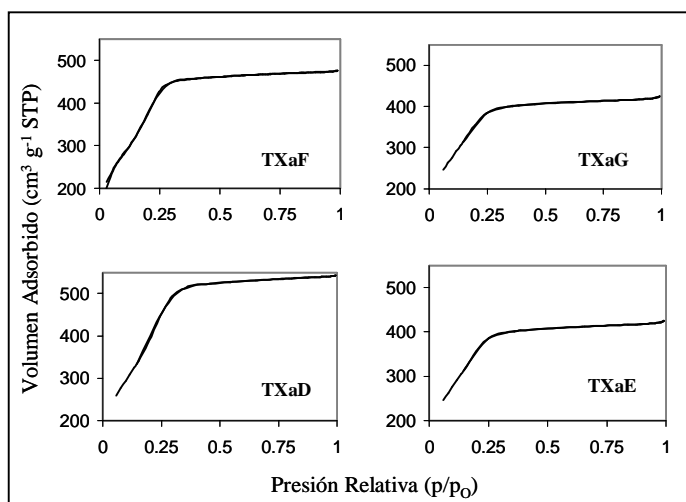


Figura 3.19 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 78K de los sólidos calcinados TXaD a TXaG. El perfil de las isothermas es muy similar.

Las propiedades texturales principales de los sólidos calcinados TXaD a TXaG se encuentran en la Tabla 3.7, en donde el área específica externa (S_{ext}) varía entre 11 y $15 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que corresponde al 0.75%–1.12% del área específica total BET (S_Σ), mientras que el área específica de los mesoporos representa alrededor de 99%. Esta diferencia relativa indica que el área específica de los mesoporos de TXaE es 19% mayor que la de TXaG, 10% mayor que TXaD y 7.5% mayor que TXaF. El volumen total de los mesoporos (V_{Me}) de TXaD, fue 31% a 42% mayor respecto que los otros sólidos.

También en la Tabla 3.7 se encuentran los diámetros BET de los mesoporos (d_v). El sólido TXaD tiene diámetros del poro entre 75 y 60% más altos que los otros sólidos. En contraste, el tamaño promedio de poro (d_F) calculado por medio del método de Fenelonov (d_F) [219], indica valores más

realistas, los cuales son diferentes a los calculados por otros métodos convencionales $(d_v)_{\text{BET}}$. El método BET subestima el tamaño de poro, sobre todo en la región de poros más grandes; por ejemplo, $(d_v)_{\text{BET}}$ es 5 veces menor que d_F para el sólido con diámetro de poro más grande (TXaG). Los sólidos que tienen diámetros de poro comprendido dentro del intervalo de Kelvin, esto es, menores de 4.0 nm, tienen valores $(d_v)_{\text{BET}}$ y d_F que difieren en menos de 1%.

Tabla 3.7 Análisis de las propiedades de Textura y Estructurales de los materiales calcinados Tritón/m-SiNa de la serie TXaD a TXaG. Las condiciones de síntesis para la formación de esta serie de sólidos se encuentran en la Tabla 5.2.3.

Materiales	d_{100} Å	a_0 Å	S_{ext} m ² /g	S_{Me} m ² /g	S_{Σ} m ² /g	V_{Me} cm ³ /g	d_v Å	d_F Å	h_w Å
TXaD	38	43.8	15	1332	1347	1.01	30	33	10.5
TXaE	38	43.8	11	1467	1478	0.69	19	29	14.8
TXaF	40	46.1	11	1364	1375	0.59	17	29	17.7
TXaG	140	161.5	12	1230	1242	0.58	19	100	61.8

Los resultados de difracción de rayos-X para los sólidos secos de la serie TXaD a TXaG con proporciones Tritón/SiO₂ menores que 2 (TXaD, TXaE, TXaF) indican la presencia de periodicidades de ~4.0 nm. En contraste, en las proporciones Tritón/SiO₂ mayores que 2 (TXaG) están presentes poros más grandes (en 9.1 y 14.0 nm) en el sólido calcinado a 540°C, las nuevas periodicidades aparecen en los patrones de difracción de rayos-X en 9.0, 28.4 y 98.0 nm. Esto pudiera explicarse por la debilidad relativa de las paredes del poro, causada por la presencia de defectos estructurales. Comparando este resultado con el de los sólidos preparados con BCTA/TEOS [218], los cuales no muestran un incremento del diámetro del poro después de la calcinación a 540°C, parece que hay una diferencia significativa de su resistencia estructural con respecto a los sólidos preparados con BCTA. Este efecto puede deberse a la diferencia relativa de la densidad de entrecruzamiento o reticulación de la red, en vez de la diferencia relativa del espesor de la pared (h_w). De hecho, este parámetro es más importante para las síntesis del sistema Tritón/Na₂SiO₃.5H₂O que para BCTA/TEOS. Después de la calcinación el primero da lugar a periodicidades estructurales mayores que el segundo sistema.

En vista de esto, la serie TXaD a TXaF de sólidos calcinados, fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión. La Figura 3.20 ilustra la típica distribución de poros para los sólidos TXaD, TXaE y TXaF, respectivamente. La vista lateral de nanotubos unidireccionales se observa claramente en el primero y en el tercer caso, mientras que una vista frontal muestra el arreglo

hexagonal de poros en los agregados TXaE. Aunque algunos parches contrastantes aparecen en la región A de la fotomicrografía que corresponde al material TXaF, la presencia de cavidades grandes 3-D no es evidente. Sin embargo, los parches de contraste ligero sobrepuestos en la estructura regular del poro de algunos granos indican la presencia de regiones amorfas delgadas y huecos lamelares. Otros defectos incluyen tubos interrumpidos (región B en TXaF) y variaciones locales en el grosor de las paredes.

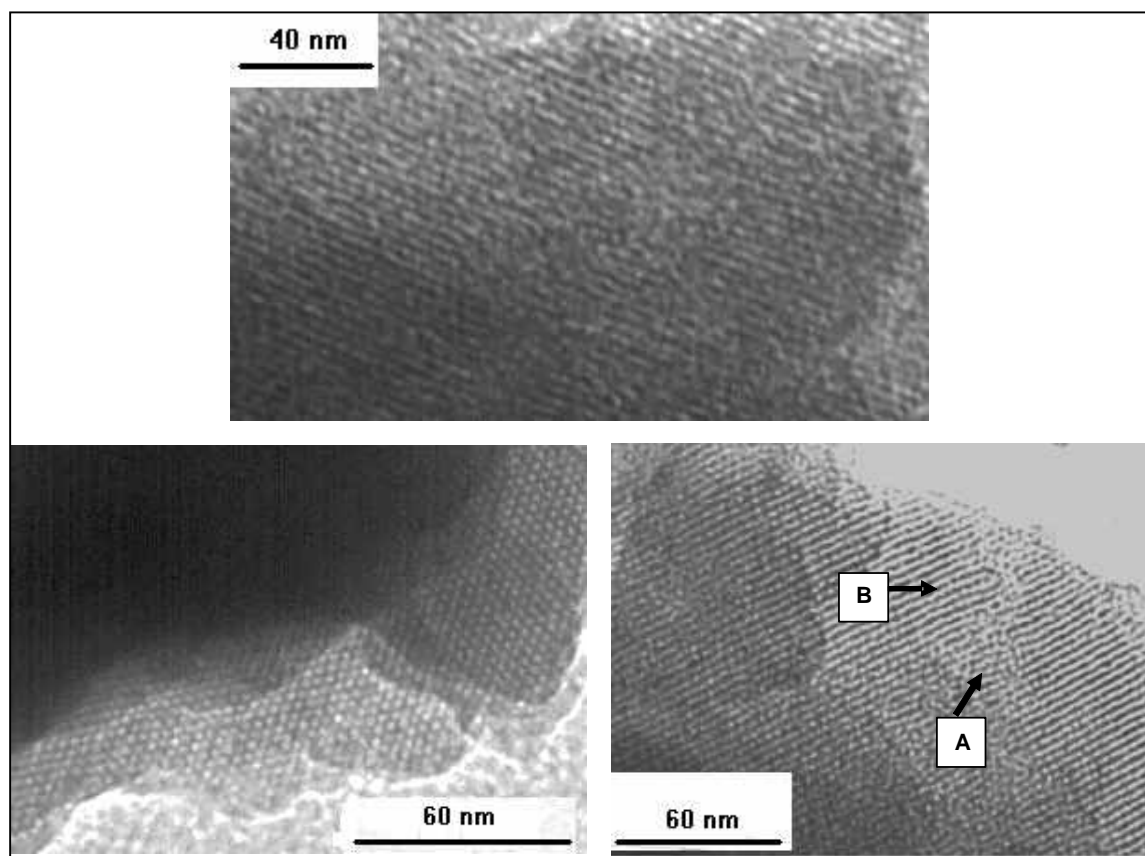


Figura 3.20 Fotomicrografías de los sólidos calcinados TXaD (parte superior), TXaE (a la izquierda) y TXaF (a la derecha). El material TXaE presenta una simetría hexagonal de poros vista de frente.

Finalmente, los espectros de ^{29}Si MAS RMN fueron utilizados para determinar las variaciones de la proporción $Q^2/Q^3/Q^4$, lo que permite evaluar el grado de polimerización de los tetraedros de SiO_2 (Tabla 3.8).

Tabla 3.8 Porcentajes de Q^2 , Q^3 , Q^4 , y relación Q^3/Q^4 , obtenidos a partir RMN-MAS de ^{29}Si de los materiales calcinados TXaD a TXaG.

Materials	% Q^2	% Q^3	% Q^4	Q^3/Q^4
TXaD	7.71	40.14	52.14	0.77
TXaE	4.88	37.7	57.42	0.66
TXaF	4.63	32.2	63.17	0.51
TXaG	3.73	32.84	63.43	0.52

Como se observa en Tabla 3.8, la serie TXaD a TXaG muestra los grados de polimerización más bajos para los sólidos TXaD y TXaE, mientras que, los sólidos TXaF y TXaG tienen valores más bajos de la relación Q^3/Q^4 , lo cual corresponde a la formación de cadenas más larga SiO_2 .

En este estudio se puede establecer lo siguiente:

- ✓ El contenido apropiado de ácido clorhídrico (4 M) requerido para preparar materiales nanoestructurados de sílice se encuentra entre 25 y 50% en peso.
- ✓ La relación molar del agente estructurante a la fuente de silicio (Tritón X-100/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) influye en las características estructurales de los sólidos secos. Por ejemplo, cuando la relación molar Tritón/ SiO_2 es mayor que 2 (TXaG), los materiales presentan poros más grandes, hasta de 9.1 y 14.0 nm, mientras que para relaciones molares menores que 2 son comunes las periodicidades normales (alrededor de 4.0 nm).
- ✓ Después de calcinar, los dos sólidos con las relaciones molares Tritón/ SiO_2 más altas (TXaF y TXaG) muestran nuevas periodicidades a 9.0, 28.4 y 98.0 nm, mientras que a las relaciones más bajas los sólidos TXaD y TXaE no las presentan. Este efecto podría deberse a los defectos estructurales sobre las paredes de los materiales calcinados TXaF y TXaG, en vez que al efecto de grosor de la pared, como se puede deducir a partir de los datos (h_w) reportados en la Tabla 3.7. Las paredes de los poros de los materiales calcinados pueden haber sido conformadas por reticulaciones menos efectivas que las de los materiales sintetizados con BCTA, debido a los distintos parámetros de empaquetamiento de las moléculas de los tensoactivos.
- ✓ Los ensambles de alquilfenil poli(óxido de etileno), Tritón X-100, forman espacios más abiertos con respecto a los autoagregados de BCTA, así que las estructuras de sílice derivadas de los precursores Tritón/ SiO_2 deben tener más defectos estructurales que los sólidos formados a partir de los autoagregados más compactos de BCTA, produciéndose así una pared más débil entre los poros. De hecho, los patrones de difracción de rayos-X y las fotomicrografías TEM del sistema Tritón/ SiO_2 indican la presencia de periodicidades

irregulares y defectos estructurales, respectivamente. Así que, con excepción del material TXaG, el grosor de la pared (h_w) de los otros materiales de la serie es muy similar, así como lo es el grado de la polimerización expresado por la proporción Q^3/Q^4 . Estos parámetros son importantes para la estabilidad estructural de las mesoestructuras moldeadas de sílice, pero no deben ser los más críticos cuando están presentes defectos estructurales. Estos últimos pueden originarse por espacios abiertos en el entretejido de la red formado por las moléculas de los agentes estructurantes, como se ha mostrado aquí para el caso de los tensoactivos: Tritón X-100 y de BCTA.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

Sistemas Precursores

El estudio de conductividad realizado en la región de concentración baja del tensoactivo permite establecer lo siguiente:

Los valores del cuadrado del coeficiente de correlación (Tabla 3.1) permiten asegurar que existe una relación lineal entre la conductividad (corregida) y la concentración (en molaridad) del BCTA, antes y después de la 1ª CMC, para todo el intervalo de temperaturas estudiado ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 70^{\circ}\text{C}$); siendo la relación de las pendientes (antes y después de la 1ª CMC) $m_1/m_2 > 2$, por lo que, la intersección de las rectas obtenidas por regresión lineal permite estimar de manera confiable la 1ª CMC para cada temperatura.

Para cualquier temperatura, la pendiente después de la 1ª CMC es menor que la pendiente antes de la 1ª CMC ($m_2 < m_1$), lo que indica la formación de las micelas y la unión del contraion Br^- a la superficie de la micela en un cierto porcentaje.

Un incremento de temperatura provoca el incremento de las pendientes de las rectas, lo que se relaciona con el aumento de la movilidad iónica de las especies cargadas en solución. Sin embargo, la relación de las pendientes disminuye, indicando que la posición de la 1ª CMC tiende a ser menos definida; pero con base en el valor absoluto de esta relación de pendientes, la 1ª CMC sigue siendo poco dispersa para cualquiera de las temperaturas de trabajo.

Con el incremento de la temperatura se incrementa el valor la 1ª CMC; lo cual significa que las micelas se disgregan, por consiguiente, es necesario incrementar la concentración del tensoactivo (BCTA) para inhibir esta desagregación y así volver a formar la estructura micelar.

La variación de la 1ª CMC con la temperatura obtenida por conductividad presenta el comportamiento esperado en la mayoría de los tensoactivos iónicos.

El estudio de conductividad realizado en la región de concentración alta del tensoactivo permite establecer lo siguiente:

La conductividad también permite detectar la 2ª CMC del BCTA pero sólo de manera confiable en la temperatura de 30°C . Es posible determinar el valor de la 2ª CMC a 30°C obteniéndose un resultado cercano al reportado en la literatura [221]. Sin embargo, este valor presenta una dispersión mayor respecto a la determinación de la 1ª CMC, ya que relación de las pendientes para la

determinación de la 2ª CMC es: $m_1/m_2 \approx 1.3$ (Tabla 3.2), mientras que para la determinación de la 1ª CMC es: $m_1/m_2 \geq 2.77$ (Tabla 3.1).

El estudio de RMN de líquidos de ^{14}N realizado en la región de concentración alta del tensoactivo permite establecer lo siguiente:

El desplazamiento químico del pico del espectro (Figura 3.8) prácticamente no cambia ni con la concentración ni con la temperatura, lo que indica de que la solución se comporta en forma casi isotrópica, por lo que en el intervalo de concentración: $0.1 \text{ M} \leq [\text{BCTA}] \leq 0.6 \text{ M}$ y de temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C} \leq [\text{BCTA}] \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$, no hay la formación de cristales líquidos. Esto concuerda con el diagrama de fases del BCTA publicado por Auvray y col., [165] y con el espectro de ^{14}N RMN realizado por Steel y col., [205].

El aumento pronunciado de las anchuras de los picos (FWHM) de los espectros de RMN de ^{14}N conforme la concentración del tensoactivo aumenta y la temperatura del sistema disminuye (Figura 3.9) señala la transición de las micelas esféricas a cilíndricas y, por consiguiente la 2ª CMC.

El cambio de la forma micelar está acompañado de un cambio en la viscosidad como lo señala Ekwall [220]. Para hacer evidente que el incremento de la anchura del pico está relacionado con el aumento de la viscosidad, en la Figura 3.10 se muestra, por una parte, la proyección bidimensional de la anchura del pico en función de la concentración de la Figura 3.9, y por otra parte, la gráfica de la viscosidad relativa en función de la concentración (de BCTA, en porcentaje en peso) a tres distintas temperaturas, obtenida por Ekwall y colaboradores [220], la semejanza de ambas gráficas es notable.

Esto significa que a partir de los datos del ancho del pico de los espectros RMN de líquidos de ^{14}N se puede determinar experimentalmente la 2ª CMC de BCTA. A $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la 2ª CMC es $\approx 0.32 \text{ M}$ y a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ es $\approx 0.42 \text{ M}$. En $50, 60$ y $70 \text{ }^\circ\text{C}$ no se presenta la 2ª CMC.

La técnica de RMN justifica los resultados de la conductividad acerca de la 2ª CMC.

Materiales Nanoestructurados de Sílice

El análisis estructural de los sólidos obtenidos a partir de los sistemas $\text{BCTA}/\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apoya fuertemente la hipótesis de que los materiales sintetizados en medio básico ($\text{pH} = 11 \pm 0.5$) son del tipo M41S, en donde el material MCT1 presenta una mesofase hexagonal en mayor proporción que la mesofase lamelar, tendiendo a ser un material del tipo MCM-41. En cambio MCT3 presenta una estructura lamelar en mayor proporción que la hexagonal, por lo que tiende a ser un material tipo

MCM-50, mientras que, el material MCT2 tiene una estructura intermedia entre la del MCM-41 y la del MCM-50.

Los cambios en las condiciones de síntesis del material sintetizado en medio ácido, a partir de los resultados de las síntesis en medio básico, efectivamente favorecieron la formación de un material nanoestructurado y mesoporoso de sílice con un arreglo de poros de tipo hexagonal; este material podría ser del tipo SBA-n ($n = 15, 16$) [169], sólo que en vez de utilizar tetraetil ortosilicato como fuente de sílice se utilizó $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es importante señalar que el material se sintetizó a 30°C

Los cambios de las condiciones de síntesis tienen que ver con la disminución de la concentración inicial de BCTA, la disminución de la relación molar BCTA/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el aumento del tiempo de envejecimiento del sólido.

Ya que los resultados estructurales de los sólidos obtenidos a partir de los sistemas BCTA/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son muy similares a los reportados por otros investigadores al utilizar otras fuentes de sílice, esto permite concluir que el metasilicato de sodio pentahidratado funciona como una fuente de sílice apropiada en la preparación de materiales nanoestructurados de sílice, igual que el TEOS, la sílice fumante, el silicato de sodio, etc.,

Los resultados estructurales y texturales de los sólidos obtenidos con los sistemas Tritón X-100/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ permiten establecer lo siguiente:

El contenido apropiado de ácido clorhídrico (4 M) requerido para preparar materiales nanoestructurados de sílice se encuentra entre 25 y 50% en peso.

La relación molar del agente estructurante a la fuente de silicio (Tritón X-100/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) influye en las características estructurales de los sólidos secos. Por ejemplo, cuando la relación molar Tritón/ SiO_2 es mayor que 2 (TXaG), los materiales presentan poros más grandes, hasta de 9.1 y 14.0 nm, mientras que para relaciones molares menores que 2 son comunes las periodicidades normales (alrededor de 4.0 nm).

Después de calcinar, los dos sólidos con las relaciones molares Tritón/ SiO_2 más altas (TXaF y TXaG) muestran nuevas periodicidades a 9.0, 28.4 y 98.0 nm, mientras que a las relaciones más bajas los sólidos TXaD y TXaE no las presentan. Este efecto podría deberse a los defectos estructurales sobre las paredes de los materiales calcinados TXaF y TXaG, en vez que al efecto de grosor de la pared, como se puede deducir a partir de los datos (h_w) reportados en la Tabla 3.7. Las paredes de los poros de los materiales calcinados pueden haber sido conformadas por reticulaciones menos efectivas que las de los materiales sintetizados con BCTA, debido a los distintos parámetros

de empaquetamiento de las moléculas de los tensoactivos.

Los ensambles de alquilfenil poli(óxido de etileno), Tritón X-100, forman espacios más abiertos con respecto a los autoagregados de BCTA, así que las estructuras de sílice derivadas de los precursores Tritón/SiO₂ deben tener más defectos estructurales que los sólidos formados a partir de los autoagregados más compactos de BCTA, produciéndose así una pared más débil entre los poros. De hecho, los patrones de difracción de rayos-X y las fotomicrografías TEM del sistema Tritón/SiO₂ indican la presencia de periodicidades irregulares y defectos estructurales, respectivamente. Así que, con excepción del material TXaG, el grosor de la pared (h_w) de los otros materiales de la serie es muy similar, así como lo es el grado de la polimerización expresado por la proporción Q^3/Q^4 . Estos parámetros son importantes para la estabilidad estructural de las mesoestructuras moldeadas de sílice, pero no deben ser los más críticos cuando están presentes defectos estructurales. Estos últimos pueden originarse por espacios abiertos en el entretejido de la red formado por las moléculas de los agentes estructurantes, como se ha mostrado aquí para el caso de los tensoactivos: Tritón X-100 y de BCTA.

Todo lo anterior permite concluir que las condiciones de síntesis propuestas en la investigación asociada a este trabajo de tesis permiten la preparación de Materiales Nanoestructurados de Sílice del tipo: MCM-41, MCM-50 y SBA-n con BCTA, SBA-n y MSU-X con Tritón X-100, SBA-n y MSU-X con Pluronic L64 .

Perspectivas

Al iniciar este trabajo de Investigación (1998) los objetivos fundamentales se centraron en la obtención de los Materiales Nanoestructurados de Sílice y la comprensión en cierta medida de los mecanismos formación. Sin embargo, durante la investigación surgieron nuevas interrogantes cuyo análisis y estudio se fue posponiendo para no desviarse de los objetivos fundamentales.

Por otra parte, esta investigación forma sólo una parte de un trabajo más general. A continuación se mencionan algunas perspectivas que tienen que ver con estos dos aspectos.

Durante el estudio de la formación de materiales a partir de los sistemas Pluronic L64/Na₂SiO₃.5H₂O se llegaron a obtener, en forma excepcional, valores d_{100} mayores de ~ 14.0 nm, en un caso para un sólido seco y, en otro caso para sólidos secos y calcinados, obtenidos de sistemas de síntesis en donde se agregó etanol (como cosoluto), y también en el caso de sólidos secos y calcinados que sufrieron una pos-síntesis con etanol, L64 e hidróxido de amonio. Se cree que de

alguna manera el punto de nebulosidad tiene que ver con estos resultados, sin embargo, se requiere un trabajo de investigación adicional para lograr que estos resultados sean reproducibles. Esto permitiría establecer la síntesis de materiales nanoestructurados de sílice con diámetros excepcionalmente grandes

Los resultados obtenidos con los sistemas Pluronic L64/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mencionados en el párrafo anterior también podrían suceder con los sistemas Tritón X-100/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ya que los tensoactivos de estos sistemas tienen en común las cadenas de poli(óxido de etileno). Por lo que podrían realizarse investigaciones de la influencia del etanol y otros cosolventes, así como tratamiento de pos-síntesis con estos sistemas.

En esta Investigación, se inició el estudio de precursores del tipo BCTA/Etanol/Agua pero quedó inconcluso. Continuar y terminar este estudio tiene que ver con la posibilidad de entender cuál es la influencia del etanol en los sistemas mencionados anteriormente.

De hecho, también se inició en esta investigación el estudio de precursores del tipo BCTA/Acetona/Agua y es deseable extenderla a otros tipos de cosolventes próticos y apróticos.

Otro estudio que se inició y quedó pendiente es el uso de otros agentes estructurantes, como el Pluronic P103, Tetronic T701, Tetronic T1104 y mezclas de bromuro de dodeciltrimetilamonio y estireno. Algunos de estos resultados, muestran que es posible formar materiales nanoestructurados de sílice con ellos, por lo que sería interesante continuar esta investigación

En cuanto a la secuencia de esta investigación y según los objetivos del Proyecto FIES-98-31-III (IMP) “Desarrollo de Materiales Mesoporosos para la Refinación y el Medio Ambiente”, 1998-2000, la segunda fase sería establecer las condiciones de síntesis que permitan incorporar, en la matriz del material, sustancias catalíticas y comparar la efectividad de estos catalizadores heterogéneos con los que se utilizan comúnmente en los procesos de interés (por ejemplo, en el rompimiento catalítico de fracciones de petróleo, síntesis de moléculas más grandes, etc.).

APÉNDICE A

En este Apéndice se encuentran, en forma gráfica, los resultados de conductividad en función de la concentración del BCTA para diferentes intervalos de concentración y diferentes temperaturas, así como las representaciones logarítmicas de los mismos.

En la Sección A1.1 se encuentran los resultados a 30°C. En la Sección A1.2 se encuentran los resultados a 40°C. En la Sección A1.3 se encuentran los resultados a 50°C. En la Sección A1.4 se encuentran los resultados a 60°C. En la Sección A1.5 se encuentran los resultados a 70°C

A.1 Conductividad vs Concentración a 30°C

Resultados gráficos de conductividad corregida (conductividad de la solución del BCTA menos la conductividad del agua) en función de la concentración del BCTA para diferentes intervalos de concentración, así como la representación logarítmica de los mismos, a 30°C.

Intervalo de Concentración $1.41 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.67 \times 10^{-3} \text{ M}$

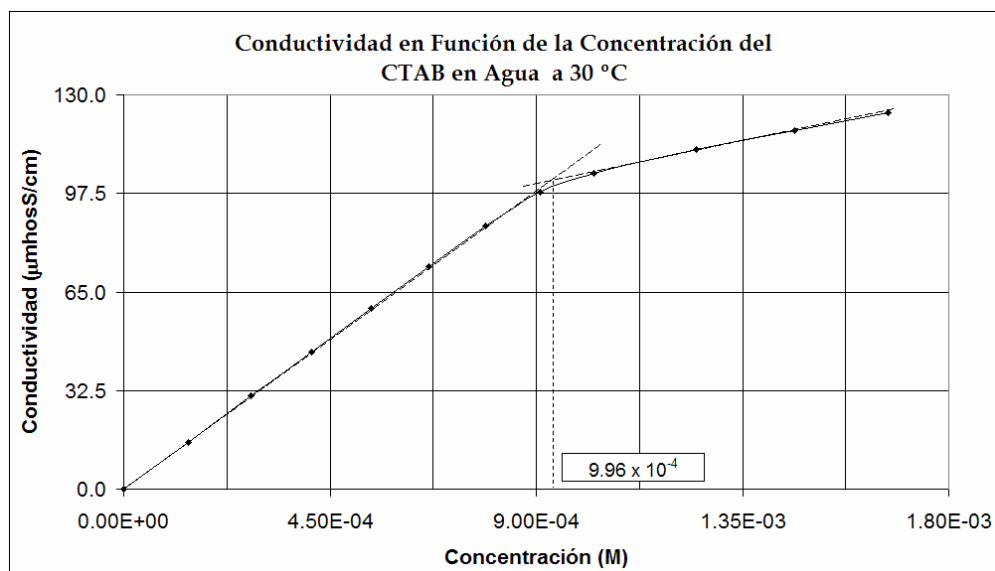


Figura A.1.1 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo $1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1.67 \times 10^{-3} \text{ M}$. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMCI; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es $9.96 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Intervalo de Concentración $1.0 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

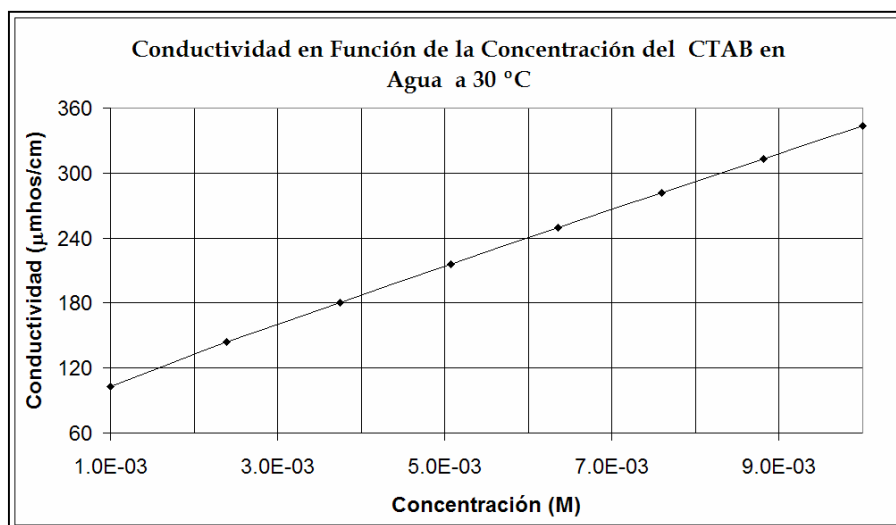


Figura A.1.2 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea)..

Intervalo de Concentración 0.010 M – 0.100 M

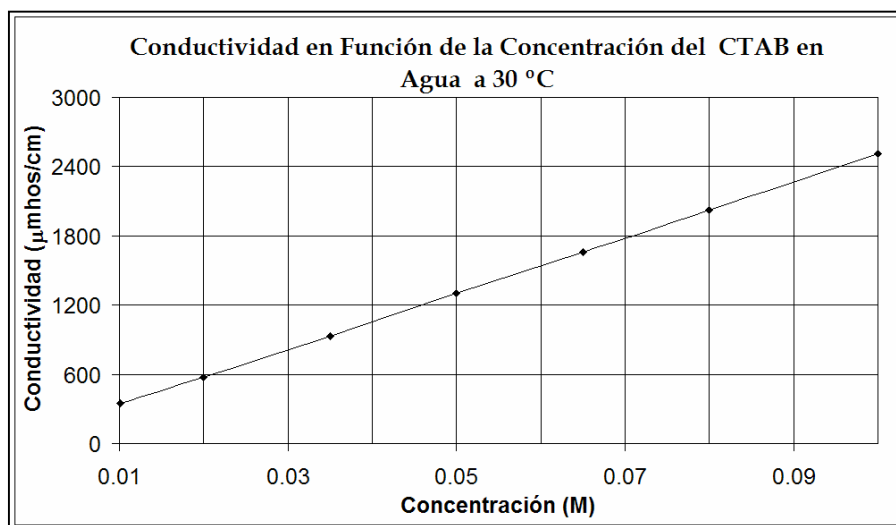


Figura A.1.3 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo 0.010 M a 0.100 M. En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea)..

Intervalo de Concentración 0.10 M – 0.45 M

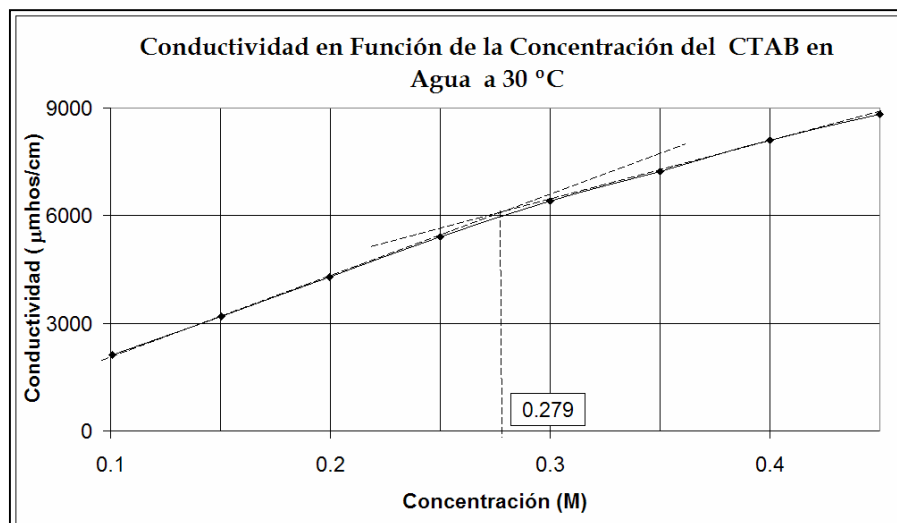


Figura A.1.4 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo 0.10 M a 0.45 M. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMC2; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es 0.279 M. Sin embargo este valor es menos exacto que el de la CMC1.

Intervalo de Concentración 1.41×10^{-4} M – 0.45 M

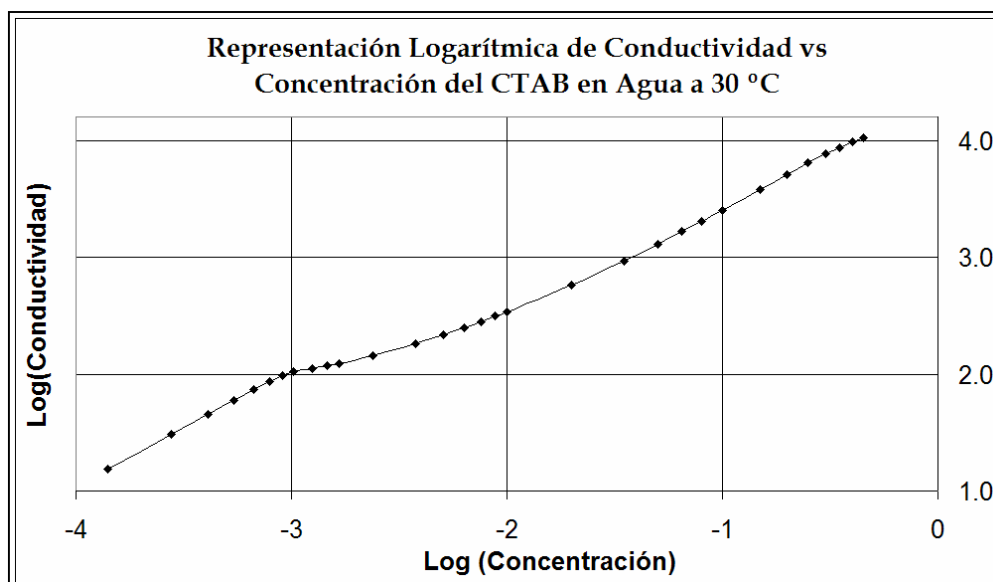


Figura A.1.5 Representación logarítmica de conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 30°C, en el intervalo 1.41×10^{-4} M a 0.45 M. Nótese que en la vecindad de -3 en las abscisas (10^{-3} en concentración) se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la CMC1. Sin embargo, no se observa la CMC2.

A.2 Conductividad vs Concentración a 40°C

Resultados gráficos de conductividad corregida (conductividad de la solución del BCTA menos la conductividad del agua) en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA para diferentes intervalos de concentración, así como la representación logarítmica de los mismos, a 40°C.

Intervalo de Concentración $1.41 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.95 \times 10^{-3} \text{ M}$

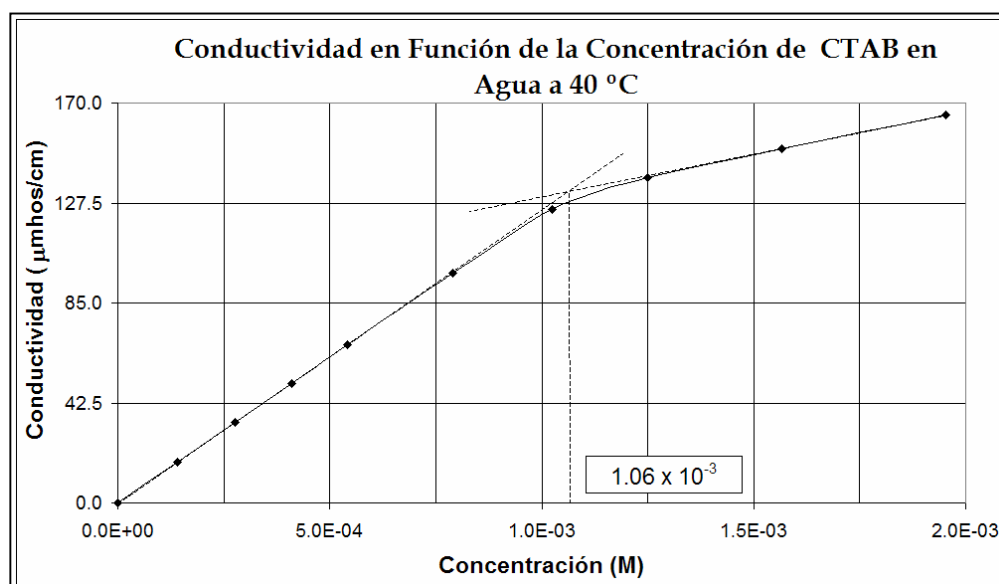


Figura A.2.1 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 40°C , en el intervalo $1.41 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1.95 \times 10^{-3} \text{ M}$. La intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMCI; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es $1.056 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Intervalo de Concentración $1.0 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.44 \times 10^{-2} \text{ M}$

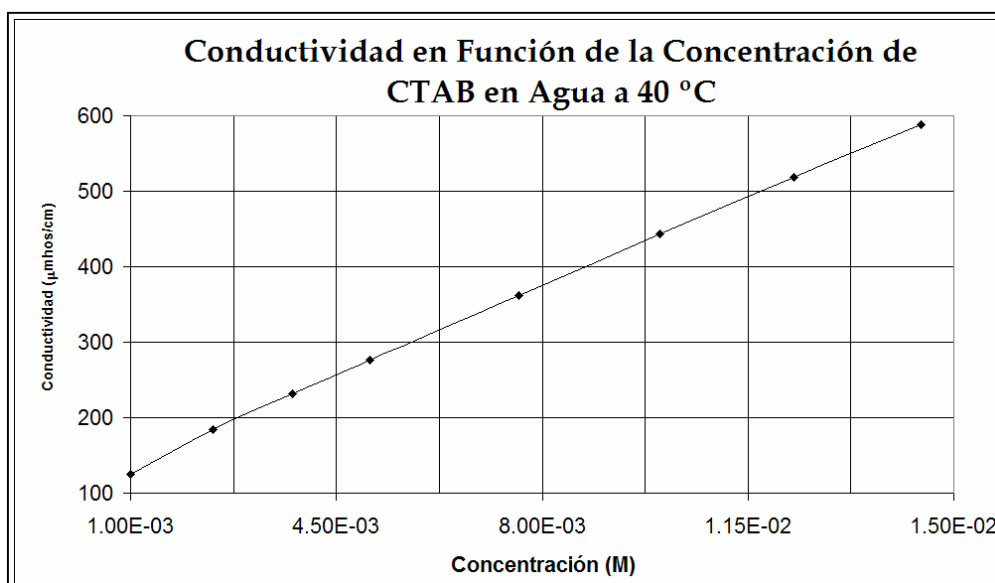


Figura A.2.2 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 40°C , en el intervalo $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1.44 \times 10^{-2} \text{ M}$. En este intervalo se observa que todos los puntos, excepto el primero (que está muy cercano a la CMCI), presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración $0.010 \text{ M} - 0.100 \text{ M}$

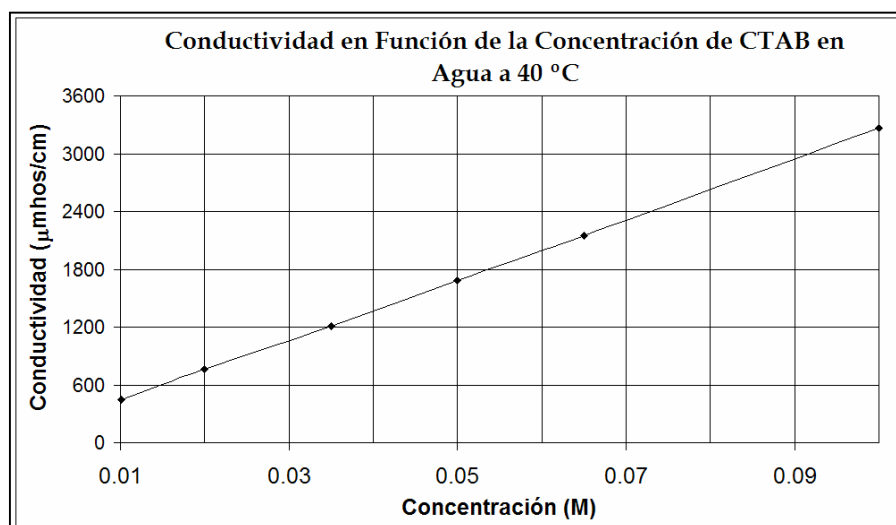


Figura A.2.3 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 40°C , en el intervalo 0.010 M a 0.100 M . En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración 0.10 M – 0.55 M

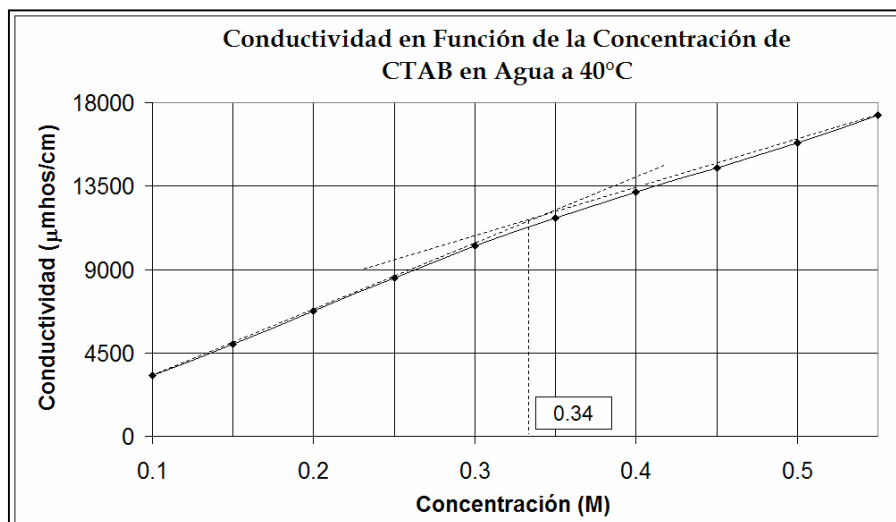


Figura A.2.4 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 40°C, en el intervalo 0.10 M a 0.55 M. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMC2; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es 0.345 M. Sin embargo este valor es menos exacto que el de la CMC1.

Intervalo de Concentración 1.41×10^{-4} M – 0.55 M

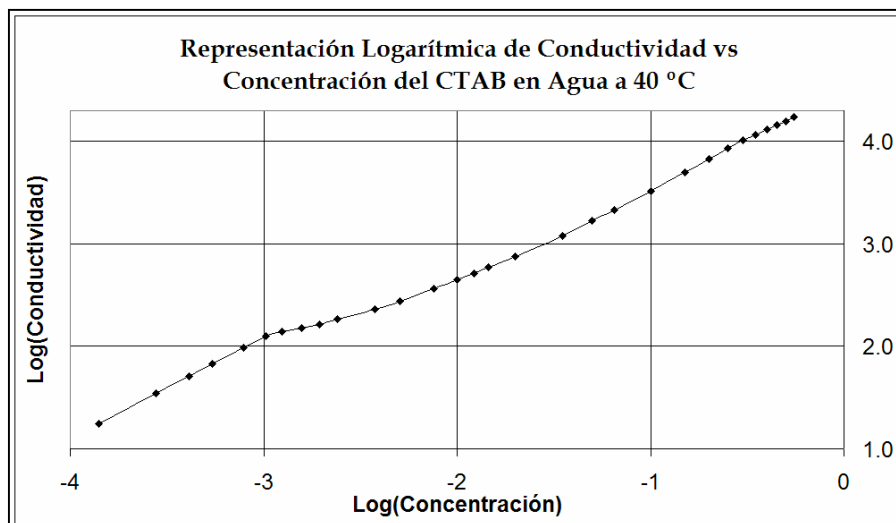


Figura A.2.5 Representación logarítmica de conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 40°C, en el intervalo 1.41×10^{-4} M a 0.55 M. Nótese que en la vecindad de -3 en las abscisas (10^3 en concentración) se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la CMC1. Sin embargo, no se observa la CMC2.

A.3 Conductividad vs Concentración a 50°C

Resultados gráficos de conductividad corregida (conductividad de la solución del BCTA menos la conductividad del agua) en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA para diferentes intervalos de concentración, así como la representación logarítmica de los mismos, a 50°C.

Intervalo de Concentración $1.64 \times 10^{-4} \text{ M} - 2.31 \times 10^{-3} \text{ M}$

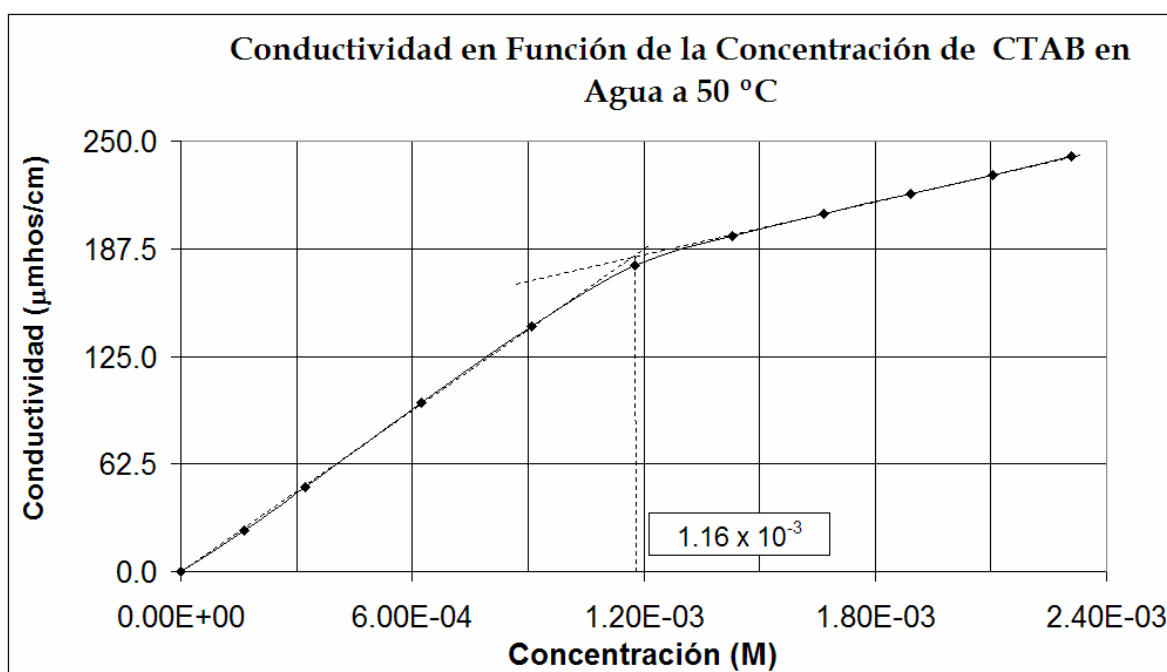


Figura A.3.1 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 50°C, en el intervalo $1.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $2.31 \times 10^{-3} \text{ M}$. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMCI; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es $1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Intervalo de Concentración $2.78 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

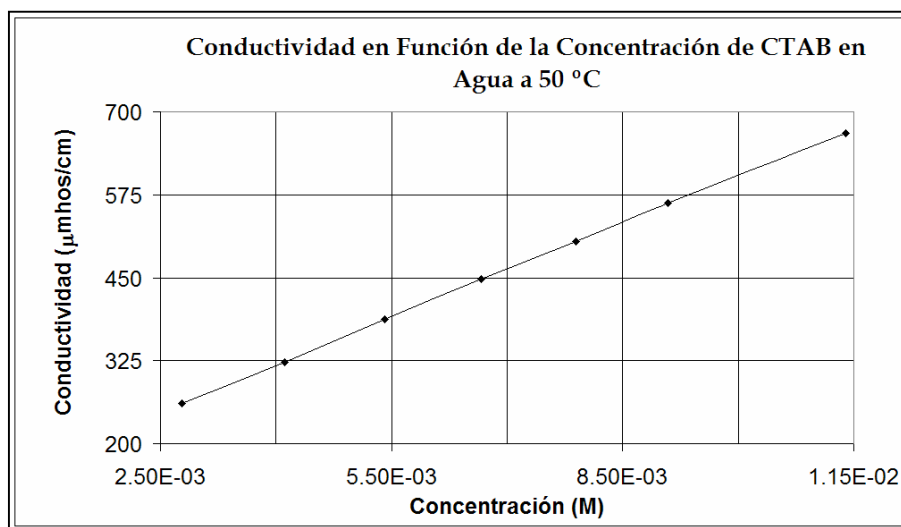


Figura A.3.2 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 50°C , en el intervalo $2.78 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$. En este intervalo se observa que todos los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración $0.010 \text{ M} - 0.100 \text{ M}$

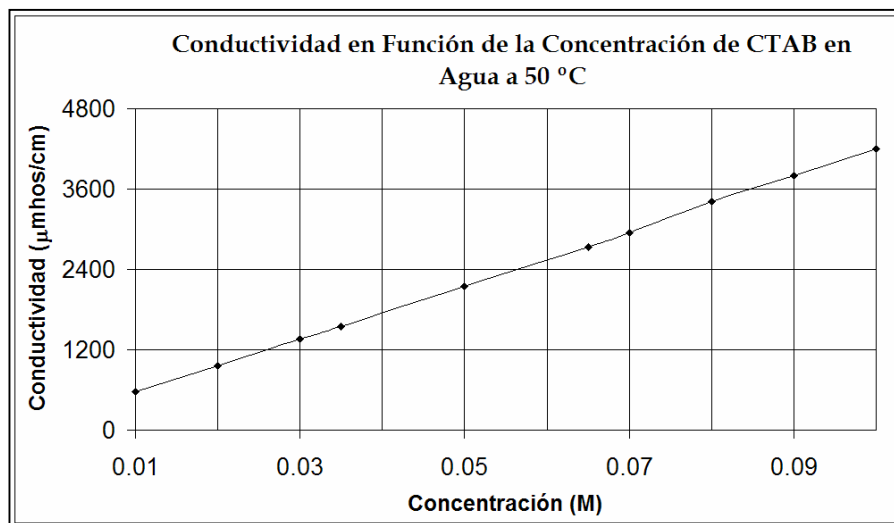


Figura A.3.3 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 50°C , en el intervalo 0.010 M a 0.100 M . En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración 0.10 M – 0.55 M

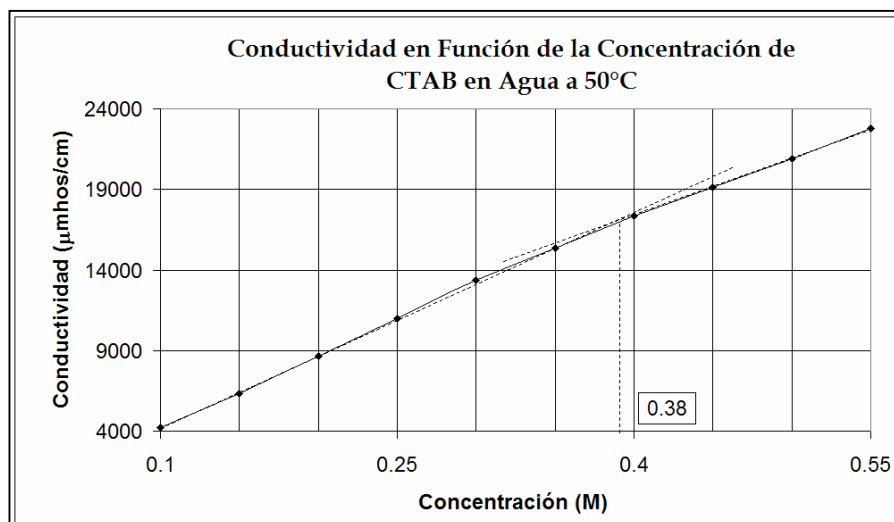


Figura A.3.4 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 50°C, en el intervalo 0.10 M a 0.55 M. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMC2; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es 0.38 M. Sin embargo este valor es menos exacto que el de la CMC1

Intervalo de Concentración 1.64×10^{-4} M – 0.55 M

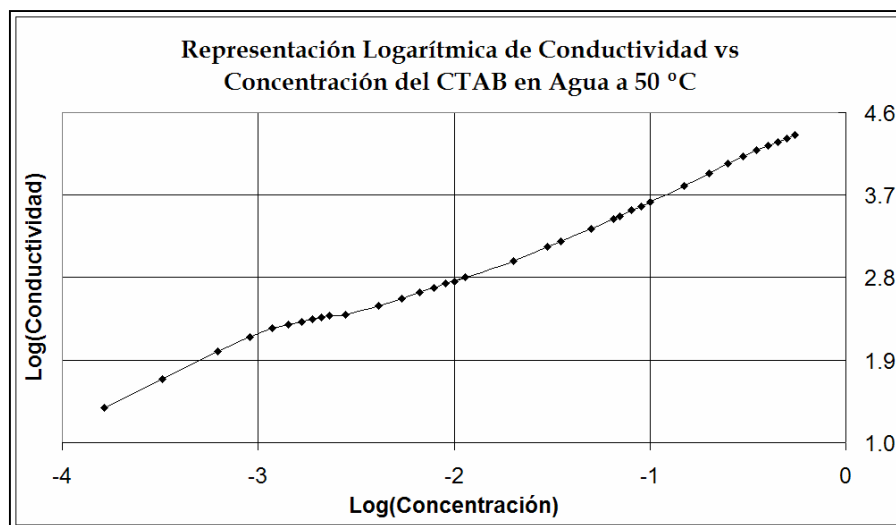


Figura A.3.5 Representación logarítmica de conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 50°C, en el intervalo 1.64×10^{-4} M a 0.55 M. Nótese que en la vecindad de -2.8 en las abscisas se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la CMC1. Sin embargo, no se observa la CMC2

A.4 Conductividad vs Concentración a 60°C

Resultados gráficos de conductividad corregida (conductividad de la solución del BCTA menos la conductividad del agua) en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA para diferentes intervalos de concentración, así como la representación logarítmica de los mismos, a 60°C.

Intervalo de Concentración $1.64 \times 10^{-4} \text{ M} - 2.31 \times 10^{-3} \text{ M}$

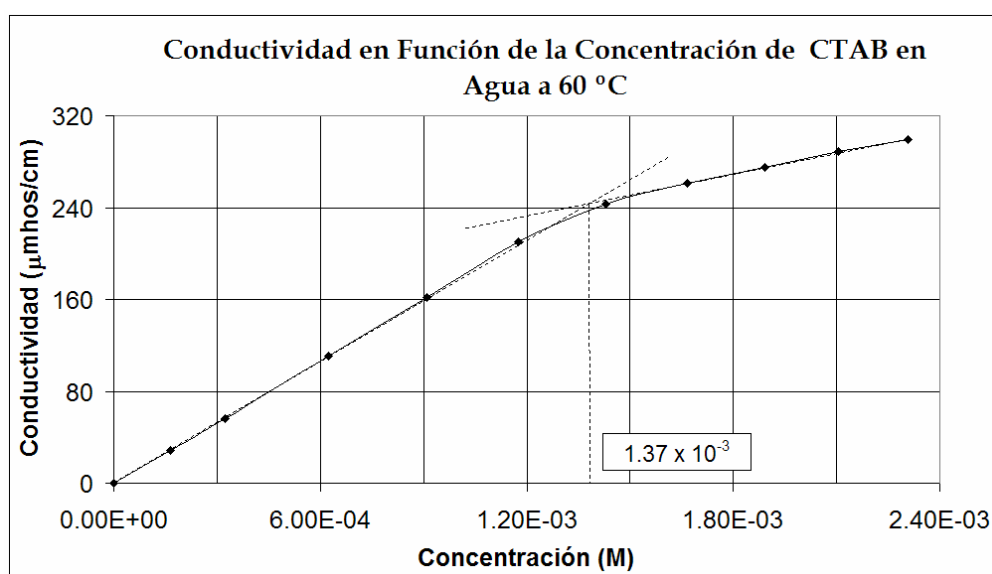


Figura A.4.1 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 60°C, en el intervalo $1.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $2.31 \times 10^{-3} \text{ M}$. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMCI; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es $1.37 \times 10^{-3} \text{ M}$

Intervalo de Concentración $1.41 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

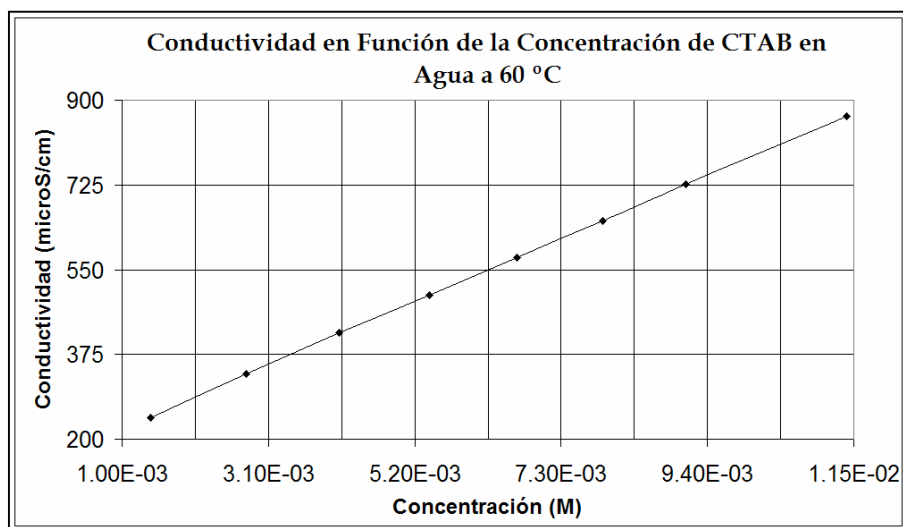


Figura A.4.2 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 60°C , en el intervalo $1.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$. En este intervalo se observa que todos los puntos, excepto el primero (que está muy cercano a la CMCl_1), presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración $0.010 \text{ M} - 0.090 \text{ M}$

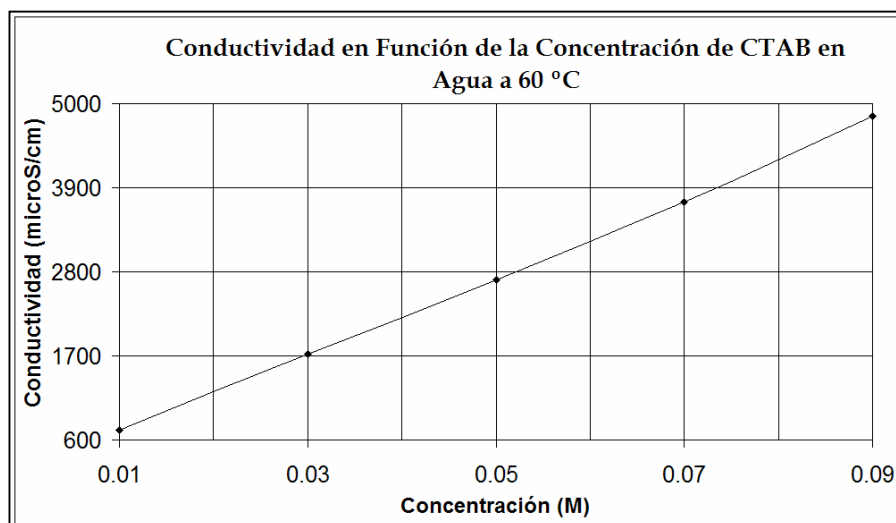


Figura A.4.3 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 60°C , en el intervalo 0.010 M a 0.090 M . En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración 0.10 M – 0.55 M

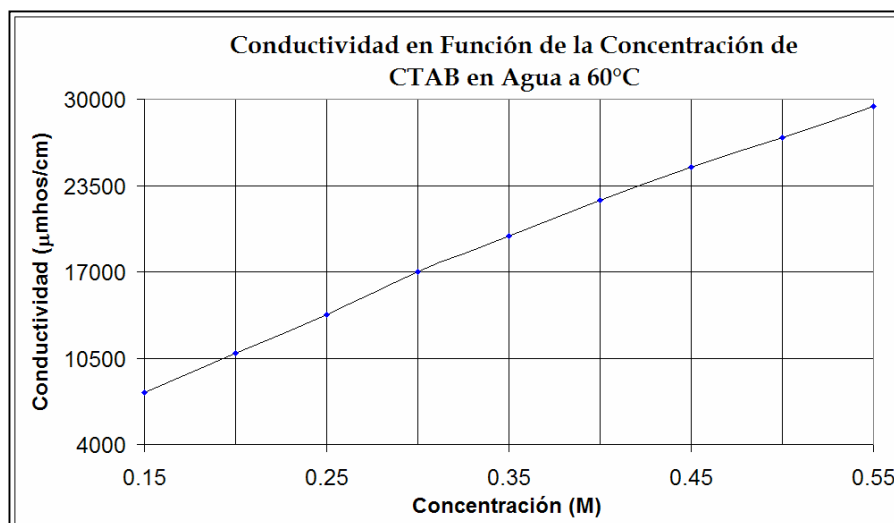


Figura A.4.4 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 60°C, en el intervalo 0.15 M a 0.55 M. En este caso no es posible determinar el valor gráfico de la CMC2.

Intervalo de Concentración 1.64×10^{-4} M – 0.55 M

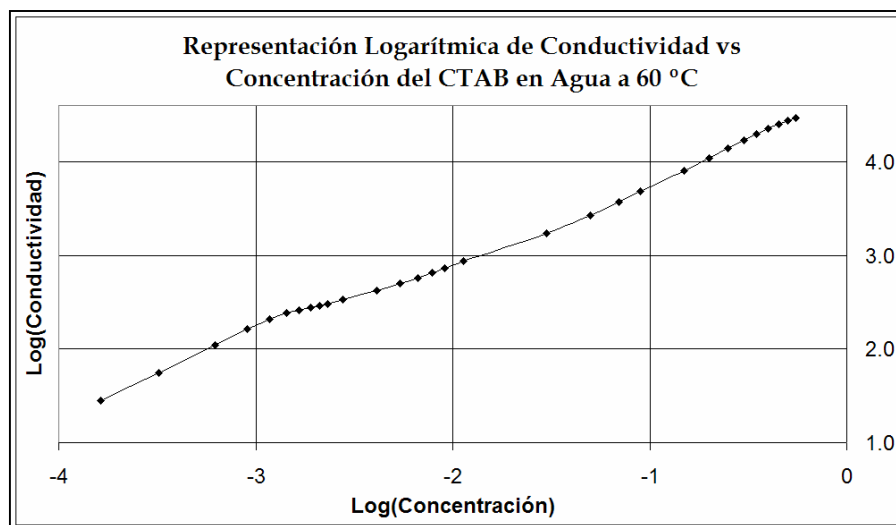


Figura A.4.5 Representación logarítmica de conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 60°C, en el intervalo 1.64×10^{-4} M a 0.55 M. Nótese que en la vecindad de -2.8 en las abscisas se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la CMC1.

A.5 Conductividad vs Concentración a 70°C

Resultados gráficos de conductividad corregida (conductividad de la solución del BCTA menos la conductividad del agua) en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA para diferentes intervalos de concentración, así como la representación logarítmica de los mismos, a 70°C.

Intervalo de Concentración $1.64 \times 10^{-4} \text{ M} - 2.68 \times 10^{-3} \text{ M}$

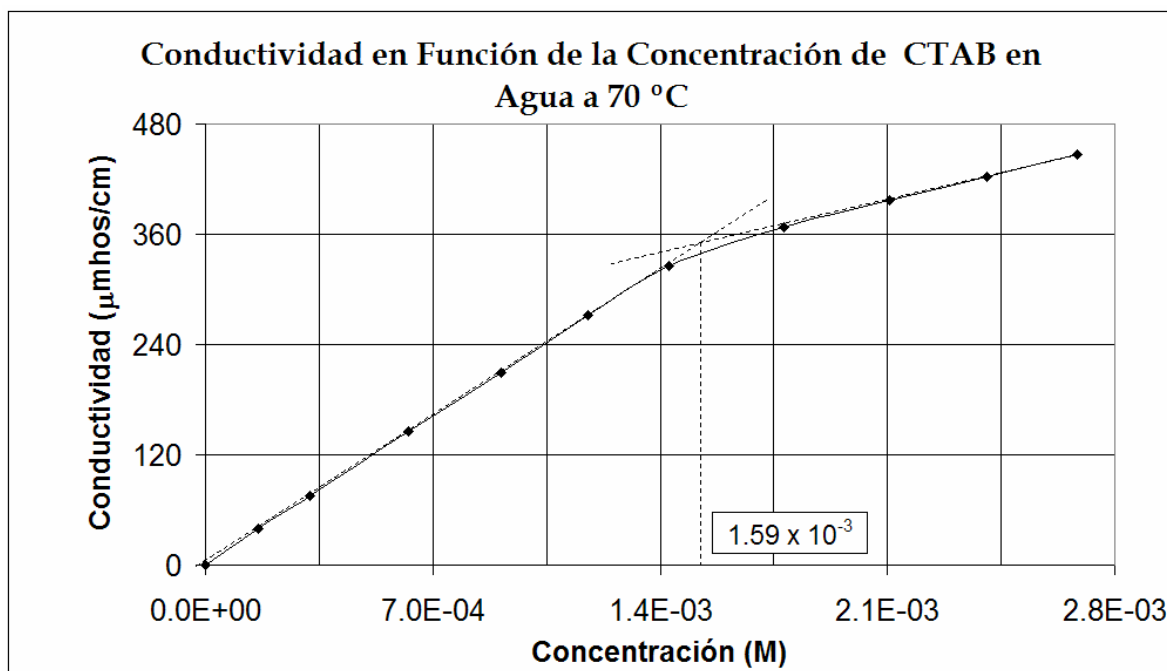


Figura A.5.1 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 70°C, en el intervalo $1.64 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $2.68 \times 10^{-3} \text{ M}$. Las intersección de las líneas rectas señala el valor gráfico de la CMCI; el valor obtenido a partir de las regresiones lineales es $1.59 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Intervalo de Concentración $2.78 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

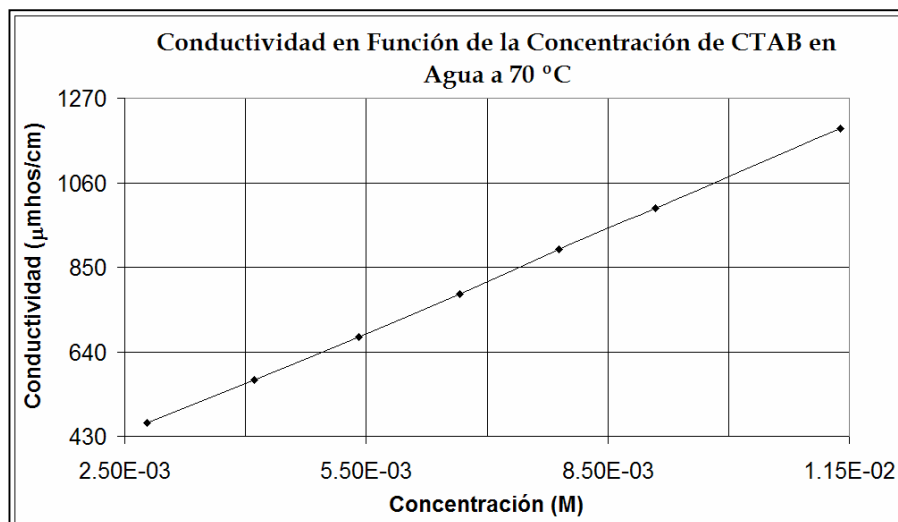


Figura A.5.2 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 70°C , en el intervalo $2.78 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1.14 \times 10^{-2} \text{ M}$. En este intervalo se observa que todos los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración $0.010 \text{ M} - 0.090 \text{ M}$

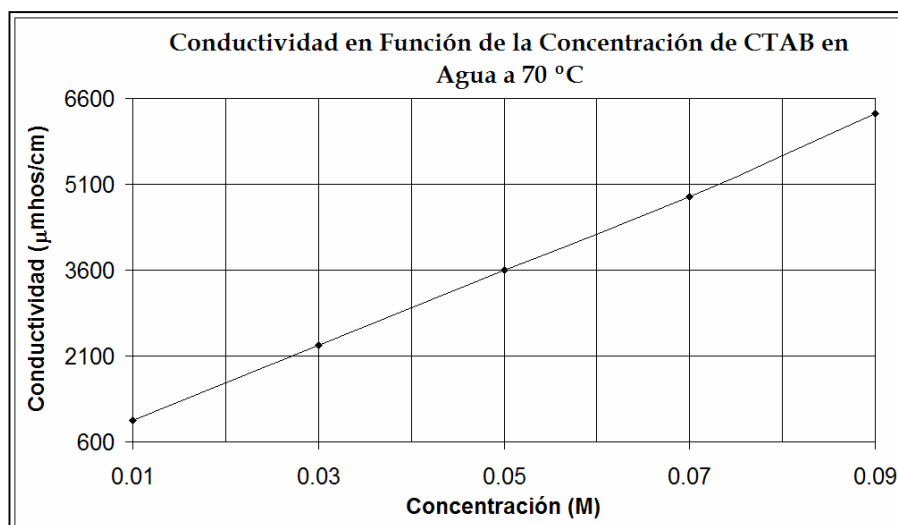


Figura A.5.3 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 70°C , en el intervalo 0.010 M a 0.090 M . En este intervalo se observa que los puntos presentan una tendencia lineal (no se observan cambios en la pendiente de la línea).

Intervalo de Concentración 0.15 M – 0.55 M

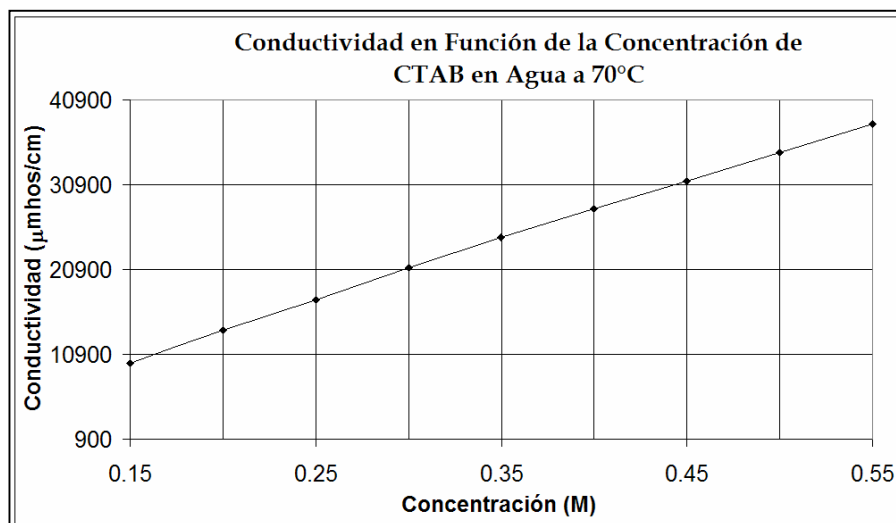


Figura A.5.4 Conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 70°C, en el intervalo 0.15 M a 0.55 M. En este caso no es posible determinar el valor gráfico de la CMC2.

Intervalo de Concentración 1.64×10^{-4} M – 0.55 M

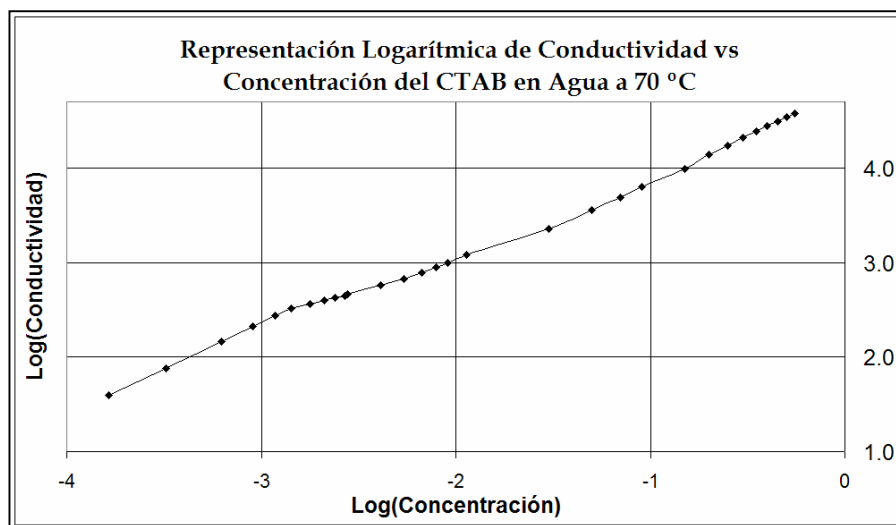


Figura A.5.5 Representación logarítmica de conductividad en función de la concentración (en molaridad) de la solución acuosa del BCTA a 70°C, en el intervalo 1.64×10^{-4} M a 0.55 M. Nótese que en la vecindad de -2.7 en las abscisas se observa un cambio en la pendiente de la curva, el cual está asociado a la CMC1.

APÉNDICE B

En este Apéndice se encuentran los espectros obtenidos de ^{14}N y ^{81}Br RMN del sistema BCTA-Agua en función de la concentración del tensoactivo a distintas temperaturas, además, se incluyen las representaciones del desplazamiento químico y del ancho del pico a su altura media en función de estas variables. En la Sección A2.1 se encuentran los resultados de ^{14}N y en la sección A2.2 los resultados de ^{81}Br .

A2.1 Resultados de RMN de ^{14}N

A2.1.1 Espectros de ^{14}N

Concentración 0.1 M

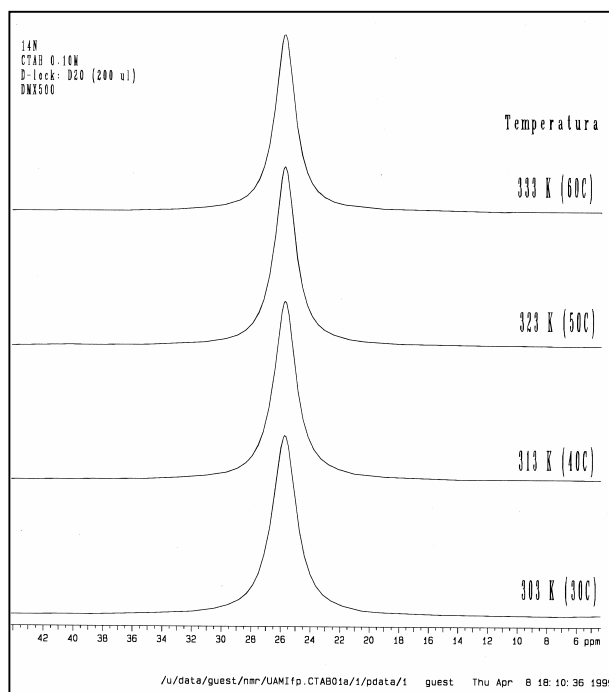


Figura A2.1.1 Espectros de RMN de ^{14}N de la solución acuosa del BCTA, 0.1 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Concentración 0.2 M

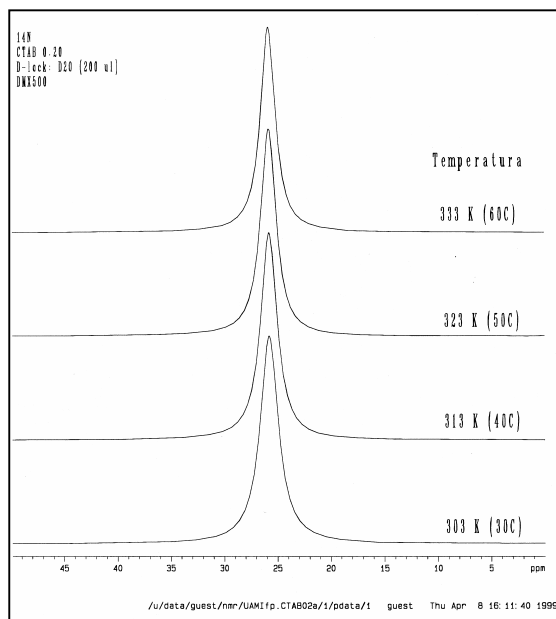


Figura A2.1.2 Espectros de RMN de ¹⁴N de la solución acuosa del BCTA, 0.2 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Concentración 0.3 M

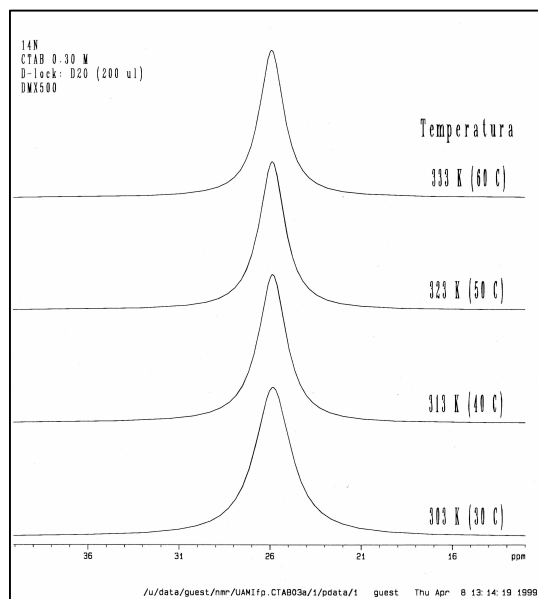


Figura A2.1.3 Espectros de RMN de ¹⁴N de la solución acuosa del BCTA, 0.3 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Concentración 0.4 M

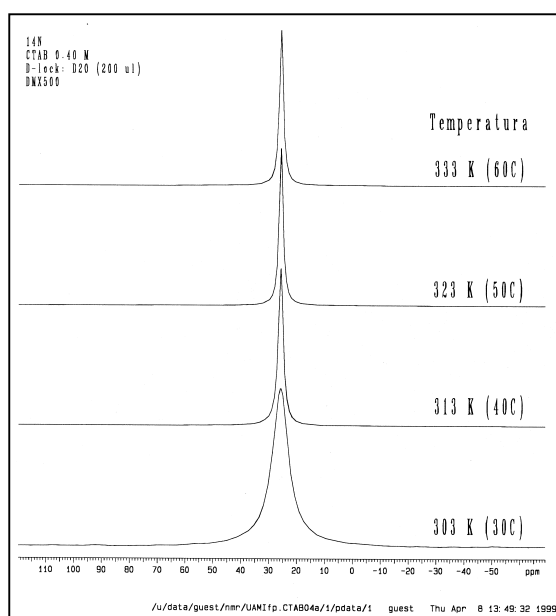


Figura A2.1.4 Espectros de RMN de ¹⁴N de la solución acuosa del BCTA, 0.4 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Concentración 0.5 M

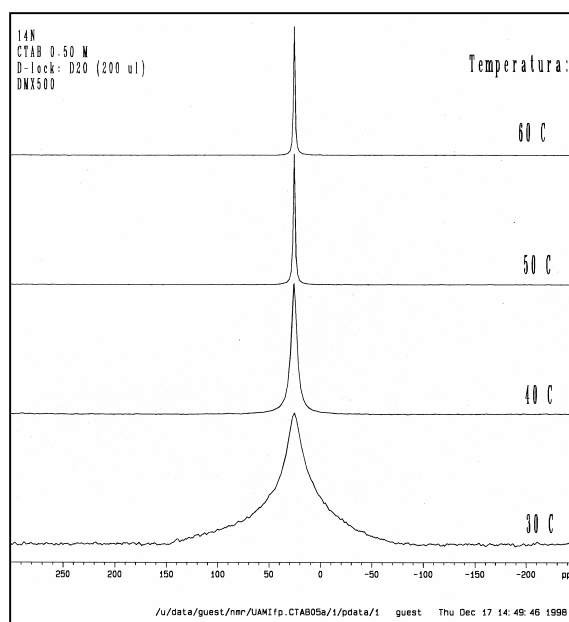


Figura A2.1.5 Espectros de RMN de ¹⁴N de la solución acuosa del BCTA, 0.5 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Concentración 0.6 M

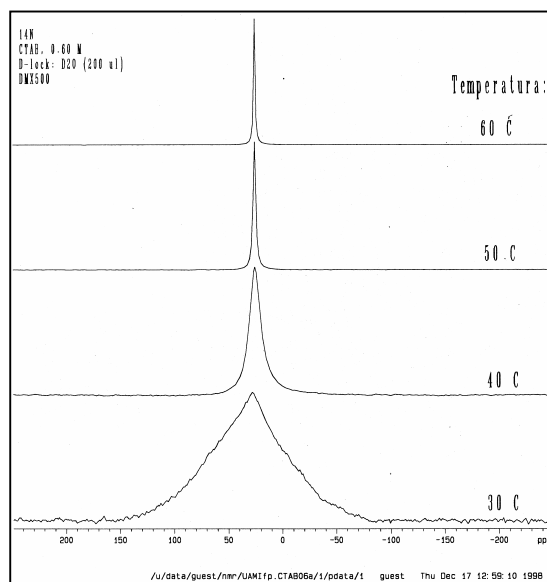


Figura A2.1.6 Espectros de RMN de ^{14}N de la solución acuosa del BCTA, 0.6 M a 30, 40, 50 y 60°C.

Temperatura 30°C

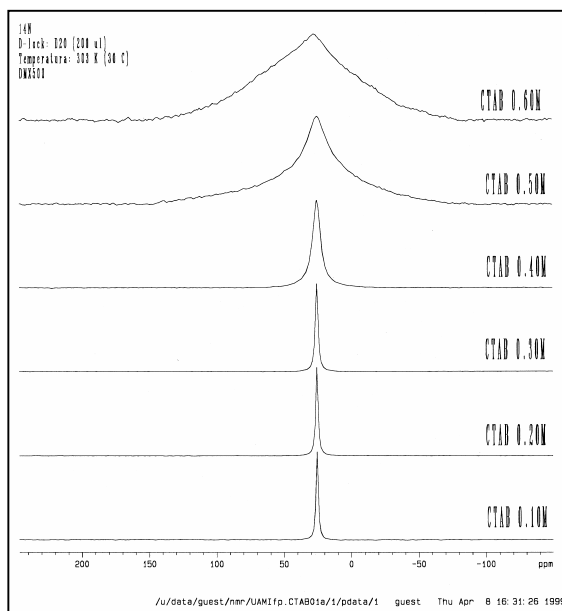


Figura A2.1.7 Espectros de RMN de ^{14}N a 30°C para las concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, y 0.6 M de BCTA.

Temperatura 40°C

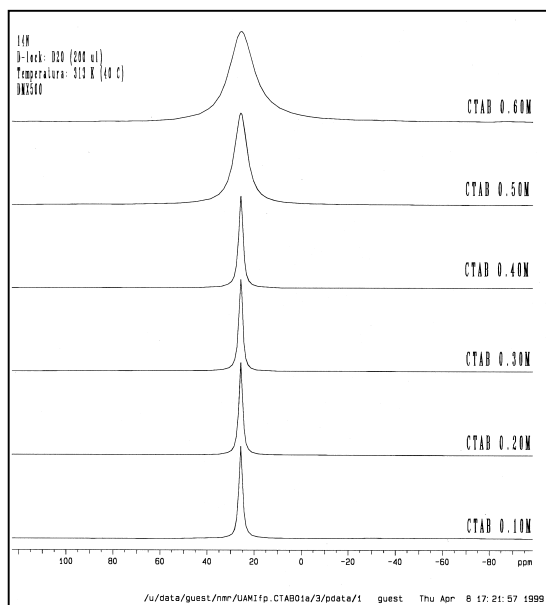


Figura A2.1.8 Espectros de RMN de ^{14}N a 40°C para las concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, y 0.6 M de BCTA.

Temperatura 50°C

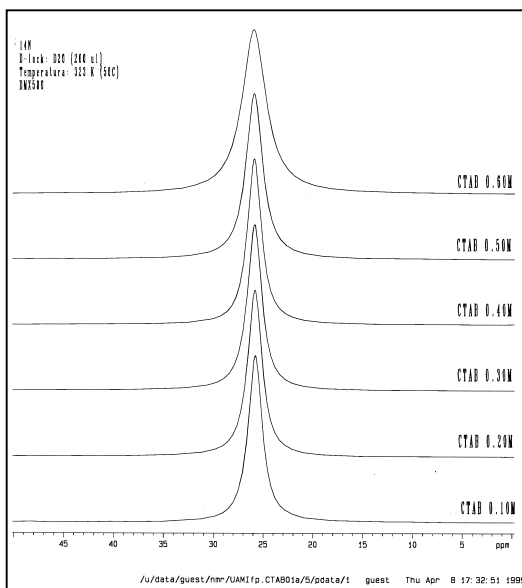


Figura A2.1.9 Espectros de RMN de ^{14}N a 50°C para las concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, y 0.6 M de BCTA.

Temperatura 60°C

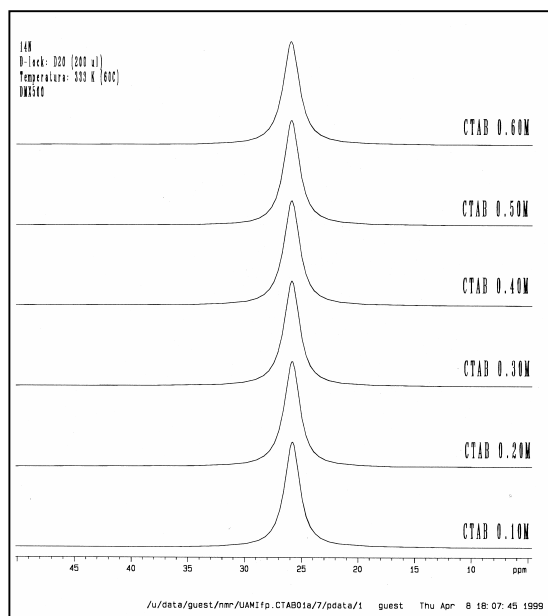


Figura A2.1.10 Espectros de RMN de ^{14}N a 60°C para las concentraciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, y 0.6 M de BCTA.

A2.1.2 Desplazamiento Químico y Ancho de Altura Media de los Picos de ^{14}N

Desplazamiento Químico

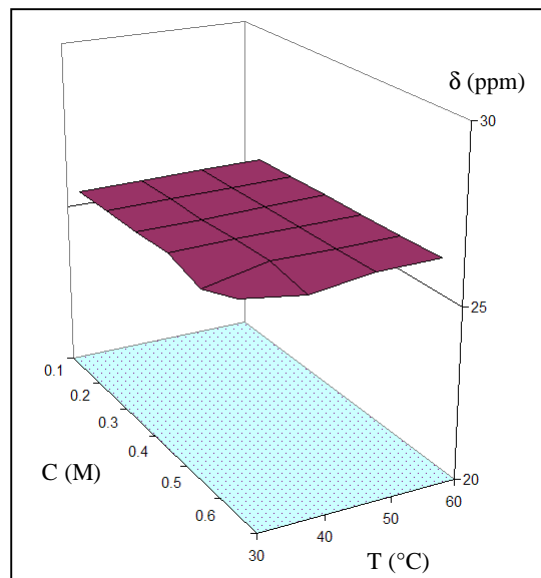


Figura A2.1.11 Representación Tridimensional del desplazamiento químico (δ) de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA y de la temperatura.

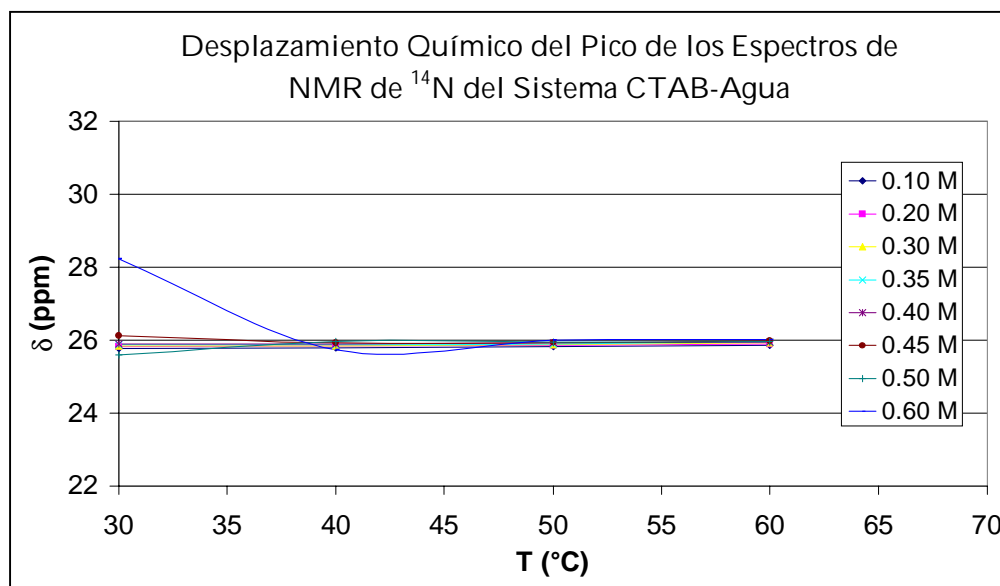


Figura A2.1.12 Desplazamiento químico de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la temperatura para diferentes concentraciones de la solución acuosa del BCTA.

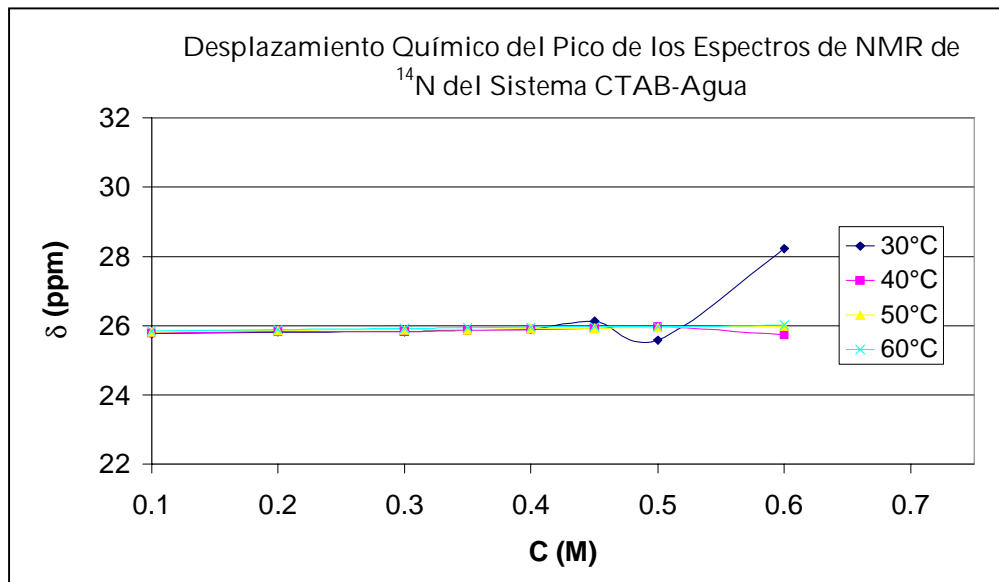


Figura A2.1.13 Desplazamiento químico de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA, para diferentes temperaturas.

Ancho del Pico a su Altura Media

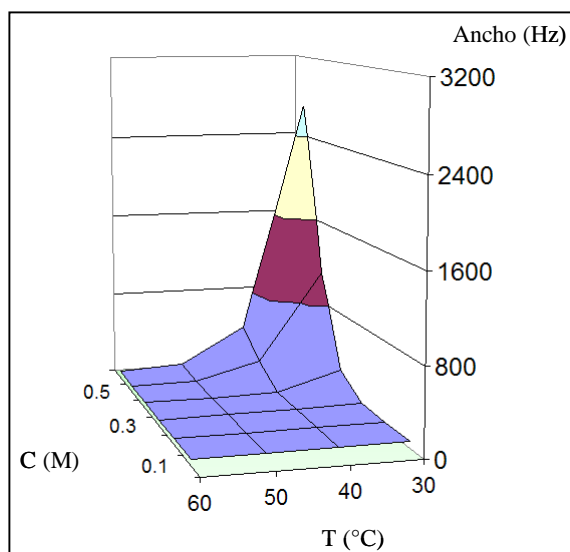


Figura A2.1.14 Representación Tridimensional del ancho de altura media de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA y de la temperatura.

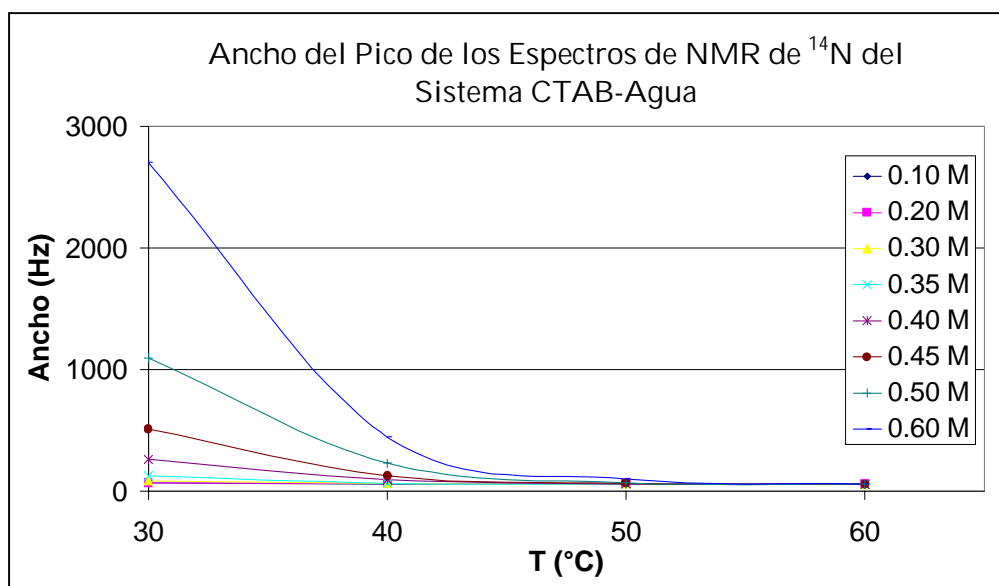


Figura A2.1.15 Ancho de altura media de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la Temperatura, para diferentes concentraciones de la solución acuosa del BCTA

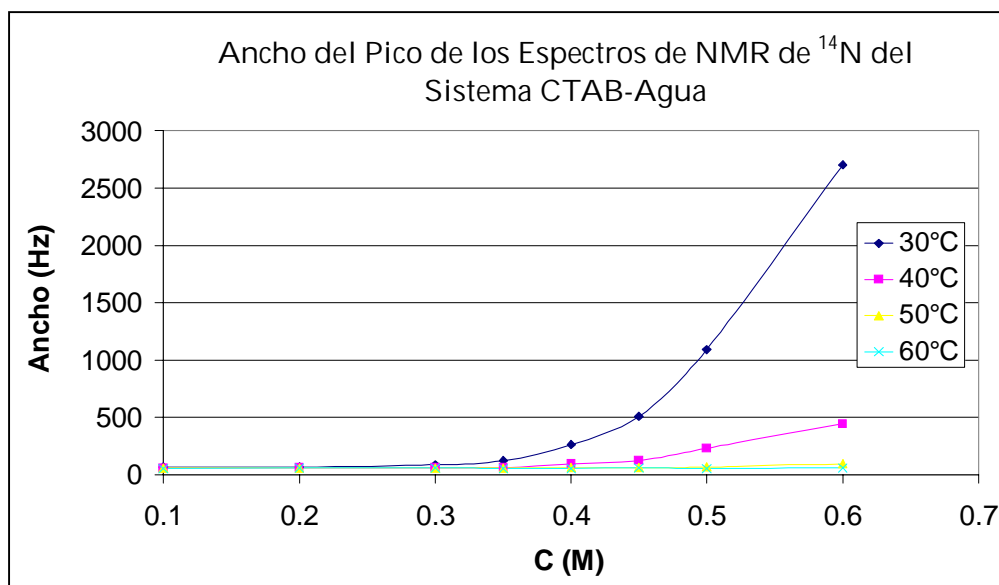


Figura A2.1.16 Ancho de altura media de los picos de los espectros de RMN de ^{14}N en función de la concentración de la solución acuosa del BCTA, para diferentes temperaturas

REFERENCIAS

- [1] Ciach, A.; Gózdź, W. T., *Nonelectrolyte solutions exhibiting structure on the nanoscale. Annu. Rep.Chem., Sect C*, 2001, **97**, 269-314
- [2] Dietrich, S. **1988**. *Phase Transitions and Critical Phenomena, Academic Press, London, 1st edn.*, , vol. **12**,
- [3] Dijkstra, M.; van Roij, R., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 4799.
- [4] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner C. G., *Nature*, 1995, **378**, 366.
- [5] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. *J. Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. Science* 1995, **269**, 1242.
- [6] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable Mesoporous Silica Structures J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6024.
- [7] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. Science* 1998, **279**, 548.
- [8] Hunter, R. J. 1993. *Modern Colloid Science, New York: Oxford University Press*
- [9] Moroi, Y. 1992. *Micelles. Theoretical and Applied Aspects, New York: Plenum Press*
- [10] Evans, D. F.; Wennerström, H. 1994. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. USA VCH Publisher.*
- [11] Tanford, C. 1980. *The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.*
- [12] Shinoda, K. 1967. *Solvent Properties of Surfactant Solutions. Vol. 2 (K Shinoda ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.*
- [13] Laughlin, R. G. 1994. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants. Colloid Science. (Ottewill, R. H.; Rowell, R. L. ed). Academic Press Limited.*
- [14] Lindman, B.; Wennerström, H. 1980. *Topics in Current Chemistry. Vol. 87. Berlin: Springer-Verlag.*
- [15] Stilbs, P.; Walderhaug, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 4762
- [16] Israelachvili, J. 1991. *Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. San Diego: Academic Press, Inc.*
- [17] Evans, D. F. *Langmuir*. 1988, **4**, 6.
- [18] Shinoda, K. 1978. *Principles of Solutions and Solubility. New York: Marcel Dekker, Inc.*
- [19] Hunter, R. J. 1987. *Foundations of Colloid Science. New York: Oxford University Press*
- [20] Hiemenz, P. C. 1986. *Principles of Colloid and Surface Chemistry. 2nd ed. New York Marcel Dekker, Inc.*

- [21] Aniansson, G. *J. Phys. Chem.* 1976, **80**, 905
- [22] Kale, K. M.; Cussler, E. L.; Evans, D. F., *J. Phys. Chem.* 1980, **84**, 59
- [23] Shachat, N.; Greenwald, H. L. in *Nonionic Surfactants*. (Schick M. J. ed). Marcel Dekker, New York, 1966, Chapter 2
- [24] Turner, E. T.; Howe, A. J., *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 924
- [25] Shinoda, K.; Arai, H., *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3485
- [26] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York, 1953, Chapter 10
- [27] Gold, L., *J. Chem. Phys.* 1952, **20**, 1651
- [28] Gold, L., *J. Chem. Phys.* 1958, **28**, 91
- [29] Weibull, B.; Nycander, B., *Acta. Chem Scand.* 1954, **8**, 847
- [30] Natta, G.; Mantica, E., *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 3152
- [31] Loh, W. Block Copolymer Micelles. in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Ed. Hubbard, A. 1st Edition. **2002**.
- [32] Bahadur, P. Block copolymers – Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behaviour (in solution). *Current Science*. **2001**, *80*, 1002.
- [33] Riess, G. Micellization of Block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- [34] Barton, A. F. M. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters; 1988 CRC Press: Boca Raton, Florida,
- [35] Chu B, Zhou Z. Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants. In: Nace V. M., editor. Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers. Surfactant science series 60, New York: Marcel Dekker; 1996. p. 67–143.
- [36] Hamley IW. In: Hamley IW, editor. The physics of block copolymers, 4. Oxford Science Publication; 1998. p. 131–265. chapters 3 and 4.
- [37] Price, C., *Pure Appl. Chem.*, 1983, *55*, 1563.
- [38] Mortensen, K., Talman, Y., Gao, B. and Kops, J., *Macromolecules*, 1997, *30*, 6764.
- [39] Bailey, FE, Jr; Koleski, JV. *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York, 1976
- [40] Saeki, S; Kuwahara, N; Nakata, M; Kaneko, M. Upper and lower critical solution temperatures in poly(ethylene glycol) solutions. *Polymer* **1976**, *17* (8), 685-689
- [41] Schmolka, IR. Review of block polymer surfactants. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1977, *54* (3), 110-116.
- [42] Alexandridis, P. Amphiphilic copolymers and their applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996, *1*, 490-501.
- [43] Alexandridis, P; Hatton, TA. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block-copolymer surfactants in aqueous solutions and interfaces – thermodynamics, structure, dynamics and modeling. *Colloids Surf. A* 1995, *96* (1-2), 1-46.
- [44] Nace, V. M. Nonionic surfactants :polyoxyalkylene block copolymers. Marcel Dekker, N. York, 1996.

- [45] Chu, B. Structure and dynamics of block copolymer colloids. *Langmuir* 1995, 11 (2), 414-421.
- [46] Holland, RJ; Parker, EJ; Guiney, K; Zeld, FR. Fluorescence probe studies of ethylene oxide/propylene oxide block copolymers in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (31), 11981-11988.
- [47] Paterson, IF; Chowdhry, BZ; Leharne, SA. Investigations of naphthalene solubilization in aqueous solutions of ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide copolymers. *Langmuir* **1999**, 15 (19), 6187-6194.
- [48] Booth, C; Atwood, D. Effects of block architecture and composition on the association properties of poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21 (9), 501-527.
- [49] Linse, P. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer in aqueous solution: effect of polymer impurities. *Macromolecules* **1994**, 27 (10), 2685-2639.
- [50] Lopes, JR; Loh, W. Investigation of self-assembly and micelle polarity for a wide range of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers in water. *Langmuir* **1998**, 14 (4), 750-756.
- [51] Alexandridis, P; Holzwarth, JF; Hatton, TA. A correlation for the estimation of critical micellization concentrations and temperatures of polyols in aqueous solutions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72 (7), 823-826.
- [52] Beezer, AE; Loh, W; Mitchell, JC; Royall, PG; Smith, DO; Tute, MS; Armstrong, JK; Chowdhry, BZ; Leharne, SA; Eagland, D; Crowther, NJ. An investigation of dilute aqueous solution behavior of poly(ethylene oxide) + poly(propylene oxide) + poly(ethylene oxide) block copolymers. *Langmuir* **1994**, 10 (11), 4001-4005.
- [53] Alexandridis P; Holzwarth JF. Differential scanning calorimetry investigation of the effect of salts on aqueous solution properties of an amphiphilic block copolymer (Pluronic). *Langmuir* 1997, 13 (23), 6074-6082.
- [54] Mortensen K, Pedersen JS. Structural study on the micelle formation of PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous solution. *Macromolecules* 1993;26:805-12.
- [55] Almgren M, Brown W, Hvidt S. Self-aggregation and phase behavior of PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solution. *Colloid Polym Sci* 1995;273:2-15.
- [56] Wanka, G; Hoffmann, H; Ulbricht, W. Phase Diagram and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 1994, 27, 4145-4159.
- [57] Alexandridis, P; Spontak, RJ. Solvent-regulated ordering in block copolymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, 4 (2), 130-139.
- [58] Alexandridis, P; Olsson, U; Lindman, B. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphile block copolymer and selective solvents (water and oil). *Langmuir* **1998**, 14 (10), 2627-2638.
- [59] Alexandridis, P; Athanassiou, V., Hatton, TA. Pluronic-P105 PEO-PPO-PEO block copolymer in aqueous urea solutions: micelle formation, structure, and microenvironment. *Langmuir* **1995**, 11 (7), 2442-2450.

- [60] Armstrong, J; Chowdhry, B; Mitchell, J; Beezer, A; Leharne, S. Effect of cosolvents and cosolutes upon aggregation transitions in aqueous solutions of the Poloxamer F87 (Poloxamer P237): a high sensitivity differential scanning calorimetry study. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (5), 1738-1745.
- [61] Da Silva, RC; Loh, W. Effect of additives of the cloud points of aqueous solutions of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *202* (2), 385-390.
- [62] Hecht, E, Mortensen, K; Gradzielski, M; Hoffmann, H. Interaction of ABA block copolymers with ionic surfactants : influence on micellization and gelation. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (13), 4866-4874.
- [63] Liebau F 1985 *Structural Chemistry of Silicates* (Springer Verlag)
- [64] Szostak R 1989 *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification* (Van Nostrand Reinhold)
- [65] Bieniok A M & Buergi H-B, 1994 Structural distortions in Si₈O₁₂ fragments and D₄R units: a comparison between silsesquioxane molecules and LTA zeolites, *J. Phys. Chem.* **98** 10735-41
- [66] Loewenstein W 1954 The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.* **39** 92-95
- [67] Szostak R 1989 *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification* (Van Nostrand Reinhold)
- [68] Smith J V 1988 Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry, *Chem. Rev.* **88** 149-182
- [69] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L & Wilson S T 1986 Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure Appl. Chem.* **58** 1351-1358
- [70] Flanigen E M 1991 Zeolites and molecular sieves. An historical perspective, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, eds H van Bekkum, E M Flanigen & J C Jansen (Elsevier) p 13-34
- [71] Szostak R 1991 Modified zeolites, in *Introduction to Zeolite Science and Practice* eds H van Bekkum, E M Flanigen & J C Jansen (Elsevier) p 153-200
- [72] Feng P, Bu X, Tolbert S H & Stucky G D 1997 Syntheses and characterizations of chiral tetrahedral cobalt phosphates with zeolite ABW and related frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** 2497-2504
- [73] Feng P, Bu X & Stucky G D 1997 Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analog compounds based on cobalt phosphate, *Nature* **388** 735-741
- [74] Hansen S 1990 Expanding zeolite-type nets, *Nature* **346** 799-800
- [75] Barry A J, Daut W H, Domicone J J & Gilkey J W 1955 Crystalline organosilsesquioxanes, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4248-4252
- [76] Rikowski E, Marsmann H C 1997 Cage-rearrangement of silsesquioxanes, *Polyhedron* **16** 3357
- [77] Feher F J, Newman D A & Walzer J F 1989 Silsesquioxanes as models for silica surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 1741-8
- [78] Iler R K 1979 *The Chemistry of Silica; Solubility, Polymerization, Colloid & Surface Properties & Biochemistry of Silica* (New York: John Wiley & Sons, Inc.) 866 p

- [79] Dent-Glasser L S & Lachowski E E 1980 Silicate species in solution. Part 1. Experimental observations, *JCS Dalton Trans.* 393-398
- [80] Dent-Glasser L S & Lachowski E E, 1980 Silicate species in solution. Part 2. The structure of polymeric species, *JCS Dalton Trans.* 399-402
- [81] Andersson K R, Dent Glasser L S & Smith D N 1982 Polymerization and colloid formation in silicate solutions, in *Soluble Silicates* (ACS Symposium Series 194) ed J S Falcone p 115-132
- [82] Brinker C J & Scherer G W 1990 *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press)
- [83] Bergna H E 1994 Colloid chemistry of silica: an overview, in *The Colloid Chemistry of Silica* (*Adv. Chem.* 234) ed H E Bergna (American Chemical Society) p 1-50
- [84] Iler R K 1982 Colloidal components in solutions of sodium silicate, in *Soluble Silicates* (ACS Symposium Series 194) ed J S Falcone p 95-114
- [85] Svensson I L, Sjöberg S & Öhman L-O 1986 Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions, *JCS Faraday Trans. 1* **82** 3635-3646
- [86] Healey T W 1994 Stability of aqueous silica sols, in *The Colloid Chemistry of Silica* (*Adv. Chem.* **234**) ed H E Bergna (American Chemical Society) p 147-159
- [87] Milton R M 1989 Molecular sieve science and technology: A historical perspective, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. 398) eds M L Ocelli & H E Robson (American Chemical Society) p 1-10
- [88] Barrer R M 1989 Zeolites: Their nucleation and growth, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symposium Series **398**) eds M L Ocelli & H E Robson (American Chemical Society) p 11-27
- [89] Jansen J C 1991 The preparation of molecular sieves A. Synthesis of zeolites, in *Introduction to Zeolite Science and Practice* eds H van Bekkum, E M Flanigen & J C Jansen (Elsevier) p 77-136
- [90] McCormick A V, Bell A T & Radke C J 1989 Evidence from alkali-metal RMN spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions, *J. Phys. Chem.* **93** 1733
- [91] Goepfer M, Li H X & Davis M E 1992 A possible role of alkali metal ions in the synthesis of pure-silica molecular sieves, *Chem. Comm.* 1665
- [92] Guth J L, Kessler H, Higel J M, Lamblin J M, Patarin J, Seive A, Chezeau J M & Wey R 1989 Zeolite synthesis in the presence of fluoride ions: A comparison with conventional synthesis methods, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. 398) eds M L Ocelli & H E Robson (American Chemical Society) p 176-195
- [93] Rabinovich E M & Wood D L 1986 Fluorine in silica gels, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **73** 251-259
- [94] Dutta P K, Puri M & Bowers C 1989 Influence of D₂O and alcohols on the crystallization of zeolites, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symposium Series 398) eds M L Ocelli & H E Robson p 98-109
- [95] Ocelli M L & Robson H E eds 1989 *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. 398)
- [96] Feijen E J P, J A Martens, & P A Jacobs Zeolites and their Mechanism of Synthesis, in Weitkamp J ed *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 Studies in Surface Science and Catalysis* 1994 vol 84/a pp 3-22 Elsevier 1994

- [97] Helmkamp M M & Davis M E 1995 Synthesis of porous silicates, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **25** 161
- [98] Barrer R M 1982 *Hydrothermal Chemistry of Zeolites* (Academic)
- [99] Milton R M 1989 Molecular sieve science and technology: A historical perspective, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. 398) eds M L Occelli & H E Robson (American Chemical Society) p 1-10
- [100] Keijsper J & Post M F M 1989 Precursors in zeolite synthesis: A critical review, in *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. 398) eds M L Occelli & H E Robson (American Chemical Society) p 28-48
- [101] Knight C T G 1990 Are zeolite secondary building units really red herrings?, *Zeolites* **10** 140-144
- [102] Kinrade S D, Knight C T G, Pole D L & Syvitski R T 1998 Silicon-29 RMN studies of tetraalkylammonium silicate solutions. 2. Polymerization kinetics, *Inorg. Chem.* **37** 4278
- [103] Anderson S, Anderson H L & Sanders J K M 1993 Expanding Role for Templates in Synthesis, *Acc. Chem. Res.* **26** 469
- [104] Davis M E 1996 Zeolites: Design for sieving, *Nature* **382** 583
- [105] Burkett S L & Davis M E 1994 Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS RMN, *J. Phys. Chem.* **98** 4647-53
- [106] Kinrade S D, Knight C T G, Pole D L & Syvitski R T 1998 Silicon-29 RMN studies of tetraalkylammonium silicate solutions. 1. Equilibria, ^{29}Si chemical shifts, and ^{29}Si relaxation, *Inorg. Chem.* **37** 4272
- [107] Jacobs P A & Martens J A 1987 Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites (Elsevier)
- [108] Thomas J M 1992 (April) Solid acid catalysts, *Scientific American* 112
- [109] Delmas C & Borthomieu Y 1993 Chimie douce reactions: a new route to obtain well crystallized layer double hydroxides, *J. Solid State Chem.* **104** 345
- [110] Coltrain B K, Kelts L W 1994 The chemistry of hydrolysis and condensation of silica sol-gel precursors, in *The Colloid Chemistry of Silica* (*Adv. Chem.* **234**) ed H E Bergna (American Chemical Society) p 403-418
- [111] Day V W, Klemperer W G, Mainz V V & Millar D M 1985 Molecular building blocks for the synthesis of ceramic materials: $[\text{Si}_8\text{O}_{12}](\text{OCH}_3)_8$, *J. Am. Chem. Soc.* **107** 8262
- [112] Klemperer W G, Mainz V V & Millar D M 1986 A molecular building-block approach to the synthesis of ceramic materials, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **73** 3-13
- [113] Cagle P C, Klemperer W G & Simmons C A 1990 Molecular architecture and its role in silica sol-gel polymerization, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **180** 29-37
- [114] Lee S, Makan S, Banaszak Holl M M & McFeely F R 1994 Synthetic control of solid/solid interfaces: Analysis of three new silicon/silicon oxide interfaces by soft x-ray photoemission, *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11819-26
- [115] Pouxviel J C, Boilot J P, Dauger A & Huber L 1986 Chemical route to aluminosilicate gels, glasses, and ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **73** 269-274
- [116] Treadwell D R, Dabbs D M & Aksay I A 1996 Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) synthesis

- with aluminosiloxanes, *Chem. Mat.* **8** 2056
- [117] Duldulao F D & Burlitch J M 1991 Multistep, sol-gel synthesis of a layered silicate, potassium fluorophlogopite, *Chem. Mat.* **3** 772
- [118] Chen Y F, El Hadigui S & Vilminot S 1992 Characterizations of sol-gel cordierite precursors, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** 175-180
- [119] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T-W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B & J L Schlenker 1992 A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10834-10843
- [120] Bagshaw S A, Prouzet E & Pinnavaia T J 1995 Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants, *Science* **269** 1242
- [121] Fyfe C A & Fu G 1995 Structure organization of silicate polyanions with surfactants: A new approach to the syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9709
- [122] Tanev P T P & Thomas J 1995 A neutral templating route to mesoporous molecular sieves, *Science* **267** p 865-7
- [123] Fowler C E, Burkett S L & Mann S 1997 Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture, *Chem. Comm.* 1769-1770
- [124] Romero A A, Alba M D, Zhou W & Klinowski J 1997 Synthesis and Characterization of the Mesoporous Silicate Molecular Sieve MCM-48, *J. Phys. Chem. B* **101** 5294-5300
- [125] Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka B F & Stucky G D 1998 Tri-, tetra-, and octablock copolymer and nonionic surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* **120** p 6024-6036
- [126] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F & Stucky G D 1998 Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* **279** 548
- [127] Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, Feng P, Gier T E, Sieger P, Leon R, Petroff P M, Schueth F & Stucky G D 1994 Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature* **368** 317-21
- [128] Davis M E 1994 Zeolites: can they be synthesized by design? *CHEMTECH* **24** (9) 22-6
- [129] Davis M E 2002 Ordered Porous Materials for Emerging Applications *Nature* **417** 813-821
- [130] Hildebrand M, Volcani B E, Gassmann W & Schroeder J I 1997 A gene family of silicon transporters, *Nature* **385** 688-689
- [131] Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature*. 2002, **417**, 813-821.
- [132] Behrens, P.; *Advanced Materials* 1993, **5**, 127.
- [133] Newsman, J. M.; The Zeolite Cage Structure. *Science*, **1986**, *231*, 1093-1099
- [134] Grobet, P. G.; in *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergents Builders*. **1989** Elsevier, Amsterdam. 721

- [135] M.W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S.P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidlin, *Nature* 1994, **367**, 347.
- [136] Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crewder, C., A Molecular Sieve with Eighteen-Membered Rings. *Nature*. 1988, **331**, 698.
- [137] Huo, Q. H. et al.; Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 875 – 876
- [138] Yang, G. Y. & Sevov, S. C.; Zinc phosphate with gigantic pores of 24 tetrahedra. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 8389
- [139] Davis, M. E et al.; Physicochemical Properties of VPI-5. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3919
- [140] Dessau, R. M., Schlenker, J. L. & Higgins, J. B.; Framework topology of AlPO₄-8—The first 14-ring molecular-sieve. *Zeolites*, 1990, **10**, 522 – 524
- [141] Vogt, E. T. C. & Richardson, J. W.; The reversible transition of the molecular-sieve VPI-5 into AlPO₄-8 and the structure of AlPO₄-8. *J. Solid State Chem.*, 1990, **87**, 469 – 471
- [142] Estermann, M.; McClusker, L. B.; Baerlocher, Ch.; Merrouche, A.; Kessler, H.; A Synthetic Gallophosphate Molecular Sieves with a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening. *Nature*, 1991, **352**, 320.
- [143] Loiseau, T. & Ferey, G.; Oxyfluorinated microporous compounds. 7. Synthesis and crystal structure of ULM-5, a new fluorinated gallophosphate Ga₁₆(PO₄)₁₄(HPO₄)₂(OH)₂F₇, [H₃N(CH₂)₆NH₃]₄, 6 H₂O with 16-membered rings and both bonding and encapsulated F⁻. *J. Solid State Chem.* 1994, **111**, 403 – 415
- [144] Lobo, R. F. et al. Characterization of the extra-large-pore zeolite UTD-1. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 8474 – 8484
- [145] Loiseau, T. & Ferey, G. Synthesis and crystal structure of ULM-16, a new open framework fluorinated gallium phosphate with 16-ring channels. *Mater. Res. Soc. Symp. Ser. Proc.*, 1996, **431**, 27 – 38
- [146] Yoshikawa, M. et al. Synthesis, characterization and structure solution of CIT-5, a new, high-silica, extra-large-pore molecular sieve. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7139 – 7147
- [147] Yang, G. Y. & Sevov, S. C. Zinc phosphate with gigantic pores of 24 tetrahedra. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8389 – 8390
- [148] Zhou, Y. et al. A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, 2001, **40**, 2166 – 2168
- [149] Lin, C. H., Wang, S. L. & Lii, K. H. [Ga₂(DETA)(PO₄)₂] • (2H₂O) (DETA = diethylenetriamine): a novel porous gallium phosphate containing 24-ring channels. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4649 – 4650
- [150] Kuznicki, S. M. et al. A titanosilicate molecular sieve with tunable pores and its use in gas separation. *Nature*, 2001, **412**, 720 – 724
- [151] Li, H. X. & Davis, M. E. Phosphate-based molecular sieves with pores comprised of greater than 12-rings. *Catal. Today*, 1994, **19**, 61 – 106
- [152] Corma, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials

- and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373 – 2419
- [153] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Mesoporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 988.
- [154] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K., Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials From a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 680.
- [155] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesised by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710.
- [156] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10835.
- [157] Lindén, M.; Schacht, S.; Schüth, F., Recent Advances in Nano- and Macroscale control of Hexagonal Mesoporous Materials. *Journal of Porous Materials.* 1998, **5**, 177-193
- [158] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, 1993, **261**, 1299.
- [159] Alfredsson, V.; Anderson, M.W., Chemistry of Materials 1996, **8**,1141.
- [160] Selvam, P.; Bhatia, S. K.; Sonwuane, C. G., Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 3237-3261.
- [161] Auvray, X.; Petipas, C.; Anthore, R.; Rico, I.; Lattes, A. J. X-ray Diffraction Study of Mesophases of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide in Water, Formamide, and Glycerol. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7458.
- [162] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
- [163] Edler, K. J.; White, J. W. Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1226.
- [164] Rouquerol, F.; Rouquerol, J., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.* Academic Press. 1999, Chapter 1, 18-20
- [165] Branton, P. J.; Hall, P. G.; Sing, K. S. W.; Reichert, H.; Schüth, F.; Unger, K. K. Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 2965.
- [166] Llewellyn, P. C.; Schüth, F.; Grillet, Y.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Unger, K. K. Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *Langmuir* **1995**, 11, 574.
- [167] Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, W. J.; Roth, M. E.; Leonowicz, S. B.; McCullen, S. D.; Hellring, J. S.; Beck, J. L.; Schlenker, D.; Olson, H.; Sheppard, E. W. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317.

- [168] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [169] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- [170] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable Mesoporous Silica Structures *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [171] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. *Science* **1998**, *279*, 548.
- [172] Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in Their Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [173] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
- [174] Prouzet, E.; Cot, F.; Nabias, G.; Larbot, A.; Kooyman, P.; Pinnavaia, T. J. Assembly of Mesoporous Silica Molecular Sieves Based on Nonionic Ethoxylated Sorbitan Esters as Structure Directors. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1498.
- [175] Tanev, P. T.; Liang, Y.; Pinnavaia, T. J. Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas with Hierarchical Particle Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8616.
- [176] Kim, S. S.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. Ultrastable Mesostructured Silica Vesicles. *Science* **1998**, *282*, 1302.
- [177] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature* **1994**, *368*, 321.
- [178] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* **1995**, *267*, 865.
- [179] Zhang, W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (S0I0) Assembly Pathway. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2491.
- [180] Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718.
- [181] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. J. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Templated-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [182] Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G. D. Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science*, **1995**, *268*, 1324.
- [183] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.

- [184] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070.
- [185] Chen, C. Y.; Xiao, S. Q.; Davis, M. E. Studies on Ordered Mesoporous Materials III. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite. *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 1.
- [186] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068.
- [187] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, and B.F. Chmelka.; Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies *Science*. **1995**, *267*, 1138.
- [188] Van der Voort, P.; Mathieu, M.; Mees, F.; Vansant, F. Synthesis of High-Quality MCM-48 and MCM-41 by Means of the GEMINI Surfactant Method. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8847-8851.
- [189] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica. *Nature* **1995**, *378*, 366.
- [190] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Methodology. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014.
- [191] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K.K. Unger, and F. Schüth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541..
- [192] A. Sayari, P. Liu, and J.S. Reddy, Materials Research Society Symposium Proceedings **431**, 101 (1996).
- [193] J.A. Knowles and M.J. Hudson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2083 (1995).
- [194] F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M.E. Davis, *Chemistry of Materials* **8**, 1451 (1996).
- [195] Tian, Z. R.; Tong, W.; Wang, J. Y.; Duan, N. G.; Krishnan, V. V.; Suib, S. Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts. *Science* **1997**, *276*, 926.
- [196] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874.
- [197] Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. Synthesis of a Stable Hexagonally Packed Mesoporous Niobium Oxide Molecular Sieve through a Novel Ligand-Assisted Templating Mechanism. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426.
- [198] Chen, C. Y.; Burkett, S.; Li, H. X.; Davis, M. E. Studies on Mesoporous Materials. II. Synthesis Mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27.
- [199] Steel, A.; Carr, W.; Anderson, M. W. ¹⁴N RMN Study of Surfactant Mesophases in the Synthesis of Silicates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1571.
- [200] Zhao, X. S.; Lu, G. Q. M.; Miller, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
- [201] Zhang, J.; Luz, Z.; Goldfarb, D. EPR Studies of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials MCM-41

- and MCM-50. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7087 – 7094
- [202] Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Mollo, L.; Fubini, B.; Ottaviani, M. F. Kinetics of Formation of Micelle-Templated Silica Mesophases Monitored by Electron Paramagnetic Resonance. *J. of Colloid and Interface Science*, 1998, **201**, 105-117
- [203] Zhang, J.; Luz, Z.; Zimmermann, H.; Goldfarb, D. The Formation of the Mesoporous Material MCM-41 as Studied by EPR Line Shape Analysis of Spin Probes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 279-285.
- [204] Zhang, J.; Goldfarb, D. In Situ Investigations of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials via the Dynamics and Ordering of Spin-probes – pH and Si/Surfactant Effect. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2001**, *48*, 143-149.
- [205] Ottaviani, M. F.; Galarneau, A.; Desplandier-Giscard, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. EPR Investigations on the Formation of Micelle-Templated Silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2001**, *44-45*, 1-8
- [206] Frasc, J.; Lebeau, B.; Soulard M.; Patatin, J.; Zana, R. In situ Investigations on Cetyltrimethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41 Type Siliceous Materials. *Langmuir*. **2000**, *16*, 9049-9057
- [207] Ågren, P.; Lindén, M.; Rosenholm, B.; Schwarzenbacher, R.; Kriechbaum, M.; Amenitsch, H.; Laggner, P.; Blanchard, J.; Schüth, F. Kinetics of Cosurfactant-Surfactant-Silicate Phase Behavior 1. Short Chains Alcohols. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, *103*, 5943-5498
- [208] Pevzner, S.; Regev, O. The in situ Phase Transitions Occurring During Bicontinuous Cubic Phase Formation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2000**, *38*, 413-421
- [209] Landry, C.; Tolbert, S.; Gallis, K.; Monnier, A.; Stucky, G.; Norby, P.; Hanson, J. Phase Transformations in Mesostructured Silica/Surfactant Composites. Mechanisms for Change and Applications to Materials Synthesis. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1600-1608
- [210] Tolbert, S.; Landry, C.; Stucky, G.; Chmelka, B.; Norby, P.; Hanson, J.; Monnier, A. Phase Transitions in Mesostructured Silica/Surfactant Composites: Surfactant Packing and the Role of Charge Density Matching. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247-2256
- [211] O'Brien, S.; Francis, R.; Fogg, A.; O'Hare, D.; Okazaki, N.; Kuroda, K. Time-Resolved in Situ X-ray Powder Diffraction Study of the Formation of Mesoporous Silicates. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1822-1832
- [212] Boissière, C.; Larbot, A.; Bourgaux, C.; Prouzet, E.; Bunton, C. A Study of the Assembly Mechanism of the Mesoporous MSU-X Silica Two-Step Synthesis. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3580-3586
- [213] Boissière, C.; Larbot, A.; Prouzet, E. Synthesis of Mesoporous MSU-X Materials Using Inexpensive Silica Sources. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1937-1940
- [214] Blin, J.; Léonard, A.; Su, B. Well-Ordered Spherical Mesoporous Materials CMI-1 Synthesized via an Assembly of Decaoxyethylene Cetyl Ether and TMOS. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3542-3553
- [215] Hernier, G.; Blin, J.; Su, B. MSU-Type Mesoporous Silicas with Well-Tailored Pore Size Synthesized via an Assembly of Synthesis of Deca(ethylene oxide)

Oleyl Ether Surfactant and Tetramethoxysilane Silica Precursor. *Langmuir*. **2001**, *17*, 4422-4430

- [216] Porter, R. *Handbook of Surfactants*, 2nd. Edition, Chapman & Hall, New York, **1994**; Chapter 4.
- [217] Ray, A.; Némethy, G. *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 809.
- [218] Pérez-Arévalo, J. F.; Domínguez, J. M.; Terrés, E.; Rojas-Hernández, A.; Miki, M. On the Role of Cross-Linking of Surfactants on the Stability of Silica-Templated Structures. *Langmuir*, **2002**, *18*, 961
- [219] Fenelonov, V. B.; Romannikov, V.; Derevyankin, N.; Yu, A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *28*, 57.
- [220] Ekwall, P.; Mandell, L.; Solyom, P. The Aqueous Cetyl Trimethylammonium Bromide Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1971**, *35*, 519
- [221] Evans, D. F.; Wightman, P. J. Micelle Formation above 100°C. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1982**, *86*, 515