



**Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA- 16 obtenidos  
por Métodos Sol-Gel de Autoensamblaje: Aspectos Texturales y  
Mecanismo de Formación por Sondas Espectroscópicas.**

Tesis que presenta:

**M. en Q. María Luisa Ojeda Martínez**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias**

Dirigida por:

**Dr. Antonio Campero Celis**

Departamento de Química, Área de Inorgánica  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Abril-2005

---

---

**Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16  
obtenidos por Métodos Sol-Gel de Autoensamblaje: Aspectos  
Texturales y Mecanismo de Formación por Sondas Espectroscópicas.**

Tesis que presenta la:  
M. en Q. **María Luisa Ojeda Martínez**

Para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

México 2005

---

Esta tesis fue realizada en el Departamento de Química, en el marco del proyecto “Especies activas en sólidos cristalinos”, dirigido por el Dr. Antonio Campero Celis en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

El Jurado estuvo formado por los siguientes sinodales:

Dr. Antonio Campero Celis Departamento de Química, UAM-I.

Dr. Antonio F. Muñoz Flores Departamento de Física, UAM-I.

Dr. Gelacio Aguilar Armenta, BUAP.

Dr. Cecilio Álvarez Toledano Instituto de Química, UNAM.

Dr. Jesús Arenas Alatorre Instituto de Física, UNAM.

Agradezco:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de doctorado

Al Instituto Mexicano del Petróleo (**IMP**): por el financiamiento mediante el proyecto FIES-97F-14-III “Estudio Fundamental sobre la Síntesis y Evaluación Prospectiva de Nuevos Materiales Mesoporosos para la Desintegración de Fracciones Pesadas”

---

## *Agradecimientos*

El periodo de Tesis doctoral es un tiempo de formación tanto en lo científico como en lo personal. Al comenzar son muchas los motivos que te mueven a dar lo mejor de ti mismo en el trabajo. Sin embargo en el desarrollo de la tesis, van surgiendo contrariedades y es fácil desanimarse; pero, la superación de estas dificultades te brinda satisfacción y entusiasmo. Sin duda, estos años de trabajo han dejado en mí algo que permanecerá conmigo el resto de mi vida.

Difícilmente podía salir adelante un trabajo como el presente sin la guía ni consejo. Es por eso, que en primer lugar agradezco a mi director de tesis **Dr. Antonio Campero Celis** todo lo valioso que pueda encontrarse en esta memoria. Es un privilegio para mí, haber podido trabajar con un investigador como él, todos estos años. Quiero agradecer sinceramente el impulso continuo y energético, para que la investigación avanzara. Su perseverancia en el trabajo, su entendimiento, su sano sentido crítico y su gran calidad humana son para mí, ejemplo de la armoniosa conjunción de facultades que ha de poseer un científico y un universitario.

También quiero expresar mi agradecimiento:

Al Dr. Fernando Rojas por su gran apoyo, confianza y colaboración en este trabajo. Por la preocupación e interés mostrado ante la evolución de la tesis y el trato cordial que me brindo.

Al Dr. Antonio Muñoz Flores, por su siempre excelente disposición en ayudarme en algunas dudas sobre de resonancia paramagnética electrónica y de fluorescencia.

A cada uno de los profesores/as que de una u otra manera contribuyeron a mi formación profesional: M. C. Ana María Soto, M. C. Miguel Ángel García, Dra. María Villa, Dr. Salvador Tello, Dr. Isaac Kornhauser, Dra. Rebeca Sosa, Dra. Anik Vivier, Dr. Rodolfo Esquivel, Dr. Alfonso Arrollo, Dra. Tessy López.

---

A la Dra. Gloria Sarabia y M. C. Ulises Morales por las facilidades que me brindaron para utilizar los equipos del Laboratorio de Docencia. A Víctor Hugo Lara por los espectros de DRX, M.C. Luis Latundo por las imágenes de microscopía. M.C. Gustavo Pérez, por los análisis térmicos, Ing. Alfredo Pacheco por la ayuda para compilar el programa de simulación de RPE, A Luis Rendón (IFUNAM), por las magnificas imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución, a Diego Quiterio (IFUNAM) por la ayuda en la elaboración de las muestras de microscopía y a los bibliotecarios de la UAM-I.

A Marcos Esparza por su amistad y colaboración al convivir y trabajar juntos.

A mis Amigos: Leonardo Salgado, Víctor Rentarúa, Genoveva Galicia, Liz Galicia, Víctor Reyes, Aurora Velóz, Juana Valdez.....

A los integrantes del **jurado** les agradezco infinitamente sus valiosas discusiones y sugerencias.

A mi esposo Celso Velásquez por su cariño y motivación que me han impulsado a seguir creciendo y espero que sigamos disfrutando juntos las metas que alcanzamos día a día.

A mis padres Francisco Ojeda y Margarita Martínez, por confiar en mi en todo momento y apoyarme de manera incondicional, en los buenos momentos y los no tan buenos. Por apoyar siempre mis decisiones, aun cuando no hayan sido las más cómodas para ellos, mostrando una generosidad infinita en todo momento. No hay palabras para agradecerles lo que han hecho y siguen haciendo por mí.

A mis hermanos Silvia, Francisco y Miguel por su cariño y apoyo.

---

Dedico esta tesis:

A mi hijo:

***Francisco Antonio Velásquez Ojeda***

Por llenar de felicidad y buenos momentos mi vida.  
Nada se puede comparar con la dicha y el orgullo de  
tener un hijo como él.

ABREVIATURAS

- $A_{BET}$  área de superficie específica calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller)
- $a_0$  parámetro de red (distancia entre los centros de dos poros contiguos)
- ATD análisis térmico diferencial
- ATG análisis térmico gravimétrico
- BJH Barrett, Joyner y Halenda
- CAT-16 4-(N,N-dimetil-N-hexadecil)amonio-2,2,6,6 tetrametilpiridina-1-oxylodo
- CLS cristal líquido silicetrópico
- cmc concentración micelar crítica
- CTAB bromuro de cetiltrimetilaminio
- $d_p$  diámetro de poros
- $d_p^{ads}$  (BJH) diámetro de poro calculado utilizando el método BJH
- $d_p^{ads}$  (NLDFT) diámetro de poro calculado utilizando el método NLDFT
- $d_p^{geo}$  diámetro de poro calculado utilizando métodos geométricos
- $d_{100}$  espaciamiento entre planos cercanos paralelos con índices de Miller (100)
- DRX difracción de rayos X
- DT después de agregar teos
- $E_p$  espesor de pared
- $E_p^{ads}$  (BJH) espesor de pared calculado por el método BJH
- $E_p^{ads}$  (NLDFT) espesor de pared calculado por el método NLDFT.
- $E_p^{geo}$  espesor de pared calculado por métodos geométricos
- F127 copolimero tribloque (óxido de etileno)<sub>106</sub>(óxido de polietileno)<sub>70</sub>(óxido de etileno)<sub>106</sub>
- FSM-n material mesoporoso de laminas dobladas No. n
- FTIR espectroscopia infrarroja con transformada de fourier
- LCT templado de cristal líquido
- MCM-41 mesoporos de SiO<sub>2</sub> con arreglo hexagonal (Composición MOBIL de la materia No. 41)
- MCM-48 mesoporos de SiO<sub>2</sub> con arreglo cúbico (Composición MOBIL de la materia No. 48)
- MCM-50 mesoporos de SiO<sub>2</sub> con arreglo lamelar (Composición MOBIL de la materia No. 50)
- MET microscopía electrónica de transmisión
- P104 copolimero tribloque (óxido de etileno)<sub>27</sub>(óxido de polietileno)<sub>61</sub>(óxido de etileno)<sub>27</sub>

P123 copolimero tribloque (óxido de etileno)<sub>20</sub>(óxido de polietileno)<sub>70</sub>(óxido de etileno)<sub>20</sub>

P<sub>y</sub> pireno

RMN resonancia magnética nuclear

RPE resonancia paramagnética electrónica

SBA-15 mesoporos de óxido de silicio con arreglo hexagonal (Santa Barbara No. 15)

SBA-16 mesoporos de óxido de silicio con arreglo cúbico (Santa Barbara No. 16)

sc sin calcinar

TEOS tetraetoxisilano

TMOS tetrametoxisilano

TMS óxidos de metales de transición mesoporosos

TS-RPE transferencia de saturación-resonancia paramagnética electrónica

UV-Vis ultravioleta-visible

V<sub>meso</sub> volumen de mesoporos

IUPAC unión internacional de química pura y aplicada

V<sub>MICRO</sub> volumen de microporo

Δ espesor del monolito de SBA-16

CONTENIDO

Resumen.....	i
Planteamiento del problema.....	iii
Introducción.....	iv
Objetivos.....	viii

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. Aspectos generales de sólidos porosos.....	1
1.2. Mesoporos Ordenados.....	2
1.3. Polimerización Inorgánica y autoensamblado.....	7
1.4. Estructuras ordenadas y Sol-Gel.....	7
1.5. Mecanismos de formación de mesoporos.....	8
1.5.1. Mecanismos de templado de cristal líquido.....	8
1.5.2. Ensamblado de rodillos de silicato.....	10
1.5.3. Empaquetamiento de capas de silicato.....	10
1.5.4. Igualamiento de densidad de carga.....	11
1.5.5. Láminas dobladas.....	12
1.5.6. Cristales líquidos silicetrópicos.....	12
1.5.7. Racimos o agregados de rodillos de silicatos.....	13
1.5.8. Mecanismo de templado de cristal generalizado. Interacciones electrostáticas.....	14
1.5.9. Estabilidad de los Materiales Mesoporosos.....	18
1.6. Química del Procedimiento Sol-Gel.....	20
1.6.1. Principio del Sol-Gel.....	20
1.6.2. Precursores orgánicos (alcóxidos metálicos).....	21
1.6.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos.....	21
1.6.4. Naturaleza del átomo metálico.....	24
1.6.5. Papel del catalizador en alcóxidos.....	24

1.7. Generalidades sobre la Química de Tensioactivos.....	25
1.7.1. Definición de tensioactivos.....	26
1.7.2. Clasificación de tensioactivos.....	26
1.7.3. Propiedades de los tensioactivos en solución acuosa.....	28

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas experimentales de caracterización.....	34
2.2. Síntesis de sílices mesoporosas de tipo MCM-41 en medio básico.....	36
2.3. Síntesis de mesoporos tipo SBA-15.....	37
2.4. Preparación de monolitos de materiales mesoporosos SBA-16.....	38
2.5. Adición de impurezas paramagnéticas ( $\text{VO}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ) en SBA-6.....	39
2.6. Adición de etiquetas paramagnéticas tipo nitrosilos.....	40
2.7. Adición de etiquetas fluorescentes (pireno).....	41

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Mesoporos tipo MCM-41.....	42
3.1.1. Difracción de rayos X.....	42
3.1.2. Análisis Térmico ATG, ATD.....	47
3.1.3. Espectroscopia infrarroja.....	50
3.1.4. Sorción de nitrógeno.....	53
3.1.5. Microscopía electrónica.....	60
3.2. Mesoporos tipo SBA-15.....	64
3.2.1. Difracción de rayos X.....	64
3.2.2. Análisis Térmico ATG, ATD.....	65
3.2.3. Espectroscopia infrarroja.....	66

3.2.4. Sorción de nitrógeno.....	68
3.2.5. Microscopía electrónica.....	75
3.3. Monolitos de sílice tipo SBA-16.....	82
3.3.1. Propiedades físicas.....	82
3.3.2. Difracción de rayos X.....	84
3.3.3. Sorción de nitrógeno.....	85
3.3.4. Microscopía electrónica.....	88
3.4. Adición de impurezas paramagnéticas en monolitos de SBA-16.....	90
3.4.1. Adición de $\text{Cu}^{2+}$ como impureza.....	92
3.4.2. Adición de $\text{VO}^{2+}$ como impureza.....	96
3.5. Estudio del mecanismo de formación de MCM-41 mesoporoso por sondas espectroscópicas.....	99
3.5.1. Uso de etiquetas de espín como sondas para el estudio del mecanismo de formación de sílice mesoporosa.....	99
3.5.1.1. Selección apropiada de la sonda de espín.....	99
3.5.1.2. EPR de etiquetas de espín dentro del MCM-41.....	101
3.5.2. Fluorescencia de pireno en MCM-41.....	119
3.5.3. Mecanismos de formación de materiales tipo MCM-41.....	123
3.6. EPR de etiquetas de espín dentro del sólido SBA-15.....	126

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES.

Conclusiones.....	130
Referencias.....	132
Anexo. 1. Resonancia Paramagnética Electrónica.....	142
Anexo 2. Evaluación de movilidad y parámetros de polaridad.....	158
Anexo 3. Espectroscopía de fluorescencia.....	160

## RESUMEN

En este trabajo se hace una contribución al estudio de las condiciones de síntesis y de la caracterización de los materiales mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16. Las síntesis de los materiales se realizaron por hidrólisis y condensación del tetraetoxisilano (TEOS), utilizando como agente de ahormado los tensoactivos: CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) y los copolímeros tribloque P104, P123 y F127 [(PEO)<sub>x</sub>(PPO)<sub>y</sub>(PEO)<sub>x</sub>]. La caracterización fisicoquímica de los materiales se realizó mediante DRX (difracción de rayos X), adsorción de N<sub>2</sub>, MET (microscopía electrónica de transmisión) normal y de alta resolución, FTIR (espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier) y análisis termogravimétrico y termodiferencial. Los resultados muestran que los materiales obtenidos después de eliminar el tensoactivo tienen el arreglo deseado.

El **MCM-41** obtenido en medio básico (NH<sub>4</sub>OH) y modificando el método de preparación original haciendo envejecer la suspensión de sílice formada en el líquido madre por un tiempo de 3 días a 40°C, proporciona materiales con estructura hexagonal reproducible altamente ordenada y más estable que las normalmente observadas. El envejecimiento de la solución produce materiales que al ser sometidos a la calcinación, sufren una disminución del parámetro de red de tan sólo de 2.2%. Si se elimina el paso de envejecimiento esta disminución alcanza un 9%.

La utilización de P104 en la preparación de **SBA-15** proporciona materiales con un volumen de microporos menor a los obtenidos con P123. El análisis cuidadoso y detallado de la textura de SBA-15 muestra la existencia de poros tubulares ondulantes que se pueden llenar por adelantado y vaciarse con retraso, con respecto a poros cilíndricos de sección constante. El ciclo de histéresis da evidencia directa (adsorción por adelantado) o indirecta (simple bloqueo de poros) de estos dos últimos fenómenos. Además, los resultados de los cálculos PSDF (función de distribución de tamaño de poros) se aproximan a los obtenidos con el tratamiento NLDFT, (teoría no local de funcionales de la densidad) por lo que es necesario considerar el potencial de adsorción para inferir tamaños de poro confiables, especialmente cuando éstos son inferiores a 10 nm.

Los monolitos de **SBA-16**, puros e impurificados con los iones Cu<sup>2+</sup> y VO<sup>2+</sup>, obtenidos tienen una buena calidad óptica. Estos materiales están formados por grandes cavidades

esféricas comunicadas con sus vecinas por medio de cuellos estrechos provocando una condensación capilar gobernada por las dimensiones de los cuerpos esféricos y una evaporación capilar controlada por el tamaño de los cuellos, la separación entre la curva de adsorción y de desorción se debe a las características geométricas del sólido y a las contrastantes dimensiones de las cavidades y cuellos que la componen.

Una vez optimizado el procedimiento de síntesis, se emplearon radicales paramagnéticos tipo nitrosilo así como la molécula fluorescente pireno, como sondas espectroscópicas que permitan monitorear los procesos de polimerización inorgánica de los óxidos y/o de la formación de las micelas orgánicas por RPE (resonancia paramagnética electrónica) y fluorescencia.

Se comprueba que por el bajo momento dipolar del TEOS, durante los primeros 5 min después de su adición, los pequeños oligómeros de éste penetran en la micela esférica, generando una emulsión con el medio hidrófobo de ella; aumentando su diámetro; ésto es consecuencia del valor excepcionalmente elevado observado para  $d_{100}$  (6.7 nm). La fracción de TEOS que queda afuera de la micela comienza a generar oligómeros a partir de especies  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ , formándose una capa embrionaria de gel amorfo de sílice en la periferia positiva de las micelas, que adoptan ahora forma cilíndrica para minimizar la energía de la estructura, disponiéndose ordenadamente. La emulsión de TEOS con el tensoactivo se rompe en el período entre 5 a 90 min después de la adición inicial de TEOS y los oligómeros negativos de éste migran hacia la interfase positiva con el medio acuoso, en donde se depositan sobre el gel de sílice embrionario, generándose una envoltura de gel más gruesa y mejor formada que la inicial.

El ajuste cuantitativo de los espectros RPE experimentales y calculados muestra la existencia, durante los primeros 30 min, de dos componentes diferentes en el medio de reacción: uno “libre”, indicativo de moléculas de CTAB en el medio acuoso al exterior de las micelas, y otro “micelar” indicativo del CTAB que las constituye. A partir de 4 hs, el ajuste permite finalmente la detección de un tercer componente, denominado “sólido suave”, con una abundancia de 16% y un  $\tau_c$  de  $8.7 \times 10^{-9}$  s, cuyo porcentaje relativo de importancia aumenta (25%), a las 24 hs, a expensas de los dos primeros.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La preparación y estudio de los materiales MCM-41, SBA-15 y SBA-16 es un campo en rápida expansión dentro de la investigación en materiales. Más allá del interés puramente científico, la proliferación de aplicaciones importantes observada en áreas avanzadas de la tecnología tales como catálisis<sup>(1,2)</sup> (soportes de catalizadores de alta selectividad), sensores específicos<sup>(3)</sup>, membranas<sup>(4,5)</sup> y química anfitrión-huésped (host-guest)<sup>(6,7)</sup>, apuntan a un interés pronunciado que deberá mantenerse todavía por largo tiempo.

En referencia a los materiales MCM-41, con mucha frecuencia los métodos de preparación propuestos resultan en productos cuya reproducibilidad es deficiente y además, la estabilidad de estos sistemas después de eliminar el tensoactivo presenta muchos aspectos que deben ser mejorados substancialmente. De la solución satisfactoria de este último punto dependerá seguramente el éxito final de estos materiales, en cuanto a su posible empleo en la solución de problemas tecnológicos.

Las consideraciones anteriores exigen entonces que esta Tesis contribuya a la serie de trabajos recientes que pretenden dar luz y respuesta satisfactoria a los siguientes problemas:

- a) Modificación y posible mejora de métodos de preparación ya conocidos que proporcionen materiales con síntesis más reproducibles y con propiedades mejoradas.
- b) Detalles adicionales acerca de la cinética de formación de sólidos mesoporosos, la que también contribuye a la meta anterior, de control previo de las propiedades.
- c) Establecimiento de patrones de secado y calcinación de los materiales, con una mejor eliminación del agente tensoactivo y una mejor conservación de la estructura cristalográfica del sólido original, la que se sabe que se deteriora o se destruye por efecto de los fenómenos hidrotérmicos.
- d) Influencia de la incorporación de iones de metales de transición dentro de la red de los materiales.

El estudio que se propone aquí se sitúa en el punto de unión entre dos tipos de química: la de coordinación tradicional y la supra-química (autoensambles).

## INTRODUCCIÓN

El grupo de materiales de sílice descrito por la denominación M41S despertó vivamente el interés de la comunidad científica en 1992, gracias al descubrimiento de la fase mesoporosa MCM-41, realizado por un grupo de investigadores de la Mobil Oil Corporation dirigido por J.S. Beck.<sup>(8,9)</sup> Se encontró que esta nueva fase, hexagonal, presentaba un tamaño de poros uniformes singularmente elevado, comprendido entre 20-100 Å, con áreas específicas de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g y con posibles propiedades catalíticas.

En efecto, el interés despertado se debió al hecho de que las zeolitas<sup>(10-12)</sup>, materiales cristalinos microporosos vitales en diversos campos, sobre todo en la catálisis industrial (p. ej. la desintegración de fracciones pesadas de petróleo) presentan un problema importante pues, debido al pequeño tamaño de sus poros<sup>(13)</sup> (siempre inferior a 11 Å) pierden, con relativa facilidad, sus propiedades por el bloqueo de poros al depositarse en estos residuos de la descomposición de hidrocarburos de alto peso molecular a las elevadas temperaturas que se efectúa este proceso en las refinerías. De aquí el interés de materiales con tamaño de poros substancialmente mayores al de las zeolitas. Los avances en este problema son de importancia vital en nuestro país, debido a la naturaleza de los crudos de petróleo nacionales por ejemplo.

Muy pronto, se encontraron otras fases, MCM-48 y la MCM-50, de estructuras cúbica y lamelar respectivamente, construyendo una familia de materiales mesoporoso. Para todas estas síntesis se propuso como mecanismo de formación un fenómeno de "templado"<sup>(14-17)</sup> (que llamaremos autohormado) en el cual estructuras de cristal líquido tensoactivo (surfactante) sirven como moldes orgánicos, ya que se demostró que la estructura y la dimensión de los poros están íntimamente relacionados con las propiedades del agente tensoactivo, incluyendo la longitud de la cadena de este último y su química en solución. Posteriormente, surgieron dudas respecto a este mecanismo, pues se encontró, entre otras cosas, que las concentraciones micelares empleadas comúnmente en todas las síntesis estaban muy por debajo de la concentración micelar crítica (cmc), la cual no representa la

concentración micelar mínima a la cual ocurre el fenómeno de aglomeración del tensoactivo, que origina las micelas. Otros mecanismos de formación han sido propuestos, sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado un mecanismo de formación que satisfaga plenamente a los diversos grupos de investigadores.

La introducción de moléculas sonda<sup>(18,19)</sup>, durante la síntesis, hace posible estudiar, los aspectos finos acerca de cómo el ambiente fisicoquímico controla los fenómenos de las etapas que influyen en la dinámica de ciertas características del proceso de formación y en la calidad del material final.

Recientemente se han realizado estudios utilizando sondas paramagnéticas<sup>(20-22)</sup> y luminiscentes<sup>(23)</sup> para aclarar el mecanismo de formación de mesoporos y se ha encontrado que son técnicas muy apropiadas para la aclaración de estos mecanismos. A pesar del gran interés y de las numerosas aplicaciones de ellas en diversos campos científicos, sobre todo en el de la biología de las membranas celulares, al inicio de la presente investigación, las técnicas de utilización de sondas en el problema de encontrar los mecanismos de formación de sólidos mesoporosos habían sido poco utilizados. Aun cuando hoy en día se observa un creciente interés por este tema, el número de grupos de investigadores sigue siendo pequeño.

La presente investigación resulta una aportación importante para el mejor conocimiento de las propiedades y aplicaciones de los materiales mesoporosos conocidos como tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16, así como de los mecanismos fisicoquímicos de formación.

Para crear materiales con propiedades químicas de tipo estructural como de superficie, superiores a los sólidos tradicionales, se ha trabajado activamente para mejorar la comprensión de estos mecanismos de templado de cristales líquidos y para expandirla a dopantes metálicos diferentes de aluminio dentro de la red de silicato tipo MCM-41<sup>(24,25)</sup> así como derivar mesoestructuras tipo MCM-41 en las cuales la sílice está ausente<sup>(26)</sup>.

La capacidad de poder introducir variación composicional en el templado supramolecular de estructuras mesoporosas presenta posibilidades importantes para obtener una gran

variedad de materiales mesoporosos bastante más allá de la flexibilidad de síntesis presente en los sistemas zeolíticos tradicionales. Por ejemplo, los óxidos metálicos de transición tienen un papel importante como catalizadores en petroquímica, para el control de la contaminación y en la síntesis farmacéutica. Sin embargo, generalmente poseen bajas áreas específicas y estructuras porosas poco definidas. Se pueden alcanzar mejores desempeños desarrollando materiales consistentes en óxidos de iones de transición con las características estructurales altamente deseable de MCM-41. Un buen número de materiales de este tipo han sido preparados para óxidos como los de hierro y vanadio; sin embargo, estos materiales mesoporosos se colapsan cuando se elimina el tensoactivo y no dan lugar a mallas moleculares mesoporosas<sup>(27,28)</sup>. Se ha encontrado que para sintetizar con éxito materiales mesoporosos de óxidos metálicos de transición es necesario establecer una interacción fuerte entre la cabeza del tensoactivo y el precursor inorgánico antes del autoensamblaje micelar<sup>(29)</sup>.

Con base en esta idea se han creado nuevos compuestos organometálicos que constan de alcóxidos metálicos ligados a tensoactivos por enlaces covalentes. Lo que demuestra que el diseño del precursor es ideal para la creación de óxidos metálicos con estructura mesoporosa cilíndrica con empaquetamiento hexagonal.

La familia de óxidos metálicos de transición mesoporosos, TMS, se caracterizan por tener diámetro de poros uniforme que puede ser modificado cuando la longitud de cadena del tensoactivo cambia o bien por la adición de moléculas que puedan servir como agentes expansores<sup>(30,31)</sup>.

Este trabajo contribuye a mejorar el conocimiento y la comprensión de la síntesis de los materiales mesoporosos. En el **Capítulo 1** se describen los aspectos fisicoquímicos de las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso Sol-Gel que están involucradas, y que dan origen a la formación de oligómeros que conducen a la formación del gel. Se presenta una reseña de los mecanismos de formación que, hasta el momento, se han propuesto para este tipo de materiales, y se describen algunas de las propiedades químicas más importantes de los tensoactivos que se utilizan como precursores en la formación de las mesofases. En el **Capítulo 2** se hace una descripción de las síntesis, para la obtención de las fases MCM-

41, SBA-15 y SBA-16 y los materiales de SBA-16 impurificados con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$  así como se mencionan las técnicas de caracterización de los materiales. También se describen las estrategias, que se implementaron en el estudio de los mecanismos de reacción, utilizando RPE y espectroscopia de fluorescencia. En el **Capítulo 3** se presentan y discuten los resultados de caracterización de los materiales MCM-41, SBA-15 y SBA-16 y se estudia la modificación de éste último mediante la adición de impurezas como  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$ . Se discuten los resultados del empleo de radicales paramagnéticos tipo nitrosilo y pireno (etiqueta fluorescente) como sondas para seguir los procesos de polimerización inorgánica del óxido de silicio y de la formación de las micelas orgánicas, por las técnicas de resonancia paramagnética electrónica y de fluorescencia respectivamente. En el **Capítulo 4** se presentan las conclusiones generales del trabajo realizado, y se detallan los aspectos generales de éste, especificando los logros alcanzados.

## OBJETIVOS

### Objetivos Generales.

El objetivo central de este Proyecto de Doctorado consiste en obtener un mejor conocimiento y comprensión de los factores que intervienen en la obtención y las propiedades fisicoquímicas generales de los sólidos mesoporosos conocidos por los nombres de (MCM-41, SBA-15 y SBA-16), de inusitada importancia actual. El interés por desarrollar esta tipo de proyectos de investigación radica en que su satisfacción puede ayudar entre otras cosas, a la obtención de materiales de este tipo, con propiedades fisicoquímicas mejoradas.

### Objetivos Específicos.

- ✿ Proponer y utilizar modificaciones y adecuaciones apropiadas a los métodos de preparación ya conocidos de estos sistemas, que hagan las síntesis requeridas más accesibles y cuyos resultados sean reproducibles y, que al mismo tiempo, proporcionen materiales con propiedades mejoradas.
- ✿ Contribuir con algunos puntos adicionales de interés a las soluciones de los problemas de la utilización de sondas paramagnéticas y fluorescentes, que facilitan la comprensión de detalles referentes al proceso de formación de los geles de sílice precursores de los óxidos metálicos finales, proceso ampliamente estudiado hasta el momento, pero del cual no se cuenta todavía con una visión completa ni definitiva.
- ✿ Explorar algunos puntos relevantes acerca de los procesos de eliminación del solvente y de los tensoactivos utilizados, con el objeto de correlacionar esos procesos con los factores que afectan la estabilidad térmica e hidrotérmica de los materiales obtenidos, pues de estas últimas depende en buena medida, su empleo en aplicaciones en tecnología.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

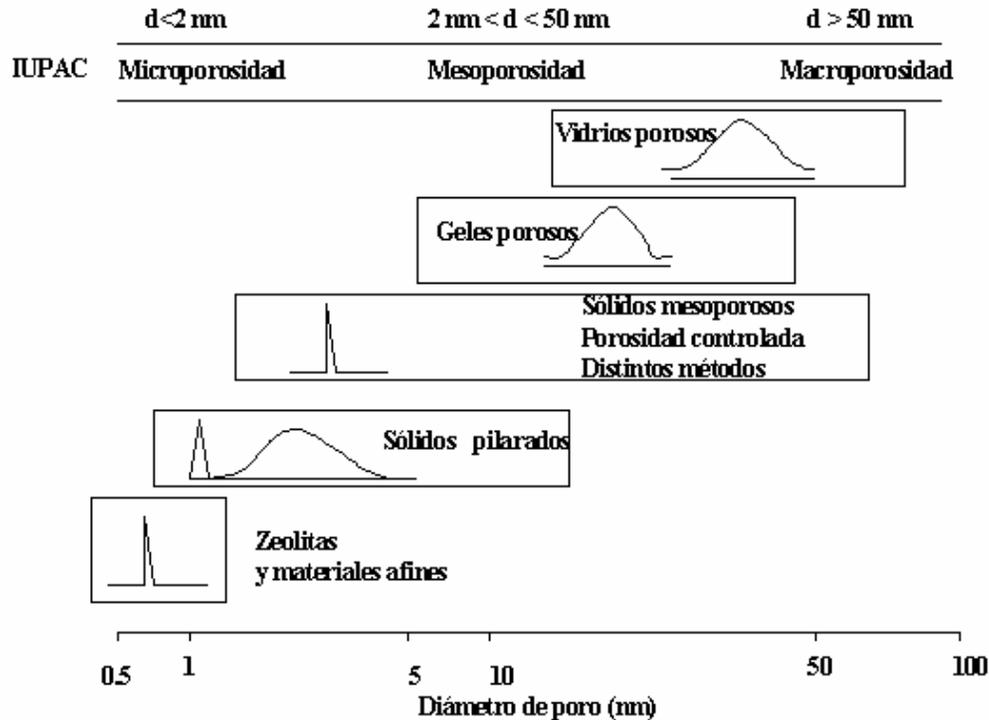
### 1.1. Aspectos generales de sólidos porosos

Los materiales porosos han atraído el interés de los científicos por sus aplicaciones en separación química y catálisis heterogénea<sup>(32, 33)</sup>. Idealmente un material poroso debe tener una distribución de tamaño de poros estrecha, la cual es crítica para varias aplicaciones. Además deben mostrar una alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área superficial, gran volumen de poros y debe tener tamaño de partícula y morfología apropiadas.

Los materiales porosos se definen en términos de sus propiedades de adsorción. De acuerdo a la definición de la IUPAC<sup>(34)</sup> los sólidos porosos se dividen en 3 clases: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) (Figura 1.1)<sup>(35)</sup>. Ejemplos muy conocidos de sólidos microporosos son las zeolitas. Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos (naturales o sintéticos) con armazón tridimensional periódico, son materiales microporosos constituidos por arreglos regulares de poros y canales con tamaño de poro uniformes<sup>(36, 37)</sup>. Su principal característica es la apertura del armazón que origina la formación de canales y cavidades, de diámetros diferentes que varían entre 2 y 11 Å. De este modo, pueden quedar atrapadas en los poros moléculas de tamaños adecuados, siendo esta propiedad la que hace posible su empleo como adsorbente selectivo<sup>(38, 39)</sup>. Sin embargo, tienen una desventaja para algunas aplicaciones debido a su tamaño de poro limitado (< 1.1 nm) lo que excluye procesos que involucran moléculas grandes. Se requieren tamaño de poro más grande para la desintegración de moléculas de aceite pesado y para la conversión catalítica de moléculas grandes así como para la separación de especies moleculares voluminosas.

Los óxidos porosos sintetizados por el proceso sol-gel son sólidos no cristalinos que, sin embargo, ofrecen distintas ventajas, en lo que se refiere a su utilización para obtener diferentes materiales como son membranas, monolitos, y fibras. Además, pueden tener un tamaño molecular adecuado a las necesidades<sup>(40-43)</sup>. Con este proceso podemos obtener sólidos

mesoporosos, tales como geles amorfos, aerogeles y vidrios. Contrariamente a las zeolitas, estos materiales tienen un sistema de poros desordenados y presentan por consiguiente una distribución de tamaño de poro ancha. Estos materiales normalmente se usan en los procesos de la separación y como soporte de catalizadores. El tamaño del poro puede eventualmente alcanzar el intervalo de los macroporos como en el caso de los vidrios.

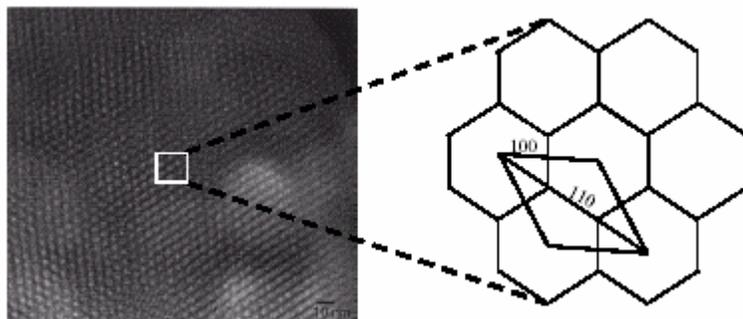


*Figura 1.1. Ejemplos de materiales micro, meso y macroporosos, y la distribución de tamaño de poro típica.*

## 1.2. Mesoporos ordenados

La síntesis del primer material mesoporoso ordenado se describió en una patente archivada en 1969<sup>(44)</sup>. Sin embargo, debido a la falta de análisis estos primeros científicos no determinaron apropiadamente las características del material obtenido. En 1992 se obtuvo el mismo material por científicos de la compañía Mobil Corporation<sup>(8,9)</sup>. El MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) posee un arreglo hexagonal altamente ordenado de poros cilíndricos unidimensionales con una distribución estrecha de tamaño de poros (Figura 1.2)<sup>(9)</sup>. Las paredes son, sin embargo, amorfas. La familia de M41S consistió originalmente de tres materiales distintos con arreglos

regular de canales acomodados en una fase hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o lamelar (MCM-50), con la morfología final determinada por la proporción sílice/tensoactivo de la solución inicial.



**Figura 1.2. Imagen TEM típica de materiales de MCM-41, a la derecha se hace una representación de la red hexagonal.**

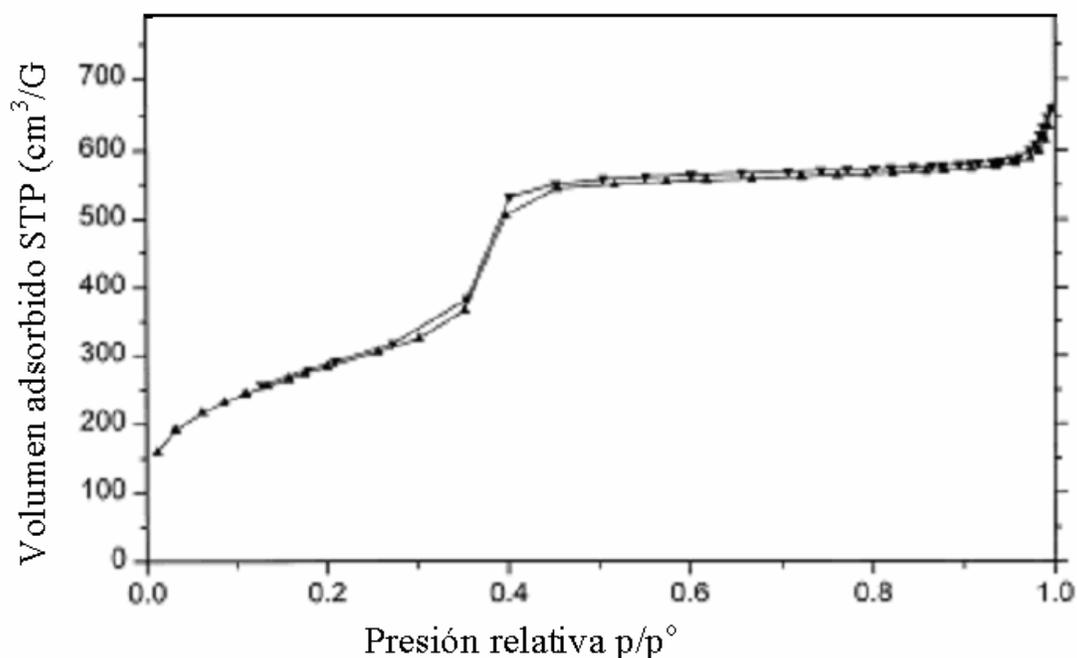
Estos materiales fueron preparados por hidrólisis de una fuente de sílice adecuada en la presencia de agentes tensoactivos catiónicos, tales como alquiltrimetilamonios, seguido por la eliminación cuidadosa de la plantilla por tratamiento térmico<sup>(8,9)</sup>. Esta ruta de preparación es similar a la de las zeolitas, en la que la formación del material se realiza por la cristalización de la fase inorgánica alrededor de una plantilla orgánica. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas en donde la plantilla orgánica actúa como una sola molécula, los materiales M41S son ahormados alrededor de un arreglo supramolecular de moléculas de tensoactivo.

Aproximadamente al mismo tiempo del descubrimiento de MCM-41, Yanagisawa y col<sup>(45)</sup> descubrieron un procedimiento alternativo usando kanemita, un silicato lamelar, como fuente de sílice. El material se denominó como FSM-n (Folded Sheet Mesoporous Material-n), donde n es el número de átomos del carbono en la cadena del tensoactivo usado. Tanto MCM-41 como FSM-16 son muy similares, sin embargo presentan diferencias en adsorción debido a sus propiedades superficiales<sup>(14)</sup>.

El arreglo hexagonal de poros uniformes puede visualizarse por TEM, como se muestra en la Figura 1.2<sup>(9)</sup>. Los tamaños del poro varían normalmente entre 2 y 10 nm dependiendo de la longitud de cadena de tensoactivo, aunque también se pueden obtener tamaños de poro más

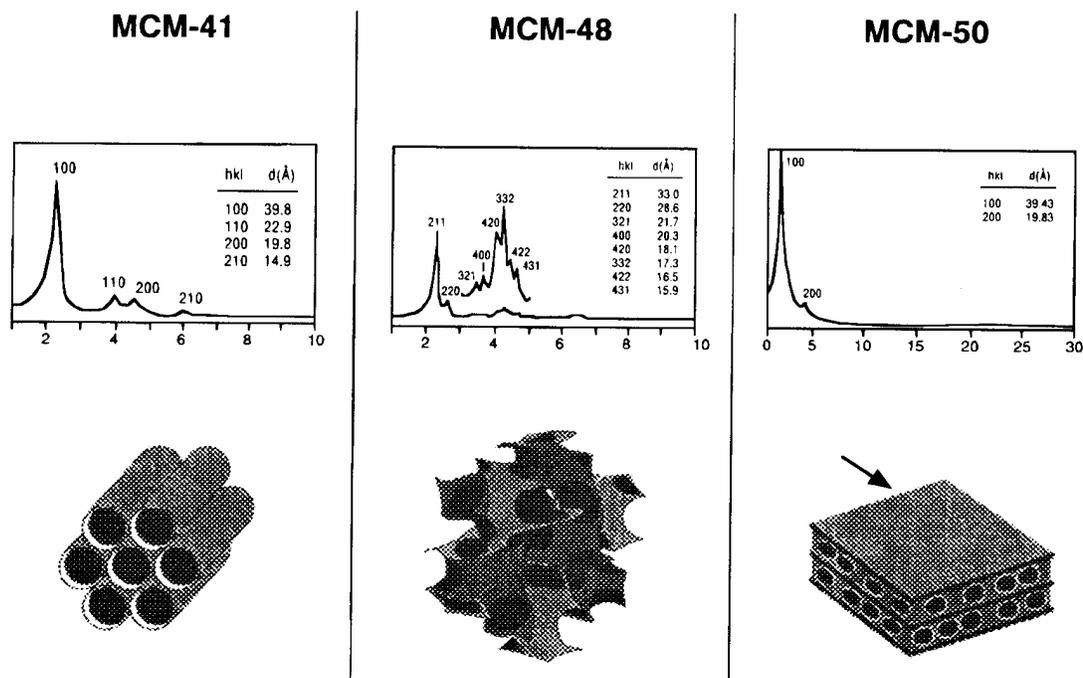
grandes con la expansión del tamaño de la micela de tensoactivo por la adición de moléculas orgánicas expansoras tales como 2, 4, 6-trimetilbenceno (mesitileno) o bien pos tratamientos.<sup>(8,9)</sup> Además, el espesor de pared de poro normalmente está entre 0.7 y 1.1 nm.

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 normalmente muestran un área de superficie BET mayor y volúmenes de poro alrededor  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Las isothermas de adsorción para MCM-41 son del tipo IV, que se presenta en materiales mesoporosos<sup>(34)</sup> y usualmente se tiene una etapa de condensación estrecha. En la [Figura 1.3](#)<sup>(46)</sup> se muestra una isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  típica de los materiales MCM-41.



**Figura 1.3.** *Isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  típica para materiales tipo MCM-41.*

Los materiales mesoporosos de óxido de silicio sintetizados por el ahormado con tensoactivos a veces se describen en la literatura como sólidos cristalinos debido a su gran periodicidad de alcance. Esta idea, sin embargo, no es muy correcta debido a que las paredes del poro de los materiales consisten en sílice amorfa, con orden de corto alcance. Sin embargo, el arreglo regular de los poros puede ser considerado como un tipo de "super-estructura" con gran alcance de ordenamiento. El MCM-41 exhibe gran intervalo de periodicidad en dos direcciones. El grado de ordenamiento puede ponerse en evidencia por difracción de rayos X donde las reflexiones de Bragg pueden ser detectadas a bajo ángulo de  $2\theta$ , como se puede observar en la [Figura 1.4](#)<sup>(33)</sup>.



*Figura 1.4. Patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas MCM-41, MCM-48 y sin calcinar MCM-50.*

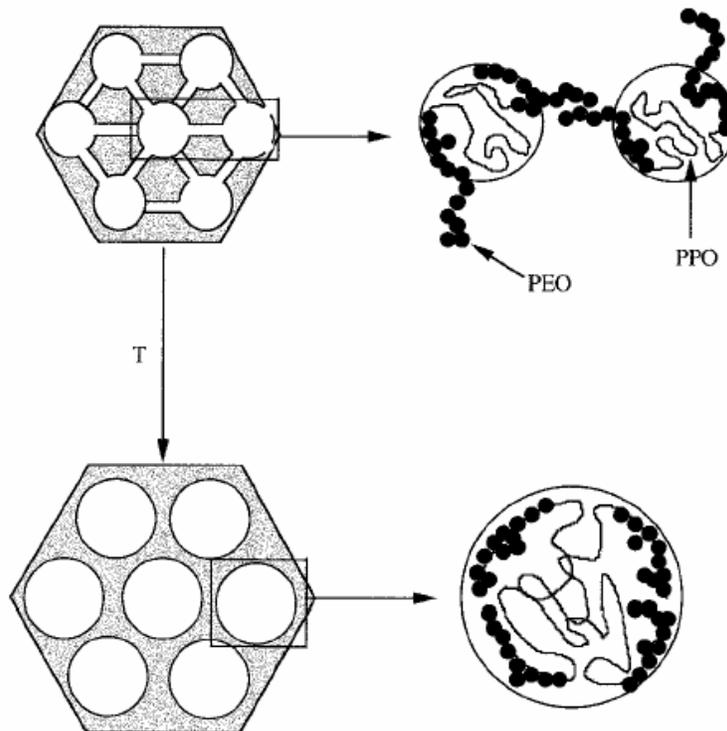
Para el caso de los materiales MCM-41, las únicas reflexiones observadas son debidas al arreglo hexagonal ordenado de las paredes de los poros paralelos y pueden ser indexadas en una celda unitaria hexagonal  $p6m$ .

Se ha mostrado también que pueden formarse estructuras mesoporosas en medio ácido, o bien usando agentes de templado tales como las aminas neutras, tensoactivos no iónicos, o copolímeros bloque. Además, pueden incorporarse heteroátomos en los armazones del silicato mesoestructurado, como se hace con las zeolitas. Los conceptos de materiales mesoporosos se extienden también a redes diferentes a las de sílice, tales como las de los óxidos de titanio, zirconio y estaño, entre otros Sin embargo, la eliminación de la plantilla y la estabilidad de las redes inorgánicas representan, en este último caso, problemas no triviales<sup>(47, 48)</sup>.

Zhao y col.<sup>(49, 50)</sup> utilizaron como tensoactivos copolímeros tribloque del tipo  $PEO_xPPO_yPEO_x$  para preparar materiales mesoporosos con más alta resistencia. Sobre estos materiales las

unidades de PEO y las especies catiónicas de la sílice son ensambladas por medio de interacciones electrostáticas en medio ácido. Dependiendo del tamaño del grupo PEO, se obtienen estructuras sea de tipo hexagonal SBA-15 o cúbico SBA-16. En comparación con el MCM-41 tanto el SBA-15 como el SBA-16 tienen un espesor de pared mayor (2 a 6 nm) y su diámetro de poro puede variar de 3 a 30 nm dependiendo de las condiciones de síntesis.

Se sabe que para la formación de SBA-15 utilizando como tensoactivo P123, las cadenas de PEO a temperatura ambiente son hidrofílicas mientras que las cadenas de PPO son hidrofóbicas por lo que conducen a la formación de micelas cilíndricas directas con la cadena de PEO por fuera **Figura 1.5**. Por esta razón, los materiales calcinados no sólo tienen mesoporos (diámetros de poro mayor de 2 nm), sino que hay también microporos ( $d_p < 2\text{nm}$ ), generados por las cadenas de PEO, interaccionando entre ellas mismas, lo que conduce a una estructura compleja en la que la corona de sílice microporosa rodea a los mesoporos. Esta limitación se ha disminuido en importancia al haberse aumentado las temperaturas de síntesis<sup>(51)</sup>.



**Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de SBA-15, a) donde se conectan los mesoporos por medio de los microporos, b) la cantidad de microporos disminuye al aumentar la temperatura.**

### 1.3. Polimerización inorgánica y auto-ensamblado

La formación de las mesofases inorgánicas a partir de tensoactivos es controlada por la química de las partes tanto inorgánica como orgánica de los sistemas, así como por el modo de interacción de las moléculas de tensoactivo con las especies inorgánicas. Generalmente, los materiales tipo MCM-41 son el resultado de un proceso de polimerización de la fuente de silicio, la cual se realiza simultáneamente con un templado supramolecular de cristal líquido<sup>(52)</sup>. La formación de los materiales mesoporosos (principalmente los de sílice) esta basada por lo tanto en la combinación de dos ramas de la química, en particular la química sol-gel y la química micelar. La química de las especies de sílice y micelas en solución, son temas decisivos para entender el ensamblaje cooperativo de éstas, además de resultar muy importantes para optimizar las condiciones de síntesis y las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos<sup>(53)</sup>.

### 1.4. Estructuras ordenadas y sol-gel

Los métodos empleados para preparar óxidos mesoporosos ordenados son generalmente similares a los que se utilizan en el método sol-gel<sup>(54)</sup>. Ambos materiales consisten de estructuras de óxidos no cristalinos. La principal diferencia es el grado de orden, el que para los óxidos obtenidos por el procedimiento tradicional sol-gel es muy bajo. La fuente de silicio normalmente juega un papel importante para la determinación de las condiciones de la reacción. Cuando se utiliza una fuente de silicio no molecular, la sílice obtenida es un gel y forma una solución no homogénea. Este gel debe ser, por consiguiente, tratado hidrotérmicamente. En el caso de la utilización de fuentes de silicio molecular, el agua, el tensoactivo y el catalizador, se mezclan primero para formar una solución micelar homogénea. A esta solución se le agrega el alcóxido de silicio y se lleva a cabo la formación de la mesofase. Para ambos casos la primera etapa para la polimerización inorgánica es la formación de grupos silanol. Esto ocurre por una reacción de neutralización o por hidrólisis del alcóxido en agua. En la siguiente sección se discuten los mecanismos de formación que hasta hoy en día se han propuesto.

## 1.5. Mecanismos de formación de los materiales mesoporosos

Se han propuesto varios modelos para explicar la formación de materiales mesoporosos y tener una idea clara de las varias rutas de síntesis. Comúnmente estos modelos están basados en la presencia de tensoactivos en una solución para guiar la formación de la mesoestructura inorgánica de los precursores solubilizados.

Los tensoactivos que contienen un grupo hidrófilico en la cabeza y una cadena larga hidrófoba dentro de la misma molécula, pueden organizarse por sí mismos (autoensamble) minimizando así el contacto entre los extremos incompatibles.

El punto en el que la mayoría de los modelos de formación divergen, es el de la forma en la que el agente inorgánico interacciona con el tensoactivo, es decir, el tipo de interacción que se asume entre el tensoactivo y el agente inorgánico es el responsable de la diferencia entre las rutas de síntesis y los modelos de formación propuestos, así como entre las distintas clases de materiales mesoporosos que se obtienen.

### 1.5.1. Mecanismo de templado de cristal líquido (LCT)

Los investigadores de la compañía Mobil propusieron originalmente un mecanismo de templado de cristal líquido (LCT) basado en la similitud entre los materiales tipo M41S y el ensamblaje de tensoactivos de cristales líquidos. Los rasgos más comunes que han llamado la atención son la dependencia de la mesoestructura con la longitud de la cadena del hidrocarburo del grupo hidrofóbico del tensoactivo<sup>(55)</sup>, el efecto de la variación de la concentración del tensoactivo y la influencia de otros agentes orgánicos que sirvan como expansores. El material MCM-41 (el cual tiene mesoporos cilíndricos acomodados hexagonalmente) es un material representativo de la familia M41S; para este material se postularon dos posibles rutas, [Figura 1.6<sup>\(9\)</sup>](#):

Primero:

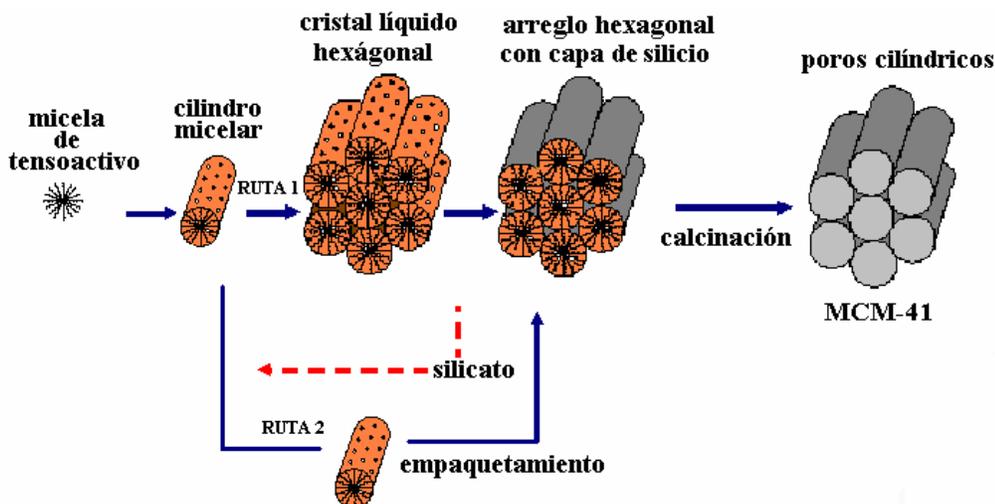
Las especies precursoras de silicato ocupan el espacio entre una fase hexagonal de cristal líquido liotrópico y se depositan sobre los rodillos micelares de esta fase. La fase

tipo cristal liquido queda intacta antes de que las especies de silicato se agreguen (RUTA 1).

Segundo:

La fase inorgánica dirige el ordenamiento de los tensoactivos en el arreglo hexagonal. Aunque el mecanismo específico por medio del cual dicho ordenamiento se lleva a cabo no es aún muy claro.

La adición de las especies silicato da como resultado el ordenamiento de éste dentro de las micelas del tensoactivo (RUTA 2)



*Figura 1.6. Dos posibles caminos para el mecanismo de formación de LCT.*

Ahora se sabe que la ruta (1) no se lleva a cabo debido a que las concentraciones del tensoactivo utilizadas están por debajo de la concentración micelar crítica (cmc) requerida para la formación de cristal líquido (LC) hexagonal<sup>(14)</sup>. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que aún en estos casos es posible que la ruta (1) se lleve a cabo variando algunas condiciones de síntesis como puede ser temperatura o pH.

La segunda ruta del mecanismo de LCT se postuló vagamente como un auto ensamblado cooperativo de los tensoactivos de amonio y las especies del precursor del silicato por debajo de la cmc.

También se ha demostrado que para la formación de MCM-41 no se requiere ninguna fase de LC preformada, pero a la fecha los detalles reales de la formación de MCM-41 no son claros todavía. Se han postulado varios modelos para el mecanismo que den idea que las especies de silicato promueven la formación de la fase LC por debajo de la cmc, de un tipo llamado, “ensamblado de

rodillos de silicato”<sup>(28)</sup>, “empaquetamiento de capas de silicato”<sup>(56)</sup>, “igualamiento de la densidad de carga”<sup>(16,57)</sup>, “láminas dobladas”<sup>(58,59)</sup>, “cristales líquidos sílicetropicos”<sup>(60-62)</sup> y racimos o cúmulos de rodillos de silicatos<sup>(63)</sup>.

En gran parte de los reportes el mecanismo de LC se ha investigado en un sistema que contiene grandes cantidades de tensoactivo (10% en peso de la mezcla); es claro que las micelas y las mesofases del cristal líquido existen bajo tales circunstancias y por consiguiente el mecanismo de cristal líquido es factible.

### 1.5.2. Ensamblado de rodillos de silicato

Utilizando espectroscopia RMN in situ de  $^{14}\text{N}$ , Davis y col.<sup>(28)</sup> reportaron que la fase hexagonal de cristal líquido no se forma durante la síntesis de MCM-41. Ellos propusieron que en las condiciones de síntesis presentadas por los investigadores de la compañía de Mobil, la formación de MCM-41 empieza a partir de la adición de dos o tres monocapas del precursor de silicio sobre los rodillos micelares aislados del tensoactivo (Figura 1.7)<sup>(28)</sup>. Los rodillos micelares encapsulados por el silicato están ordenados al azar y eventualmente se arreglan en una mesoestructura hexagonal. La condensación y la polimerización se completa calentando y dejando añejar la solución y así obtener la mesoestructura MCM-41.

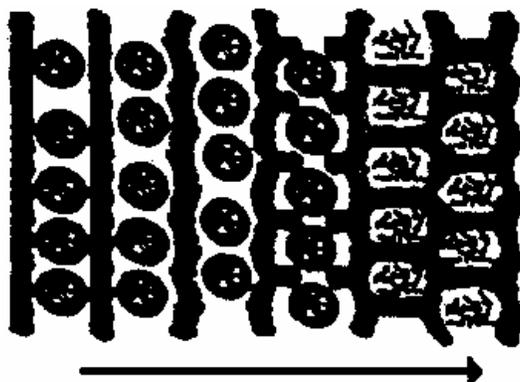


**FIGURA 1.7.** Representación esquemática de rodillos encapsulados en silicato.

### 1.5.3 Empaquetamiento de capas de silicato

En lugar de la formación de rodillos micelares cubiertos de silicato Steel y col.<sup>(56)</sup> postularon, basados en datos de espectroscopia RMN de  $^{14}\text{N}$ , que las moléculas del tensoactivo se ensamblan directamente en la fase hexagonal de cristal líquido por la adición de las especies de silicato. La sílice se organiza en capas con filas de rodillos cilíndricos intercalados entre las capas (Figura

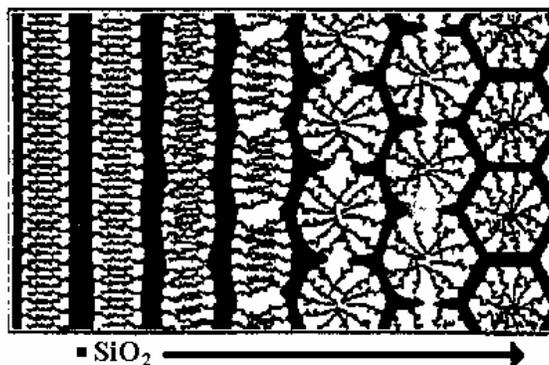
1.8)<sup>(56)</sup>. Al envejecer la muestra, las láminas se colapsan alrededor de los rodillos, y se transforman en una mesoestructura de fase hexagonal MCM-41 conteniendo al tensoactivo en el interior



*FIGURA 1.8. Representación esquemática del empaquetamiento de capas de silicato.*

#### 1.5.4 Igualamiento de la densidad de carga

Monier y colaboradores y a su vez Stucky y colaboradores<sup>(16, 57)</sup> propusieron un mecanismo de igualamiento de carga; este mecanismo sugiere que el MCM-41 puede ser derivado de una fase lamelar. La fase inicial de la mezcla de síntesis, detectada por DRX, es formada por la atracción electrostática entre los silicatos aniónicos y los grupos catiónicos de la cabeza del tensoactivo (Figura 1.9)<sup>(57)</sup>. Cuando las especies de silicato empiezan a condensarse, la densidad de carga se reduce; acompañando a este proceso se propaga la curvatura entre las capas para mantener el balance de la densidad de carga con los grupos cabeza del tensoactivo, lo cual transforma la mesoestructura lamelar en una mesoestructura hexagonal.



*FIGURA 1.9. Representación esquemática de la curvatura inducida por el igualamiento de densidad de carga. La flecha indica la dirección de la reacción.*

### 1.5.5. Láminas dobladas <sup>(56,59)</sup>

El cambio de fase de un arreglo micelar a uno hexagonal también ocurre en los materiales lamelares mesoporosos llamados FSM, los cuales son preparados por intercalación del tensoactivo de amonio en kanemita, un tipo de silicato de sodio hidratado compuesto de una sola lámina. El tensoactivo se intercambia iónicamente en la estructura lamelar y las capas de silicato tienden a plegarse alrededor de éste, condensando en una estructura hexagonal. (Figura 1.10)<sup>(59)</sup> El producto final se calcina para obtener un producto similar para el MCM-41.



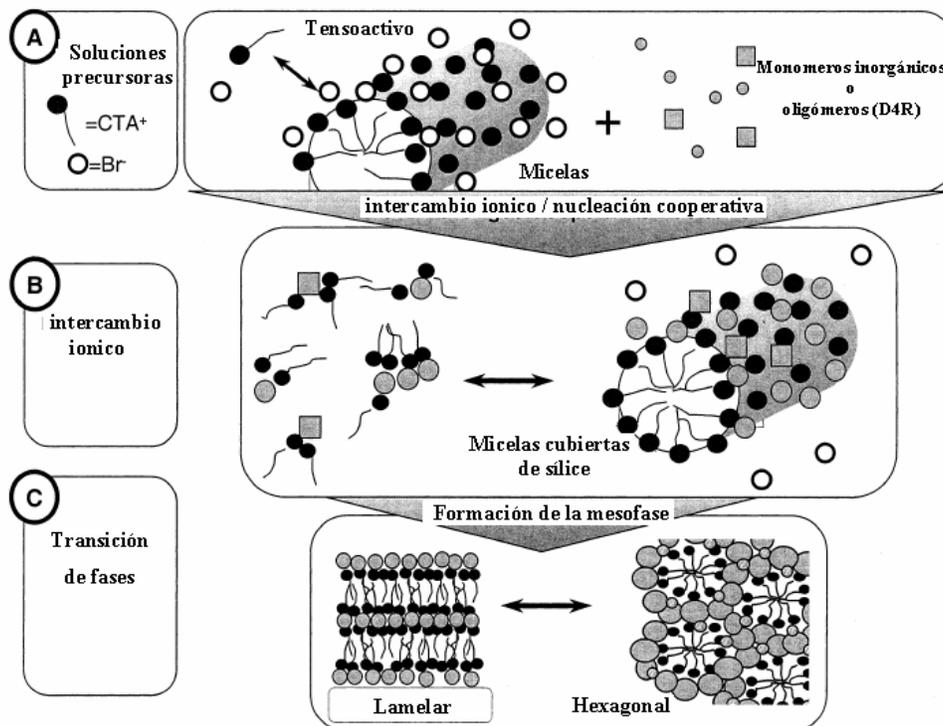
**FIGURA 1.10.** Plegado de láminas dobladas alrededor de las moléculas orgánicas intercaladas  
a) intercambio iónico b) calcinación.

### 1.5.6 Cristales líquidos silicotrópicos

Bajo ciertas condiciones que favorezcan la condensación de especies silicato, tales como la temperatura y valores de  $pH \approx 14$  es posible obtener un verdadero autoensamblado cooperativo de silicatos y tensoactivo. Firouzi y colaboradores<sup>(60)</sup> mostraron por espectroscopia RMN de  $^1H$  y  $^{29}Si$  y por dispersión de neutrones, que una solución micelar de CTAB se transforma a una fase hexagonal en presencia de aniones silicato; esto es consistente con el efecto de un electrolito en las transiciones de la fase micelar.<sup>(61)</sup> El intercambio iónico de los aniones de silicato con los contraiones halogenuro del tensoactivo, forma una fase de “cristal líquido silicotrópico” (CLS) que involucra micelas cilíndricas con el ion silicato incrustado en ellas (Figura 1.11)<sup>(35)</sup>.

La fase CLS tiene un comportamiento muy similar a los sistemas **litrópicos** típicos, excepto que las concentraciones del tensoactivo son mucho más bajas y los contraiones de silicato son reactivos. El calentamiento de la fase CLS causa que los silicatos se condensen irreversiblemente

en MCM-41. Firouzi y colaboradores<sup>(62)</sup> demostraron también que a pH básicos, el balance de carga (interacción electrostática) favorece el enlace del amonio localizado en la cabeza del tensoactivo con aniones de silicato cargados. La interacción es tan fuerte que una solución de tensoactivo puede forzar a una solución de silicato que contenga oligómeros de silicio a reequilibrarse y formar oligómeros de sílice.



**FIGURA 1.11.** *Formación de fase de Cristales líquidos silicotrópicos.*

### 1.5.7 Racimos o agregados de rodillos de silicatos

Las teorías anteriores consideran que la formación de MCM-41 se realiza en una solución acuosa homogénea. Sin embargo se ha demostrado recientemente que los materiales de MCM-41 pueden formarse en un medio heterogéneo. Rogev<sup>(63)</sup> reportó sobre las estructuras intermedias del MCM-41 en forma de agregados de rodillos micelares “cubiertos” por una capa de silicato, los cuales fueron observados por microscopía electrónica de transmisión (MET) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Los aglomerados de micelas alargadas se forman antes de la precipitación y conforme la reacción avanza las especies de silicato se difunden y se depositan sobre las superficies individuales de la micela; los aglomerados de las micelas alargadas llegan a cubrirse

por los iones silicato; así, los aglomerados micelares sirven como sitios de nucleación para la formación de MCM-41.

### 1.5.8 Mecanismo de templado de cristal líquido generalizado. Interacciones electrostáticas

Huo y colaboradores propusieron un mecanismo generalizado para la formación, basado en el tipo específico de interacciones electrostáticas entre un precursor inorgánico dado I y un grupo cabeza del tensoactivo S. <sup>(15,27)</sup>

En referencia a la ruta (2) en el mecanismo original LCT (Figura 1.6), entran en juego especies de silicato aniónico y tensoactivos de amonio cuaternario catiónico; ésta puede ser designada como un camino  $S^+I^-$ . Extendiendo esta información, los otros tipos de interacciones de cargas son  $ST^+$ ,  $S^+X^-I^+$  ( $X^-$  es un contraion) y  $S^-M^+I^-$  ( $M^+$  es un catión metálico). Este sistema de clasificación es muy útil sobre todo cuando se consideran otros tipos de interacciones inorgánico-orgánicas mostradas en la Figura 1.12 <sup>(35)</sup>.

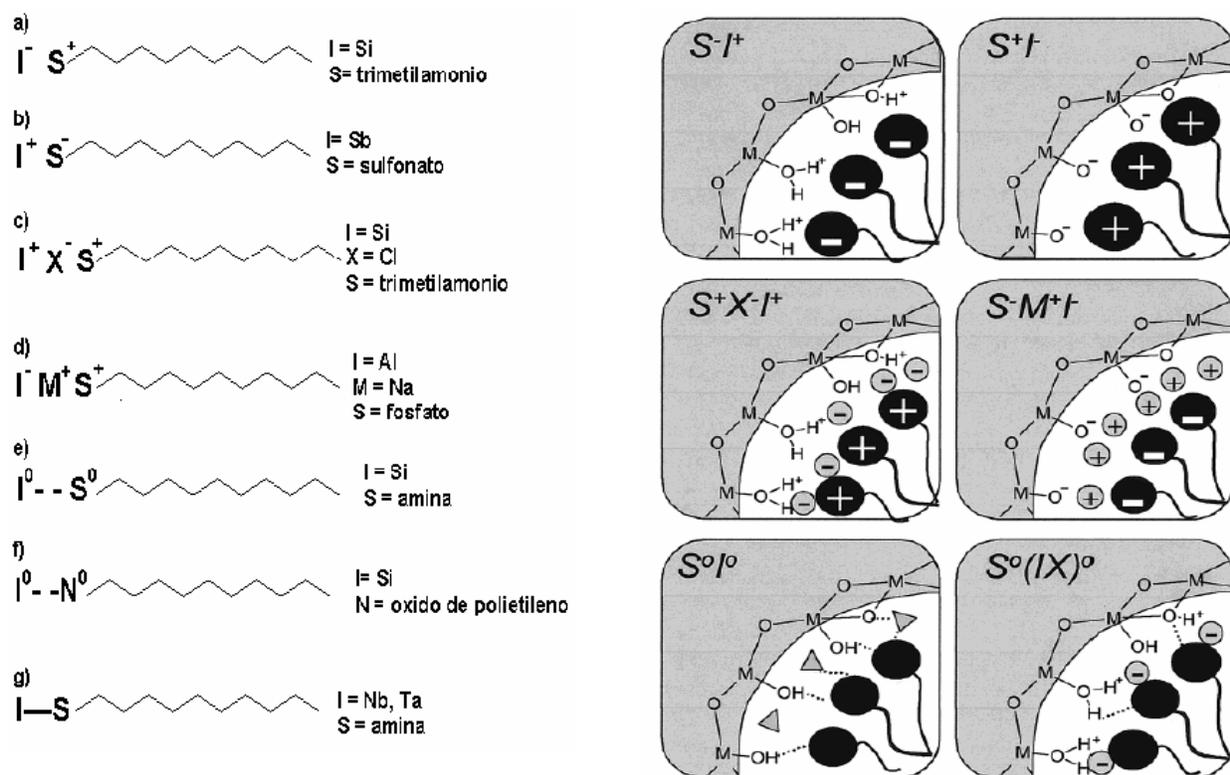


Figura 1.12. Representación esquemática de varios tipos de interacciones electrostáticas entre el compuesto inorgánico y el grupo cabeza del tensoactivo. S representa del tensoactivo, I precursor inorgánico, M y X representan el contraion correspondiente.

Para las estructuras a base de silicato, Huo demostró que es posible seguir un camino  $S^+X^-I^+$ , trabajando abajo del punto isoelectrico de la sílice ( $pH \approx 2$ ) y bajo ciertas condiciones ácidas, las especies de silicato son catiónicas ( $I^+$ ). Los mismos tensoactivos del amonio  $S^+$  pueden ser la base del agente de ahormado, pero el contraion halogenuro  $X^-$  se involucra en esta ruta y sirve como amortiguador en la repulsión entre  $I^+$  y  $S^+$ , por medio de fuerzas débiles de enlace de hidrógeno.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, fuentes de sílice o del tipo de tensoactivo, se pueden generar otras interacciones. Ejemplos de materiales inorgánicos mesoestructurados, sintetizados de acuerdo a las interacciones discutidas anteriormente son descritos en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1. Ejemplos de mesoestructuras con diferentes interacciones.**

Medio de reacción	tensoactivo	Tipo de interacción	mesofase
pH > 7	Sales de aminio	$S^+I^-$	KIT-1, MCM-41, 48, 50 y FSM-16
pH < 7	Sales de aminio	$S^+X^-I^+$	SBA-1, 2, 3
	Copolimeros tribloque	$(S^0H^+)X^-I^+$	SBA-15, 16
	Oxidos de etilileno		SBA-11, 12, 14
pH > 7	Sales de aminas	$S^0I^0$	HMS
pH = 7	Oxidos de etileno no iónico	$N^0I^0$	MSU-n

Desde el descubrimiento de los materiales mesoporosos, son pocos los grupos de investigadores que han hecho contribuciones para aclarar el mecanismo de formación de éstos<sup>(64)</sup>; Esto es cierto, específicamente en los casos en que se han utilizado técnicas de sondas, sea paramagnéticas<sup>(65-70)</sup>, o fluorescentes<sup>(71-73)</sup>.

El mecanismo de formación de los materiales mesoporosos es complicado, ya que durante la síntesis se generan interacciones específicas entre las fases orgánica e inorgánica. Durante la formación del material el continuo movimiento de las micelas varía debido a los cambios ocurridos en el ensamblaje y a las interacciones de aquellas con los oligómeros de la fuente de

sílice. Se ha demostrado que la utilización de sondas paramagnéticas de espín tipo nitrosilo en RPE, es una técnica muy eficaz para dar información útil en el seguimiento de detalles sutiles del mecanismo de formación de estos materiales<sup>(20,65- 68)</sup>.

En los trabajos publicados en la literatura para el estudio de estos mecanismos, utilizando sondas paramagnéticas, se han empleado principalmente dos métodos de síntesis de MCM-41:

1.- Una síntesis controlada por la hidrólisis de los reactivos, cuando el precursor de sílice es TEOS<sup>(66- 68)</sup>.

2.- Una síntesis controlada por la organización del material, cuando se emplea silicato de sodio como fuente de sílice<sup>(67, 69)</sup>.

En el primer método, la RPE<sup>(66)</sup> detecta dos etapas sucesivas: inicialmente, una interacción fuerte entre las micelas y los oligómeros iniciales de sílice, al principio poco numerosos, que se están formando sobre las cabezas positivas de las micelas, mientras que la DRX muestra que la fase que se forma por esta interacción rápida ( $t < 5$  min), es la hexagonal, en la cual los iones bromuro son remplazados por esos oligómeros; finalmente, hay otra etapa, lenta, en la cual oligómeros adicionales, ya más abundantes, polimerizan alrededor de la micela, aumentándose así el espesor de la interfase<sup>(74)</sup>.

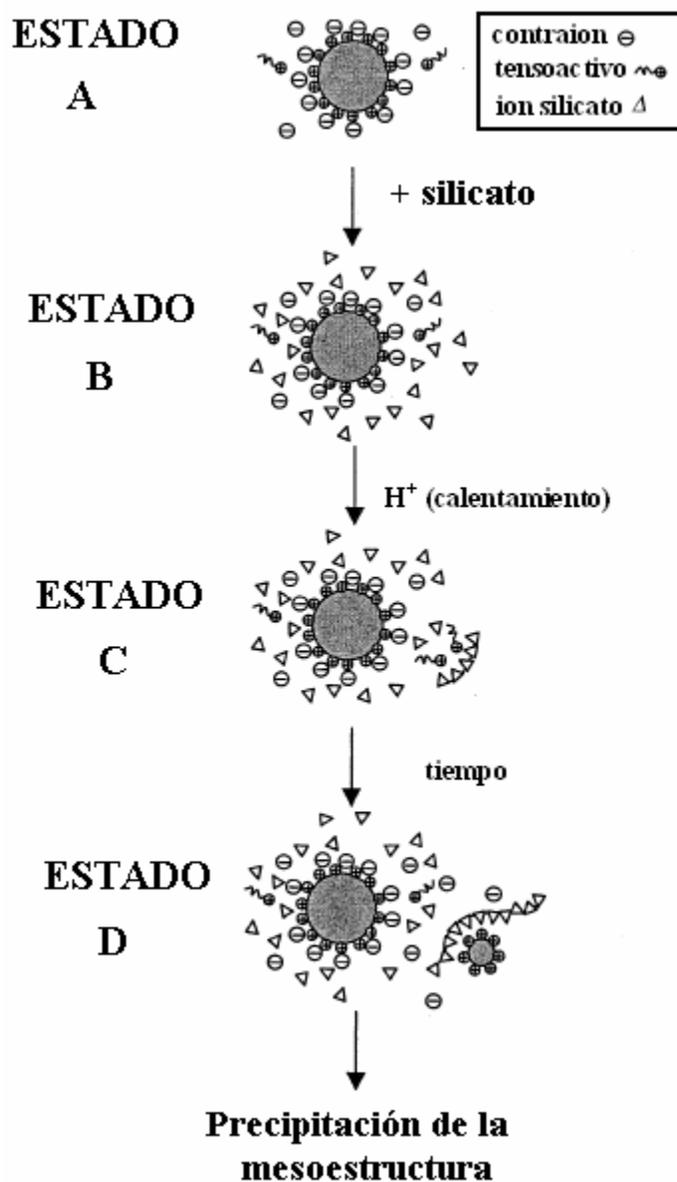
En el segundo método, con silicato de sodio como fuente de sílice, debido a que la condensación del silicato es muy rápida, se forma un precipitado de sílice alrededor de las micelas, generándose un precursor metaestable, amorfo o lamelar, dependiendo de la concentración de tensoactivo utilizada. Para que este sólido se reorganice, dando el producto final, se requiere de una energía de activación (temperatura alta). En los primeros minutos de formación, la sonda interacciona débilmente con la sílice, sin embargo al correr el tiempo la interacción con la superficie es más fuerte debido a la formación de la fase hexagonal. El tiempo de aparición del sólido que interacciona con la micela, además de la baja movilidad de esta última, corresponde a la transición del material amorfo a la fase hexagonal ya bien organizada<sup>(66, 67)</sup>.

Una elección apropiada de la sonda de espín es muy importante en la investigación por RPE. Generalmente se escogen moléculas sonda tensoactivas con un grupo nitrosilo paramagnético,

localizado en la fase o interfase de interés; además, estas sondas deben de ser lo más parecidas que sea posible, a la fase que se desea investigar. Las sondas más utilizadas son CAT-16, 12DXSA, 5DXSA.

Para la sonda CAT-16 el grupo nitrosilo se encuentra cerca de la cabeza polar, en donde se llevan a cabo interacciones entre las micelas del tensoactivo y el precursor de sílice, dando información directa de este sitio, mientras que en 12-DXSA el grupo nitrosilo se encuentra más alejado de la cabeza polar y por consiguiente da información del interior hidrófobo de la micela cabe mencionar que, aunque el CAT-16 es sensible a los cambios en la microviscosidad, durante la reacción se ha demostrado que éste no detecta el orden orientacional.

Por técnicas de fluorescencia Zana y col.<sup>(72,73)</sup> investigaron el mecanismo de formación del MCM-41, utilizando moléculas sonda fluorescentes tales como pireno o difenilpropano. Este estudio proporciona información de los cambios en las propiedades de las micela, los cuales son inducidos por las especies inorgánicas bajo las condiciones usuales de síntesis del MCM-41. Las medidas de fluorescencia se realizaron en medio altamente básico (pH=13.6) y (pH=11.6) antes y después, respectivamente, de la polimerización de la sílice. Los resultados mostraron que el intercambio del contraion en la superficie micelar es bajo, y por consiguiente este proceso no es determinante en la etapa de formación de la mesofase. La etapa predominante en la formación de la sílice mesoestructurada es la generación de oligómeros de sílice. El mecanismo de formación propuesto a partir de los resultados de fluorescencia se ilustra en la [Figura 1.13](#)<sup>(73)</sup>. En el estado inicial A se tiene la solución acuosa, formada por micelas esféricas, un 80% de cuyas cabezas positivas está en contacto cercano con contraiones bromuro. Al agregar las especies de silicato a un pH elevado (13.6), una fracción pequeña o nula de contraiones bromuro es substituída por aniones silicato, como se ve en el estado B. A continuación, el pH desciende a 11.6 y el sistema puede ser calentado, lo que causa que los iones silicato cargados negativamente comiencen su polimerización, ligándose inmediatamente con algunos iones libres, de tensoactivo (estado C). Un tiempo después de haber descendido el pH, los oligómeros de sílice, que han continuado creciendo, se ligan con iones adicionales del tensoactivo, que ya se encuentran actuando concertadamente como micelas embrionarias, (estado D). De aquí en adelante, las micelas, que acaban finalmente por desaparecer, actúan simplemente como fuentes de suministro de iones de tensoactivo, los que se ligan a los polímeros de sílice en crecimiento.



*Figura 1.13. Mecanismo de formación de sílice.*

### 1.5.9. Estabilidad de los materiales mesoporosos

Para usos prácticos, los materiales mesoporosos deben mostrar buena estabilidad térmica e hidrotérmica. Sin embargo, como el tensoactivo se debe eliminar, (por calcinación o extracción), ésto generalmente produce una contracción de la red inorgánica y una fragilización que puede deteriorar seriamente la estructura, e inclusive destruirla. Cuando la síntesis de sílice mesoporosa

se realiza en condiciones básicas utilizando tensoactivos catiónicos, generalmente se obtienen paredes delgadas y frágiles.

Debido a estas limitaciones se han realizado varios esfuerzos para mejorar la estabilidad de los materiales ya sea modificando el procedimiento de síntesis o etapas posteriores<sup>(48)</sup>. Durante la síntesis se pueden agregar sales inorgánicas u orgánicas<sup>(75-77)</sup> que puedan mejorar la estabilidad, por ejemplo NaCl, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na, NaF, EDTA, etc. También, los copolímeros tribloque (EO<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>EO<sub>x</sub>), conducen a poros más grandes, bien definidos y organizados, con paredes más gruesas, y, por lo tanto, con una mejor estabilidad térmica.

Cassiers y col.<sup>(78)</sup> realizaron estudios sistemáticos de la estabilidad hidrotérmica y térmica de materiales mesoporosos, incluyendo MCM-41, MCM-48, HMS, FSM-16 y SBA-15. Se confirmó que la estabilidad térmica aumenta con el espesor de pared y el precursor de sílice. Para MCM-41, cuando se utiliza vidrio líquido, se obtienen materiales con mayor estabilidad (850°C), que los sintetizados con TEOS, ya que estos últimos generalmente se colapsan a 750°C. Comparando mesoestructuras de fase hexagonal y espesor de pared similares, se ha observado la siguiente tendencia en estabilidad, indicándose entre paréntesis la fuente de sílice utilizada: KIT-1 (sílice coloidal) ≈ MCM-41 (silicato de sodio) > FSM16 (silicato lamelar) > MCM-41 (TEOS) > HMS (TEOS). Aunque el SBA-15 es también preparado con TEOS, tiene una mayor estabilidad térmica que los materiales MCM-41 y HMS debido al aumento en el espesor de pared del primero.

## 1.6. Química del procedimiento Sol-Gel

En esta tesis se utiliza el alcóxido de silicio para la preparación de las mesofases, por consiguiente es necesario e importante dar algunas características del llamado método sol-gel tradicional.

### 1.6.1. Principio del procedimiento Sol-Gel

El método sol-gel existe desde hace poco más de dos décadas, y ha atraído gran interés tanto desde el punto de vista fundamental, como tecnológico<sup>(79-85)</sup> y ha ganado gran notoriedad, en los últimos años, en el campo de materiales. Por medio de este proceso se pueden producir una gran variedad de redes inorgánicas de silicio o precursores monoméricos de alcóxidos metálicos. Este método es considerado como una técnica prometedora e importante al lado de los métodos tradicionales como las reacciones al estado sólido, las de fusión y deposición de una fase de vapor. Para la obtención de óxidos metálicos, se puede partir de precursores inorgánicos (sales inorgánicas) u orgánicos (alcóxidos metálicos)<sup>(86-90)</sup>. Este proceso tiene muchas aplicaciones específicas incluyendo entre ellas las ópticas, protección y películas porosas, capas ópticas, ventanas aislantes, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores de altas temperatura, fibras de reforzamiento, rellenos y catalizadores<sup>(91)</sup>.

El proceso sol-gel, como el nombre lo indica, involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una fase líquida coloidal (sol) y la gelación de ésta para un gel.<sup>(92)</sup> Los precursores de síntesis de estos coloides consisten de un metal o elemento metaloide rodeados por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos son los más populares porque reaccionan rápidamente con agua. Los más usados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y tetraetoxisilano (TEOS).

La gran importancia de la tecnología sol-gel se debe al hecho de que antes de la transición sol-gel, aún en fase fluída a baja temperatura, es posible, si se desea, agregar cualquier tipo de impureza, "dopar", con iones metálicos o con moléculas orgánicas tan complejas como pigmentos, macrociclos como porfirinas o ftalocianinas, proteínas, etc. obteniendo así una gama

inmensamente variada de propiedades finales en materiales también en forma muy diversa, tales como fibras, películas delgadas, monolitos de cualquier geométrica, etc.

La naturaleza del ión metálico influye mucho en las reacciones que se realizan en el proceso sol-gel. La hidrólisis del alcóxido de silicio es más fácil que la de los metales de transición debido a que estos últimos son más electropositivos.

### 1.6.2. Precursores orgánicos (alcóxidos metálicos)

Los alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$ , (precursores moleculares versátiles y ampliamente usados), son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) por medio de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden considerarse como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar con un metal, el protón del alcohol se sustituye por un átomo metálico; de esta manera se obtienen compuestos tales como  $NaOCH_3$ ,  $Al(OC_3H_7)_3$  entre otros. Además se conocen ejemplos para casi todos los elementos metálicos, incluyendo a los lantánidos. <sup>(93-95)</sup>

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores:

1. El carácter iónico del enlace M - O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
2. El efecto electrónico del radical alquilico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M - O, por medio de donación o eliminación de densidad electrónica.
3. La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

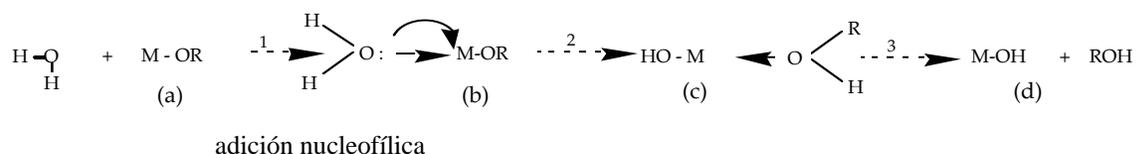
### 1.6.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos,

Los alcóxidos metálicos son muy reactivos con el agua y conducen a la formación de hidróxidos o de óxidos hidratados. La reacción global para este proceso se puede representar como sigue:



El proceso sol - gel, en este tipo de reacciones se puede dividir en dos etapas principales, etapa de preparación del gel y etapa de postgelación.

**La preparación de gel:** consiste de reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren de manera simultánea originando la formación de un gel de óxido. La hidrólisis del alcóxido se efectúa agregando agua o una solución agua-alcohol sobre el alcóxido, generándose un grupo hidroxilo, M-OH. Se ha propuesto un mecanismo de tres pasos. <sup>(96, 97)</sup>



El primer paso se lleva a cabo por la adición nucleofílica de una molécula de agua al ion metálico, M, el cual presenta una carga parcial positiva. Este paso conduce a un estado de transición (b), en el cual el número de coordinación N del metal se incrementa en una unidad. El segundo paso involucra la transferencia de un protón en (b) que conduce al intermediario (c). Un protón de la molécula de agua entrante se transfiere al oxígeno con carga parcial negativa de un grupo OR adyacente. Por último se lleva a cabo la salida del mejor grupo saliente, que es la especie con la carga parcial más positiva dentro del estado de transición (c). Para el proceso global se sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica SN<sub>2</sub>.

Factores que favorecen el equilibrio:

\* Cuando el carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico son elevados:  $\delta(\text{O}) \ll 0$  y  $\delta(\text{M}) \gg 0$ .

\* Si el carácter nucleofílico de la molécula saliente es elevado es decir :  $\delta(\text{ROH}) \gg 0$ .

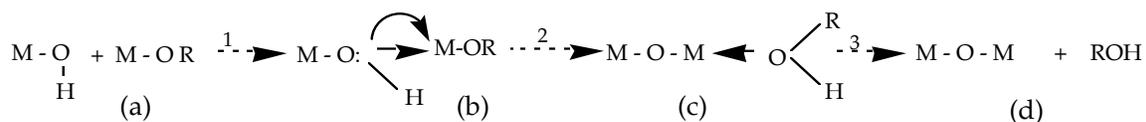
La velocidad de la sustitución nucleofílica depende de :

\*La insaturación coordinativa del átomo metálico en el alcóxido, dada por la diferencia entre el número de coordinación máximo N del átomo metálico, en el óxido, y su estado de oxidación z. Al aumentar el valor de (N-z), disminuye la energía de activación asociada con la adición nucleofílica del primer paso.

\* La habilidad del protón para ser transferido dentro del intermediario (b). Entre más ácido sea el protón, más baja será la energía de activación asociada con esta transferencia.

\* La condensación es también un proceso complejo y puede comenzar desde un principio tomando en cuenta las condiciones experimentales: alcoxlación, oxolación y olación.

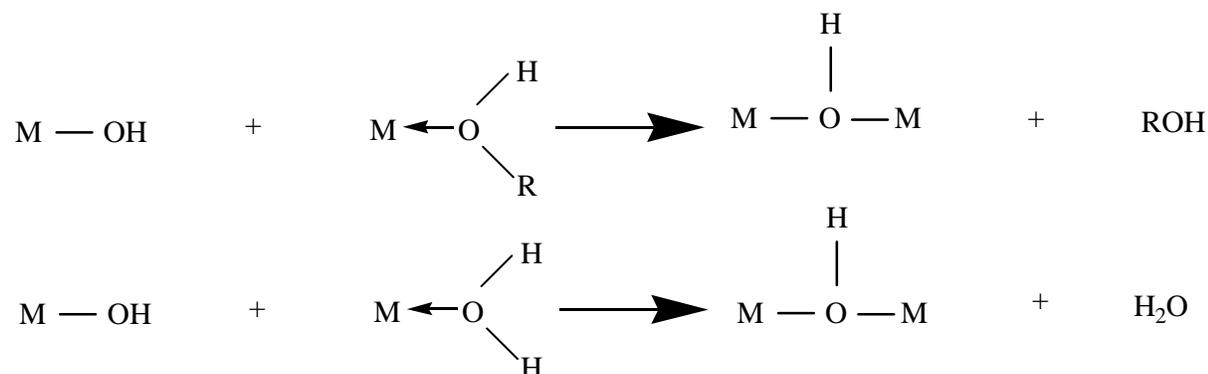
\* La alcoxlación es una reacción en la cual un grupo oxo puente se forma debido a la eliminación de una molécula de alcohol. Básicamente, el mecanismo es el mismo que el de hidrólisis, pero el grupo entrante H es reemplazado por el grupo M.



Por consiguiente podemos decir que la termodinámica y la cinética de esta reacción están regidas por los mismos parámetros que los de la hidrólisis.

Por otro lado la oxolación sigue el mismo mecanismo que la alcoxlación, pero el grupo R de la especie saliente es un protón, y por lo tanto el grupo saliente es una molécula de agua.

La olación puede tener lugar cuando la coordinación completa del átomo metálico no está satisfecha en el alcóxido ( $N-z \neq 0$ ). Los grupos puente hidroxilo pueden ser formados por la eliminación de una molécula de solvente, que puede ser  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{ROH}$ , dependiendo de la concentración de agua en el medio reaccionante:



La termodinámica de esta sustitución nucleofílica está regida por la distribución de carga. La reacción se ve favorecida fuertemente cuando el carácter nucleofílico del grupo entrante y la fuerza electrofílica del metal son elevados:  $\delta(\text{O}) \ll 0$  y  $\delta(\text{M}) \gg 0$ . Además, como no está

implicada la transferencia protónica dentro del estado de transición y como la coordinación del metal no está saturada, generalmente las velocidades de reacción son elevadas.

#### 1.6.4. Naturaleza del átomo metálico.

Los metales de transición son más electropositivos que el silicio, por consiguiente la hidrólisis de sus alcóxidos es mucho más fácil y su reacción con el agua es muy exotérmica. La tendencia de los valores de la carga parcial sobre el átomo M de algunos alcóxidos metálicos son:  $Zr(OEt)_4(0.65) > Ti(OEt)_4(0.63) > Nb(OEt)_4(0.53) > Ta(OEt)_4(0.49) > VO(OEt)_4(0.46) > W(OEt)_4(0.43) > Si(OEt)_4(0.32)$ .

Estos valores nos dan una idea clara de porque los alcóxidos de los metales de transición son tan inestables respecto a la reacción de hidrólisis. Los alcóxidos de estos metales se deben manejar en un ambiente libre de humedad y en algunos casos es necesario utilizar agentes acomplejantes que disminuyan la reactividad del alcóxido.<sup>(98)</sup> Otro factor importante respecto a la alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición en reacciones de hidrólisis, es el incremento en la coordinación del metal, como por ejemplo en los alcóxidos de silicio la coordinación máxima, que es de 4, ya está satisfecha.

Especies hidrolizadas  $M(OR)_3(OH)$  pueden tener dos tipos de condensación alcoxolación y olación:

##### Alcoxolación



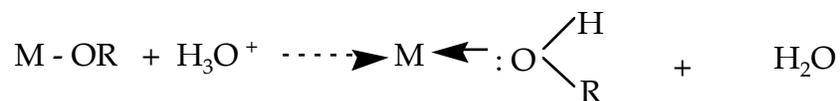
##### Olación



#### 1.6.5. Papel del catalizador en alcóxidos.

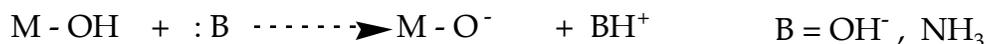
Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el valor del pH del agua empleada en la hidrólisis. Se usan ácidos como HCl, HNO<sub>3</sub>, o bases como NH<sub>4</sub>OH, NaOH.

**Catálisis ácida.** Los grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



En estas condiciones la transferencia del protón y la partida del grupo saliente ya no son pasos controlantes de la velocidad. Por tanto, todos los grupos OR pueden ser hidrolizados, mientras que hayan sido agregada suficiente cantidad de agua como reactivo. Con esta aseveración podemos entonces decir que la velocidad de la hidrólisis se incrementa con el uso de un catalizador ácido. Esto parece ser general para todos los alcóxidos.<sup>(99)</sup> En presencia de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la condensación se efectúa entre estas especies hidrolizadas rápidamente formadas  $\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{2x}$

**Catálisis Básica.** Cuando se utiliza como catalizador una base como  $\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{NaOH}$ , la condensación se realiza por medio de la formación de especies altamente nucleofílicas tales como  $\text{M-O}^-$ .



Este reactivo precursor de condensación ataca al átomo M. De esta manera, se forman polímeros fuertemente ramificados. La condensación y la hidrólisis en medio básico se efectúa a la mitad de las cadenas, originando polímeros compactos y altamente ramificados<sup>(100)</sup>.

### 1.7. Generalidades sobre la química de tensoactivos

La síntesis de sílices mesoporosas, que constituye uno de los objetivos principales de esta tesis, pone en juego de manera simultánea la fisicoquímica de los tensoactivos y la química sol-gel. En consecuencia, es necesario recordar el comportamiento en solución de los tensoactivos.



grasos, el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, etc. La producción de los tensoactivos aniónicos representa alrededor del 55% de los tensoactivos producidos anualmente en el mundo. p. ej.: ácidos grasos  $\text{RCO}_2^-\text{Na}^+$ .

### **Moléculas catiónicas**

Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos tensoactivos son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. p. ej.: amonios cuaternarios  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$

### **Moléculas no iónicas**

En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una proporción alta de estos tensoactivos pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso. p. ej.: polioxietileno sobre segmento hidrófobo  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_x$

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un tensoactivo llamado anfótero, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto.

Desde hace unos veinte años surgieron los tensoactivos poliméricos; estos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos. Muchos de estos tensoactivos son indispensables en procesos donde están involucrados macromoléculas naturales como en la deshidratación de petróleo.

Los tensoactivos más citados en la literatura para la síntesis de sílices mesoporosas son especies catiónicas  $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3, \text{X}^-$  constituidas por una cabeza polar de tipo amonio cuaternario substituida por tres grupos metilo y una cadena alifática larga.

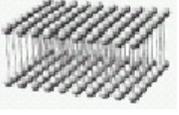
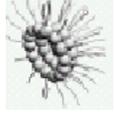
La cabeza (amonio) es iónica, por lo tanto hidrofílica, mientras que la cola (cadena de carbonos) es hidrofóbica.

### 1.7.3. Propiedades de los tensoactivos en solución acuosa

Los tensoactivos poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción, y también son capaces de asociarse para formar agregados llamados micelas.<sup>(101,104)</sup> Todas las propiedades de las soluciones de tensoactivos provienen de estas dos propiedades fundamentales.

La propiedad que tienen los tensoactivos a auto-organizarse en solución acuosa<sup>(105)</sup> se debe a que las primeras moléculas de tensoactivo, presentes en una solución, tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de tensoactivo en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a organizarse. Cuando la concentración de tensoactivo aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (cmc), el tensoactivo produce estructuras poliméricas de ensamblado llamadas micelas.

A partir de consideraciones termodinámicas electrostáticas y de empaquetamiento, el requerimiento teórico<sup>(105)</sup> para la formación de microestructuras de los tensoactivos en agua o aceite, está dado por el parámetro  $g$  de empaquetamiento efectivo. El parámetro de empaquetamiento es calculado por la ecuación  $g = v/alc$ , donde  $v$  es el volumen total de la cadena hidrocarbonada,  $a$  es el área efectiva ocupada por la cabeza del tensoactivo y  $l_c$  es la longitud de la cola del mismo. En la [Figura 1.15](#)<sup>(105)</sup> se ilustran las morfologías de los agregados formados por tensoactivos en solución acuosa. El modelo de empaquetamiento descrito arriba puede extenderse a las mesofases sílice-tensoactivo<sup>(106,107)</sup>, adicionando un componente inorgánico, para predecir la mesoestructura final, incluyendo la fase hexagonal en 3-D (P63mmc). Tabla 1.2<sup>(108)</sup>.

Forma de la molécula de tensoactivo	Parámetro de empaquetamiento	Morfología del agregado
	$< 1/3$	Micelas esféricas 
	$1/3$ a $1/2$	Micelas cilíndricas 
	$1/2 - 1$	Bicapas o vesículas 
	$> 1$	micelas invertidas 

**Figura 1.15. Relación entre la forma de monomeros de tensoactivo y la morfología de agregados.**

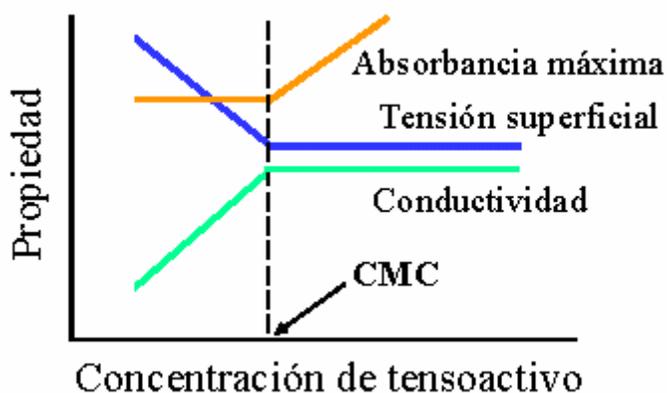
**Tabla 1.2. Parámetro de empaquetamiento  $g$  y estructuras de mesofase esperadas.**

$g$	Estructura esperada	Grupo espacial	nombre
$< 1/3$	Hexagonal	$P6_3/mmc$	SBA-2
$1/3$	Cúbica	$Pm3n$	SBA-1
$1/2$	Hexagonal	$P6m$	MCM-41, FSM-16, SBA-3
$1/2 - 1/3$	Cúbica	$Ia\bar{3}d$	MCM-48
$1$	Lamelar	$P2$	MCM-50

Las micelas se definen como agregados coloidales estables<sup>(109)</sup>, cooperativos topológicamente ordenados y rodeados de moléculas de tensoactivo en equilibrio. El ordenamiento topológico de la micela en agua consiste en que las cabezas polares están colocadas hacia el exterior de la micela en medio acuoso mientras que las cadenas hidrocarbonadas se encuentran hacia el interior formando el núcleo de la micela. La región de existencia de micelas esféricas está limitada a concentraciones mayores que la cmc. A esta concentración, las moléculas de tensoactivo se

autoasocian para formar micelas; al adicionarse más tensoactivo, todas las moléculas se agregan para formar más micelas.

La cmc es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas de repulsión entre partes polares que se oponen a esta. Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. La cmc se determina por la intersección de dos curvas extrapoladas, una de las cuales representa una determinada propiedad física de la solución en el intervalo de concentraciones inferiores a la cmc [Figura 1.16](#).



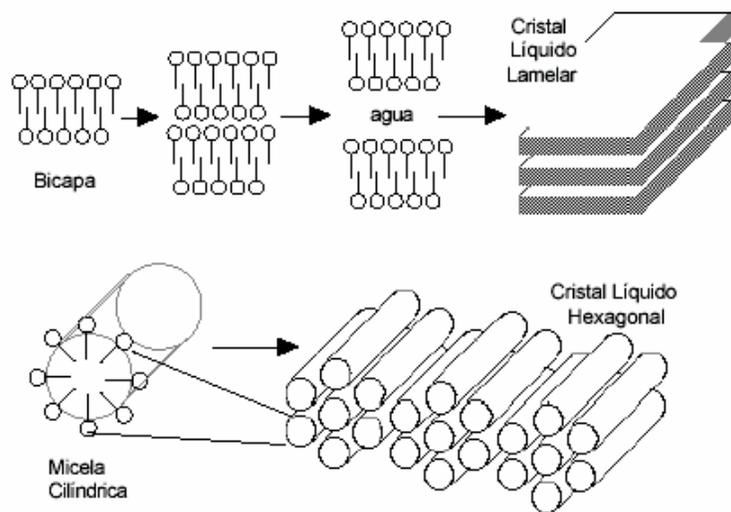
*Figura 1.16. Propiedades para la medición de la cmc basado en algunos parámetros de la solución.*

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancia apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de la micela. En algunos casos pueden producirse soluciones micelares que contienen más aceite que agua; tales sistemas de alta solubilización se llaman microemulsiones o cristales líquidos según su estado de fluidez.

Los cristales líquidos son asociaciones no estequiométricas de moléculas que presentan a la vez características de sólido y de líquido. El cristal líquido lamelar de la [Figura 1.17](#), tiene como elemento base una bicapa de moléculas de tensoactivo con las partes hidrófobas por dentro y las partes hidrofílicas por fuera. En tal bicapa, el arreglo entre las partes polares, corresponde a fuerzas atractivas y repulsivas de tipo Keesom o Debye, que se deben a las interacciones entre

dipolos. Estas fuerzas son muy direccionales, es decir que actúan cuando las moléculas están orientadas en forma bien particular, como en los cristales de sales inorgánicas. Estas son las fuerzas que garantizan el estado “cristalino” en un cristal líquido.

Al contrario, las “colas” de los tensoactivos, que se parecen a moléculas de hidrocarburos, están enlazadas mediante fuerzas de Londón, que son mucho menos direccionales, sobre todo, mucho más débiles. En el interior de la bicapa, es decir, entre las colas existe un estado líquido en el cual el desorden prevalece, con un cierto grado de libertad entre las moléculas. Se puede por tanto decir que en un cristal líquido lamelar, hay una alternancia de capas sólidas y de capas líquidas.



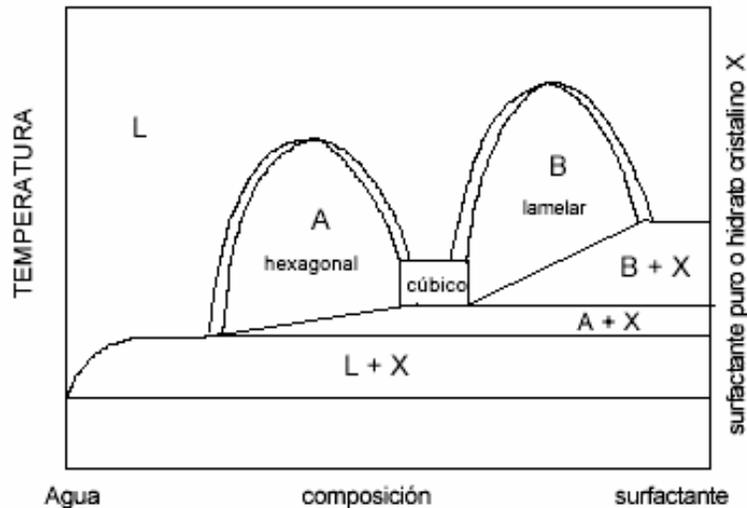
**Figura 1.17. Representación esquemática de dos tipos de cristal líquido.**

La adición de agua a la estructura lamelar aumenta el área superficial y el empaquetamiento lamelar se inestabiliza dando lugar a un arreglo hexagonal cilíndrico. La fase hexagonal consiste de micelas de forma cilíndrica de longitud infinita empaquetadas en un arreglo hexagonal, alineadas unas a otras en forma paralela y separadas por regiones continuas de agua. Normalmente, las cabezas hidrofílicas de las moléculas están en el exterior y las colas se comprimen al interior; este empaquetamiento cilíndrico es cristalino en dos dimensiones.

En la [Figura 1.18](#) se muestra un diagrama de fase típico entre un tensoactivo (derecha) y agua (izquierda). Por arriba del punto de congelación de agua se tienen varias regiones indicadas como L (líquido), X (cristal, o sea tensoactivo puro o eventualmente un hidrato estequiométrico), A y B (zonas de cristal líquido) hexagonal y lamelar respectivamente.

La zona L+X corresponde al equilibrio entre el tensoactivo puro y una solución líquida saturada de este tensoactivo (la curva de solubilidad). Se nota que la solubilidad crece muy rápidamente en

la zona izquierda. Eso corresponde a la llamada línea de Kraft, ya que se están formando micelas y por tanto la solución disuelve mucho más tensoactivo que si fuera por equilibrio del tipo producto de solubilidad. Encima de la línea de Kraft se encuentran las zonas que involucran cristales líquidos.



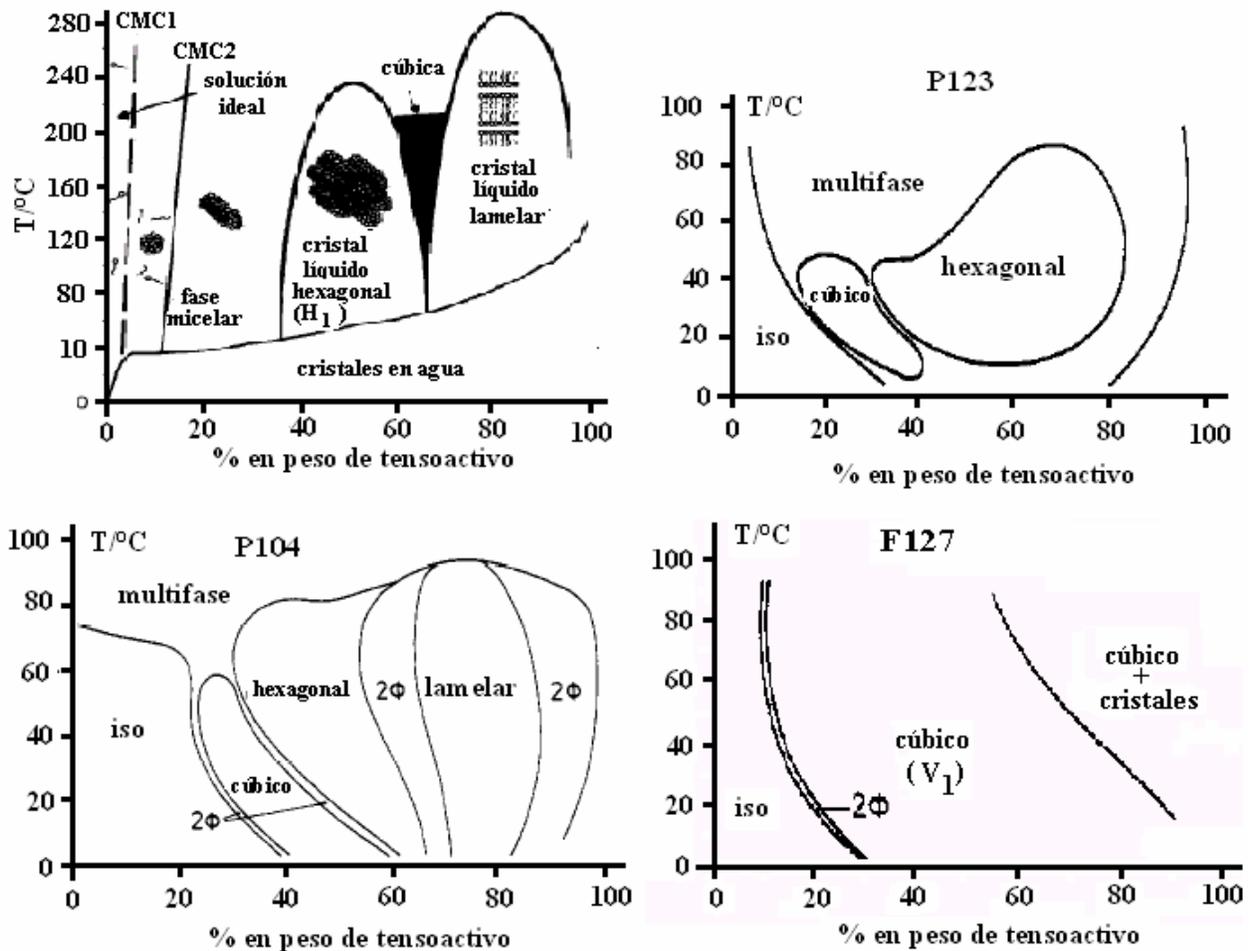
**Figura 1.18. Diagrama de fase típico entre el agua y un tensoactivo.**

El lado de la derecha (B) corresponde a una estructura lamelar de tipo bicapa con más o menos agua entre las capas polares. Se notará que tiene una extensión notable, típicamente de 80% de tensoactivo a 50%, en este caso que es un tensoactivo líquido en su estado puro.

El lado de la izquierda corresponde a cristales líquidos que contienen mucho más agua, típicamente entre 75 y 50%. Tienen estructura de cilindros agrupados en forma hexagonal, y aunque sean todavía cristales líquidos su estructura es mucho menos resistente.

Entre los dos lados existe a menudo una zona líquida que se extiende a baja temperatura, y por tanto una zona en que es difícil producir una organización estable. Esta zona puede verse como una mezcla de las dos estructuras anteriores, lo que resulta en desorden. Al “fondo” de esta zona se encuentra a veces una estructura de cristal líquido llamada cúbica en la cual existe un arreglo cúbico de micelas esféricas pero con cierto grado de libertad ya que las esferas rodean más fácilmente que los cilindros. De hecho este tipo de cristal es isótropo.

Para lograr una mejor comprensión de la formación de los materiales mesoporosos es necesario conocer el diagrama de fases de los sistemas tensoactivo-H<sub>2</sub>O. En la [Figura 1.19](#) se representan los diagramas de fase de los tensoactivos que utilizamos en esta tesis. <sup>(110,111)</sup>



*Figura 1.19. Diagrama de fases en medio acuoso para CTAB, P123, P104 y F127.*

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Técnicas de Caracterización

##### **Difracción de rayos X (DRX)**

En esta técnica, los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos x, originando patrones de difracción. A partir de estos patrones se puede predecir la composición de la fase cristalina y el tamaño de la partícula cristalina.

Los difractogramas de rayos X de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un monocromador de grafito,  $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$ , en la región de bajo ángulo (de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ ). La identificación de las fases se realizó comparando los resultados con la literatura.

##### **Microscopía Electrónica de Transmisión**

La Microscopía electrónica de transmisión (MET) de campo claro, se utilizó para estudiar la morfología de los materiales. La MET se llevó a cabo en un microscopio electrónico Zeiss EM-910, con una resolución de  $2.4 \text{ \AA}$  operado a 120 kV, y un microscopio JEOL 2010, con una resolución de  $1.9 \text{ \AA}$  operando a 200 kV.

La preparación de las muestras antes de ser observadas por MET consiste en molerlas en un mortero de ágata y posteriormente suspender el polvo en alcohol isopropílico. La suspensión se dispersa con ayuda de un equipo de ultrasonido y se agrega una gota de la suspensión sobre la rejilla de cobre de 300 mesh (previamente recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado). Finalmente se deja secar la rejilla con la gota en una lámpara de luz.

### **Sorción de Nitrógeno**

Las isotermas de sorción de nitrógeno (con sus respectivos ciclos de histéresis de adsorción) fueron determinadas para todas las muestras a 76 K mediante un aparato volumétrico automático ASAP-2000 de Micromeritics Corp; previamente las muestras fueron desgasificadas a 350°C durante 24 horas mediante un vacío superior a  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

### **Espectroscopia infrarroja con trasformada de fourier (FTIR)**

Esta técnica consiste en medir la respuesta de un material (sólido, líquido o gaseoso) cuando se hace incidir una radiación electromagnética ( $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ ), la cual al ser absorbida excita el estado basal del material a niveles vibracionales superiores.

Los FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000. Las muestra se prepararon en pastilla de bromuro de potasio (KBr).

### **Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Gravimétrico (ATG)**

ATD: Esta técnica mide la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la muestra de referencia en función de la temperatura. ATG: El análisis termogravimétrico mide la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura

El ATD y ATG se obtuvieron en un equipo Netzch Geratebau modelo SRA 409 EP.

### **UV-Vis**

Esta técnica permite en estudio de la absorción de 200 a 1000 nm. Los espectros de UV-vis se obtuvieron en un espectrómetro Cary V.

### **UV-Vis de Reflectancia difusa**

Esta técnica permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta visible (200 a 800 nm) en sólidos finamente pulverizados.

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrómetro Varian Cary III con esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO.

### **Resonancia paramagnética electrónica (RPE)**

Para los experimentos de RPE que se realizaron en este trabajo se empleó un equipo de RPE, Bruker D100 con un electroimán de 13 pulgadas y cavidad de 4 pulgadas y en un Varian E-4 en la banda X con un electroimán de 6 pulgadas y cavidad de 2 pulgadas.

### **Fluorescencia**

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer LB-50B y se trabajó con una longitud de onda de excitación de 336 nm. Todos los espectros en promedio se corrieron con 2 barridos.

## **2.2. Síntesis de sílices mesoporosas de tipo MCM-41**

En la síntesis de material MCM-41 se realizaron varias síntesis que nos permitieran obtener óptimos resultados, siendo los mejores materiales aquellos que se calientan a 40 °C por 3 días.

### **MCM-41 en medio básico**

#### **MCM41-1, MCM41-2**

0.12 moles de CTAB se agregan con agitación eficiente a 100 mol de H<sub>2</sub>O y se agrega 0.6 mol de NaOH. Una vez alcanzada la homogeneización, se agrega lentamente gota a gota 1 mol de TEOS. Se agita la mezcla durante 24 hr. a temperatura ambiente, se filtra, se lava 4 veces con agua desionizada y se seca en la estufa a 100 °C. En el caso MCM-41-2, antes de la adición de TEOS, se agrega además 0.33 mol de TMOH

### MCM41-3, MCM41-4

Modificando el método de preparación propuesto por Grün<sup>(112,113)</sup>, se realizaron las siguientes síntesis:

0.13 moles de CTAB se disuelven en 140 mol de H<sub>2</sub>O y se agregan 2.8 mol de NH<sub>4</sub>OH. Se agita por 10 min. Después de este tiempo se agrega lentamente gota a gota 1 mol de TEOS. La solución para obtener los materiales llamados MCM41-3, se agita por 24 hr. a temperatura ambiente mientras que para dar MCM41-4, se calienta a 40°C por 3 días sin agitación. Posteriormente, los materiales obtenidos, se filtran, se lavan 4 veces con agua desionizada y se seca en la estufa a 100 °C.

El proceso de eliminación de tensoactivo se realizó de diferentes maneras:

- 1.- Aumentando bruscamente la temperatura hasta 550°C y manteniéndose durante 6 hr.
  - 2.- Calcinación a 550°C bajo atmósfera de nitrógeno por 6 hr.
  - 3.- Utilizando la extracción por disolventes, (EtOH/HCl).
  - 4.- Alcanzar la temperatura de 550°C, en incrementos de 100°C (dejando en 2 hr en cada temperatura). Una vez alcanzado 550 se deja por 6 hr, (velocidad de calentamiento 1°/min)
- Los mejores resultados obtenidos fueron cuando se siguió el procedimiento de eliminación del tensoactivo descrito en 4. Debido a esta razón los materiales obtenidos por esta etapa son los que se estudian en la parte de discusión de resultados.

### 2.3. Síntesis de mesoporos tipo SBA-15.

Se realizaron varias síntesis, para obtener el SBA-15, modificando el método original. Los agentes de ahormado utilizados en las síntesis fueron el copolímero tribloque P104 (EO<sub>27</sub>PO<sub>61</sub>EO<sub>27</sub>) y P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>).

#### SBA15-1

Para la muestra de SBA-15-1, se disuelven 0.16 g (1X10<sup>-4</sup> moles) de P104 en 45 ml (2.53 moles) de H<sub>2</sub>O y 7.9 ml (0.096 moles) de HCL 38%. (pH=1). Se agregan gota a gota, 3.7 ml (0.016 moles) de TEOS a temperatura ambiente y con agitación. La mezcla se calienta a

90 °C por 24 hr. El sólido se filtra y se lava con agua destilada, se deja secar a 100°C y se calcina a 550°C por 6 hr (1°/min). La relación molar es 1TEOS:177H<sub>2</sub>O:6HCl:6.4X10<sup>-3</sup> P104.

### **SBA15-2, SBA15-3**

Para SBA15-2 el procedimiento de síntesis es como a continuación se describe: 1. 5 g (2.5X10<sup>-4</sup> moles) de P104 se disuelven en 48 ml de HCl 2M (pH=1) en un bote de polipropileno cerrado. Esta mezcla se calienta a 50 °C, y se agregan, gota a gota, 3.7 ml (0.016 mol) de TEOS con una fuerte agitación de aproximadamente 5 min; después se deja 24 hr a esta temperatura, sin agitar. Trascurrido este tiempo se calienta a 80 °C por 48 horas en condiciones estáticas. El sólido se filtra y se lava con agua destilada y después se deja en una mezcla de EtOH/H<sub>2</sub>O por 2 hrs. De nuevo se filtra, se lava, se seca a 100 °C y se calcina a 550 °C por 6hr (1°/min). Para SBA15-3 se sigue el mismo procedimiento excepto que en vez de P104 se utiliza P123 como agente de ahormado. La relación molar es 1TEOS:158H<sub>2</sub>O:6HCl:1.6X10<sup>-2</sup>Tensoactivo

### **SBA15-4**

La síntesis de SBA14-4 sigue el mismo procedimiento que el de las muestras de SBA15-2 y SBA15-3, pero el ácido clorhídrico se reemplazó con ácido orto-fosfórico que es un ácido más débil; esto es con la finalidad de realizar los estudios de RPE. La relación molar es 1TEOS:158H<sub>2</sub>O:2.4H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:1.6X10<sup>-2</sup>P104

## **2.4. Preparación de monolitos de materiales mesoporosos tipo SBA-16**

Se realizaron varias síntesis para obtener monolitos transparentes de sílice con la fase cúbica llamada SBA-16. Sólo se cambio la relación F127/TEOS. En la tabla 2.1 se dan las relaciones que se utilizaron para cada una de las síntesis: Todas con una relación molar 1TEOS/9H<sub>2</sub>O/0.006HCl/13.1EtOH/.

La solución inicial para cada una de ellas se realiza de la siguiente manera: se mezcla la cantidad necesaria de F127 en 2.6 ml de solución de HCl con una relación molar

$9\text{H}_2\text{O}/0.006\text{HCl}$  y se agregan 13.1 mol de EtOH. Las soluciones se agitan para disolver el tensioactivo. Posteriormente se agregan lentamente y gota a gota 1 mol de TEOS y se deja agitar 5 hr. Finalmente se deja que gelifique a temperatura ambiente, estado que se alcanza después de aproximadamente 2 a 3 semanas. Posteriormente se calcina a  $550^\circ\text{C}$  por 6 hr en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de  $1^\circ/\text{min}$

**Tabla 2.1 Relación molar F127/TEOS de las soluciones, que se utilizaron para la síntesis de materiales SBA-16**

	F127/TEOS
<b>SBA16-1</b>	0.0016
<b>SBA16-2</b>	0.0030
<b>SBA16-3</b>	0.0050
<b>SBA16-4</b>	0.0064
<b>SBA16-5</b>	0.0079

## 2.5. Adición de impurezas paramagnéticas( $\text{VO}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ) sobre $\text{SiO}_2$ mesoporoso

La adición de cationes se realizó con el SBA16-5 para obtener monolitos con alta calidad óptica. El dopado de la sílice mesoporosa se realiza de la siguiente manera: Se preparan soluciones acuosas con la cantidad necesaria de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) o sulfato de vanadilo ( $\text{VOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para que al término de la preparación de las muestras éstas queden con 5% de  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Estas soluciones se agregan por separado a las soluciones con 0.0079 mol de F127 que se disuelven en 2.6 ml de solución de HCl con una relación molar  $9\text{H}_2\text{O}/0.006\text{HCl}$  y 13.1 moles de EtOH. Se agita 15 minutos y posteriormente se agrega gota a gota 1mol de TEOS. La solución resultante se agita durante 5 hr, para homogeneizar al ion dopante con aquella. La gelificación se alcanza a temperatura ambiente al termino de aproximadamente 30 días

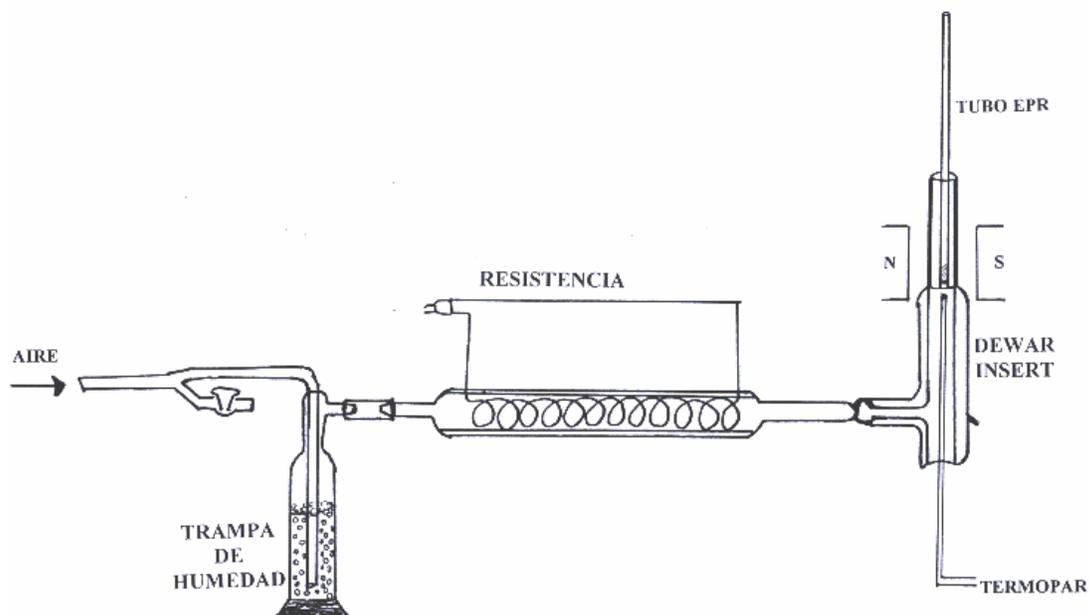
## 2.6. Adición de etiquetas paramagnéticas tipo nitrosilo

Con el objeto de estudiar la influencia que tienen la temperatura y el tiempo transcurrido desde la adición de la sonda paramagnética (etiqueta de espín), sobre la formación de las estructuras mesoporosas, se utilizó sistemáticamente la técnica de espectroscópica RPE la que permite indagar directamente por la utilización de una sonda paramagnética que responde a los cambios de viscosidad y polaridad del medio que la rodea y que se encuentra disuelta en el interior del sistema micelar durante el lapso de tiempo que antecede a la gelificación que conduce a la sílice mesoporosa final.

Para poder realizar mediciones de RPE a temperaturas situadas entre los 20°C y 200°C, fue necesario el diseño, construcción y calibración de un dispositivo experimental, [Figura 2.1.](#) para ser adaptado como un accesorio al los espectrómetros Bruker D100 y Varian III de resonancia paramagnética electrónica RPE. Este dispositivo consiste en una bomba de aire que lanza un flujo regulado de éste sobre una columna secadora de aire que contiene CaCl<sub>2</sub>, de donde pasa a un tubo de vidrio Pyrex dentro del cual se encuentra una resistencia eléctrica enrollada que es controlada por un autotransformador eléctrico, que permite impartir al aire la temperatura deseada. Otro tubo concéntrico al primero sirve como chaqueta de aislamiento térmico.

La salida del aire a la temperatura que se desea se dirige a un “Dewar insert” en el cual se coloca el tubo RPE que contiene a la muestra (sol que polimeriza + etiqueta de espín) cuyo comportamiento se desea estudiar. El fondo del tubo RPE queda situado en el centro de la cavidad de micro ondas del espectrómetro RPE, la cual a su vez está situada entre los polos del electroimán del espectrómetro.

La cantidad de la etiqueta que se utiliza se menciona en la sección de resultados y discusión, para mediciones in-situ la adición se realiza cuando se tiene la solución antes de que se lleve a cabo la gelificación.



*Figura 2.1 Dispositivo utilizado para estudios EPR a altas temperaturas.*

## 2.7. Adición de etiquetas fluorescentes (pireno)

A cada una de las soluciones precursoras para obtener los materiales de MCM-41 o SBA16-5 se les agrega la cantidad requerida de pireno.

## CAPÍTULO 3

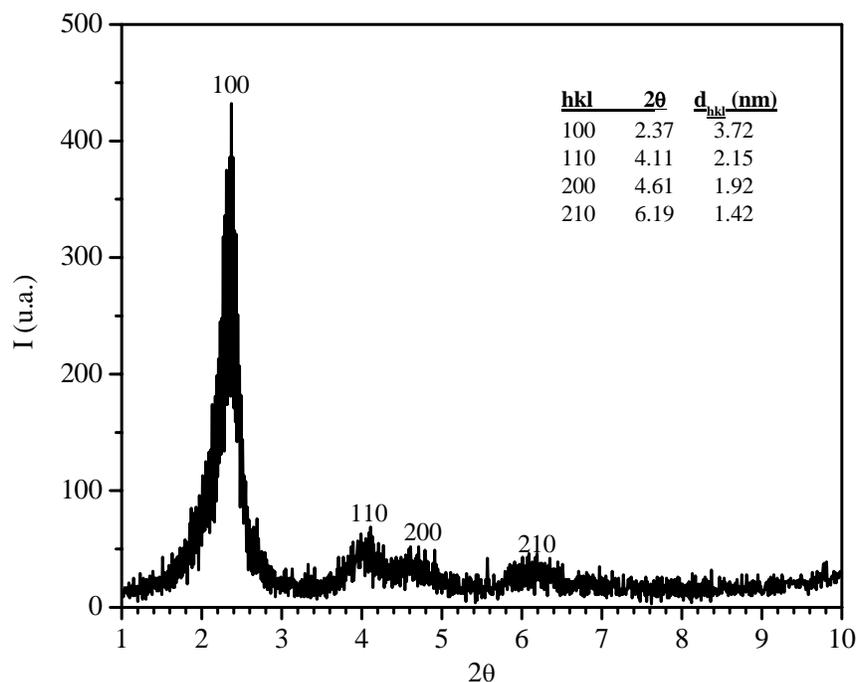
### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Mesoporos tipo MCM-41

##### 3.1.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X para los materiales tipo MCM-41, sin calcinar y calcinados, se presentan en las Figuras 3.1, a la 3.4. Estos materiales se sintetizaron con CTAB como agente de ahormado y se realizaron con diferentes condiciones de síntesis como se mencionó en la tabla 2.1 de la parte experimental.

Para todos los materiales sin calcinar, los difractogramas son típicos de una simetría hexagonal  $p6m$  bien definida. Para este tipo de estructura usualmente se puede observar cuatro o cinco picos de Bragg a lo largo del intervalo  $2\theta$  que son indexados como (100), (110), (200), (210) y (300). El índice de reflexión de mayor intensidad (100) se encuentra a menor ángulo, mientras que las demás reflexiones son a mayor ángulo y tienen menor intensidad.

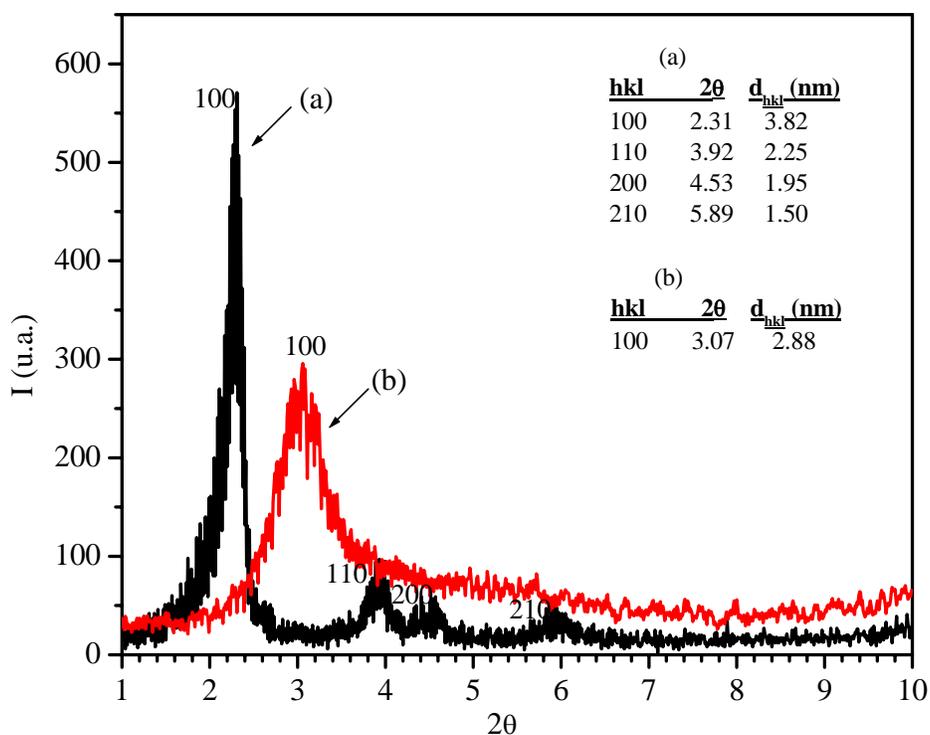


**Figura 3.1. Patrones de DRX para los materiales MCM-41-1 sin calcinar.**

Con base a los resultados de DRX, en la [Tabla 3.1](#) se presentan los valores del espaciamiento  $d_{100}$ , el valor del parámetro de red  $a_o$ , que es la distancia entre los centros de dos poros contiguos ( $a_o = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ) y el diámetro de poro, que puede ser calculado por medio de la formula  $d_p = a_o - E_p$ , donde  $E_p$  es el espesor de pared del poro. Varios autores<sup>(112)</sup> han reportado que para el MCM-41 este valor, es de aproximadamente 1 nm. Para las muestras MCM41-1sc y MCM41-2sc el valor de  $d_{100}$  es de 3.72 y 3.82 nm. Como podemos ver hay un aumento en este valor debido a la utilización de TMAOH.

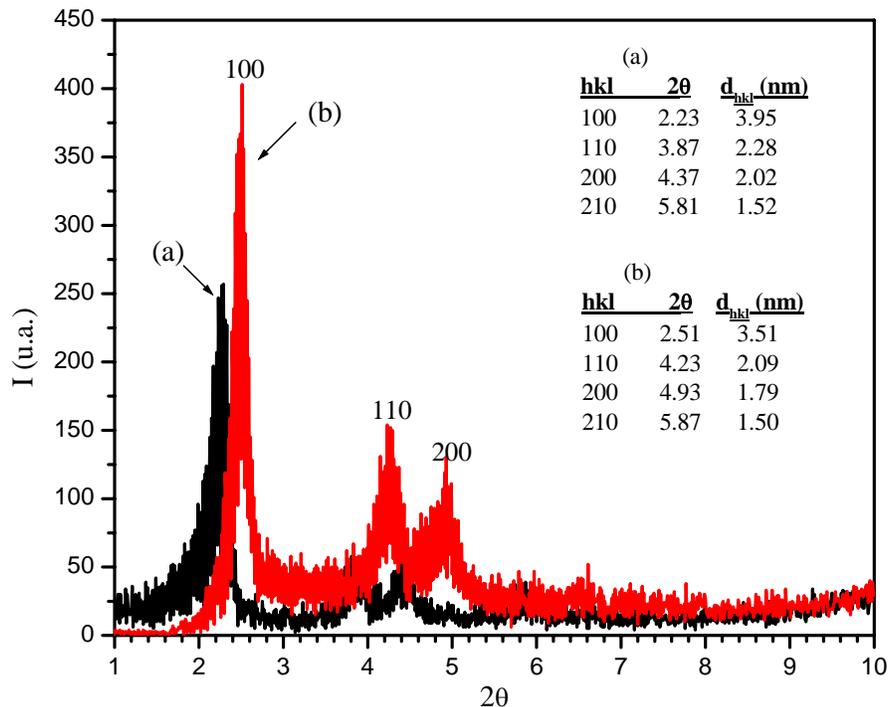
**Tabla 3.1. Espaciamiento  $d_{100}$  y parámetro de red para las muestras MCM-41.**

	$d_{100}$ (nm)	$a_o$ (nm)	$d_p^{aprox}$ (nm)	% disminución de la celda
MCM41-1 sc	3.72	4.29	3.29	
MCM41-2 sc	3.82	4.41	3.41	24.6
MCM41-2 550°C	2.88	3.32	2.32	
MCM41-3 sc	3.95	4.45	3.45	8.8
MCM41-3 550°C	3.51	4.05	3.05	
MCM41-4 sc	4.12	4.76	3.76	2.2
MCM41-4 550°C	4.03	4.65	3.65	



**Figura 3. 2. Patrones de DRX para las muestras MCM41-2 a) sin calcinar y b) calcinado a 550°C por 6 hr en atmósfera de  $N_2$ .**

Después de eliminar por calcinación el tensoactivo, la fase hexagonal se ve afectada en ambas muestras, lo que nos indica que no son estables con la temperatura. Para la muestra MCM41-1 se destruye la estructura, debido a que hay un colapso total en los poros, por consiguiente no se puede obtener un espectro de DRX. Para el material MCM41-2 hay un desplazamiento en la reflexión del plano (100) producto de la contracción de la celda, lo cual se refleja en los parámetros de red  $a_o^{sc} = 4.4 \text{ nm}$   $a_o^{550^\circ\text{C}} = 3.32 \text{ nm}$  dando como resultado una disminución de la red del 24.6 %. Además, el difractograma indica una estructura menos ordenada debido a que sólo se puede distinguir una reflexión.

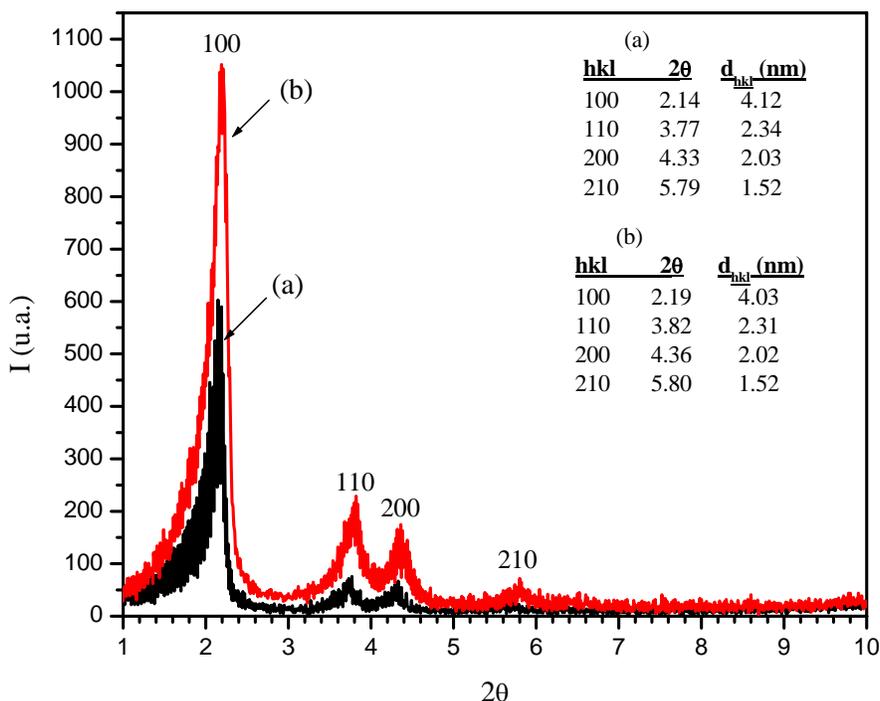


**Figura 3.3. Patrones de DRX para las muestras MCM41-3 a) sin calcinar y b) calcinado a 550°C por 6 hr en atmósfera de aire.**

Para los materiales MCM41-3sc y MCM41-4sc el valor  $d_{100}$  es 3.85 y 4.12 nm. Utilizando estos valores se obtiene un parámetro de red de 4.45 y 4.76 nm respectivamente. Después de eliminar el tensoactivo, la fase hexagonal permanece y la reflexión  $d_{100}$  para los materiales cambia a 3.51 y 4.03 nm, dando como resultado un valor de  $a_o$  igual a 4.05 y 4.65 nm lo cual corresponde a una disminución de la celda del 8.8 % para el MCM41-3 y 2.2 % para el MCM41-4. Este factor nos indica que el material obtenido después de un

período de envejecimiento a 40°C por 3 días (MCM41-4) tiene mayor estabilidad térmica. Además, la intensidad de los picos de reflexión son mayores comparado con el MCM-41-3 lo cual nos muestra un mejor ordenamiento. Esta afirmación se puede observar en la Figuras 3.3 y 3.4 respectivamente.

La disminución en estos parámetros de red después de la calcinación se puede deber a la condensación de grupos silanol en la superficie de los canales, produciendo una disminución en el diámetro de poro. El aumento en la intensidad después de la calcinación indica estabilidad térmica.

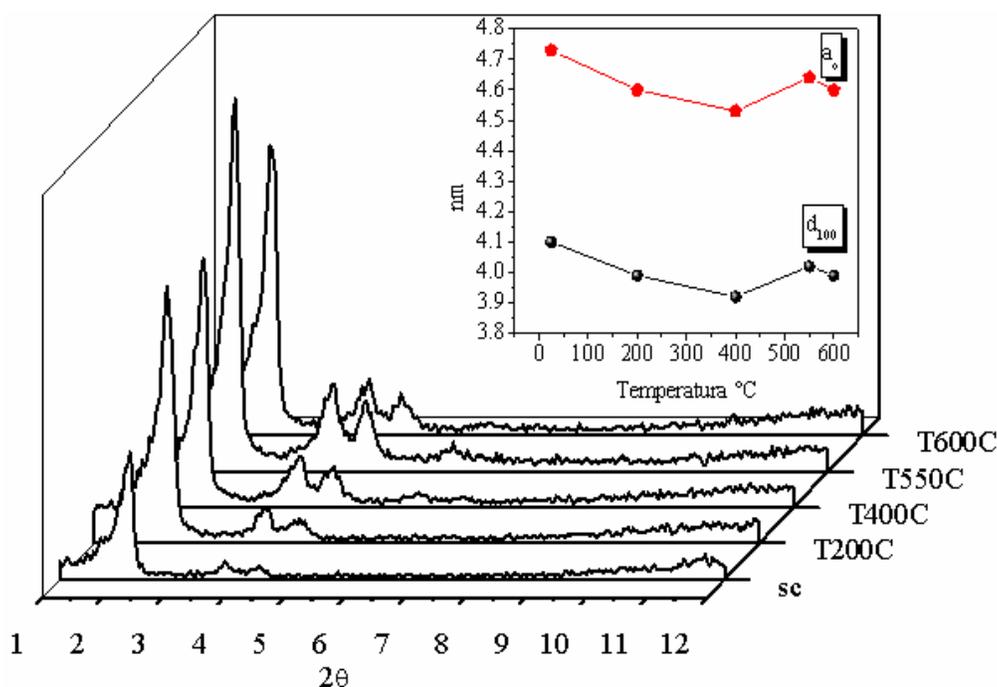


**Figura 3.4. Patrones de DRX para las muestras MCM41-4 a) sin calcinar y b) calcinado a 550°C por 6 hr en atmósfera de aire.**

Para estructuras desordenadas es difícil estimar un tamaño de poro ya que no se conoce la geometría de la estructura y los valores que se obtienen pueden representar una interpretación falsa de la estructura del sólido. Cuando el pico se desplaza hacia la derecha indica una disminución en el diámetro de poro.

El MCM41-4 tiene un diámetro de poro mayor que los demás como se puede ver en al [Tabla 3.1](#) y además es más estable a la temperatura, como lo demostramos por DRX.

Tomando la muestra MCM41-4, por ser la más estable, estudiamos la evolución de los parámetros de DRX como función de la temperatura de calcinación, **Figura 3.5**. A 200°C hay un aumento brusco en la intensidad del pico (100) y, en los picos de difracción (110) y (200), también aumenta la intensidad, pero es menos evidente. Este aumento en las intensidades se debe a la eliminación y redistribución de especies orgánicas, provenientes del tensoactivo, lo que provoca que aumente la diferencia en la dispersión entre las paredes de la estructura y los poros. Esta afirmación es apoyada por el hecho de que las intensidades relativas de reflexiones a bajo ángulo son dependientes de la distribución de materia en los poros.<sup>(114,115)</sup> Arriba de 200°C los cambios en la intensidad ya no son tan notorios debido a que se eliminan moléculas orgánicas más pequeñas. La intensidad del pico (100) alcanza su máximo a 550°C, y ésta, así como las otras intensidades, permanecen sin cambio durante las 5 hr que permanecen a 550°C. A 600°C hay una pequeña disminución en la intensidad.



**Figura 3.5.** Evolución de los parámetros de DRX con respecto a la temperatura de calcinación para la muestra MCM41-4.

La eliminación del tensoactivo provoca una disminución tanto en el parámetro de red  $a_0$  como en la distancia interplanar  $d_{100}$ . La rapidez de disminución de estos dos últimos parámetros es grande hasta 200°C. Después, disminuye más lentamente, obteniéndose un

mínimo a 400°C. Se observa un crecimiento debido al reordenamiento de la red y un nuevo máximo a 550°C, por un encogimiento lento y paulatino de la misma.

### 3.1.2. Análisis Térmico

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presentan los resultados del ATG y ATD para los materiales MCM41-1 y MCM41-4. La pérdida de peso total para estos materiales es de 64% y 46 % respectivamente, como se puede observar en el ATG. La pérdida de peso se realiza en cuatro etapas.

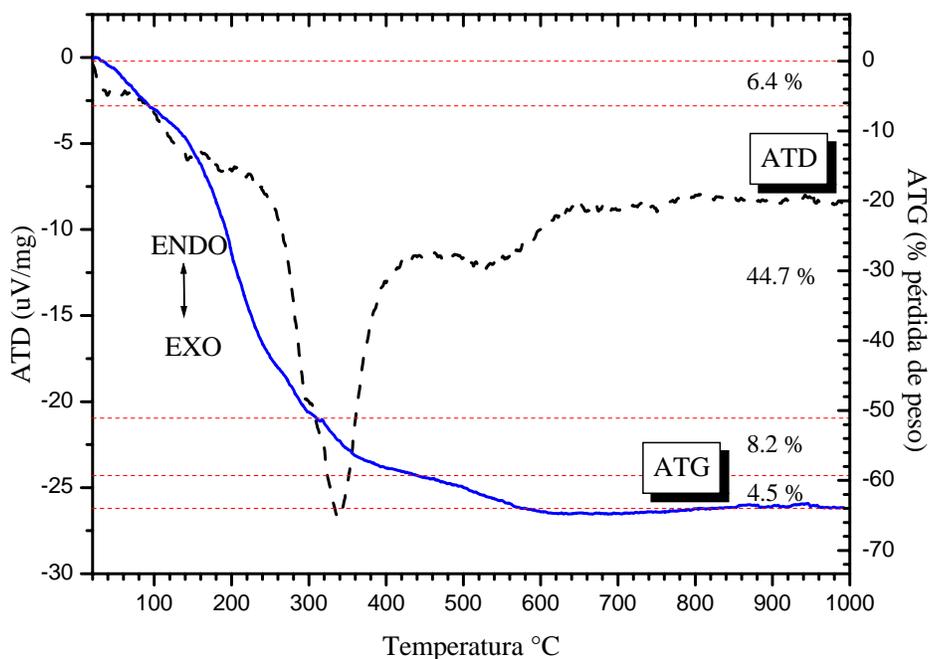
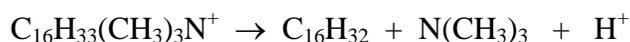


Figura 3. 6. Análisis térmico de la muestra MCM-41-1.

Para la muestra MCM41-1 la primera disminución de peso corresponde al 6.4% de pérdida y se debe a la evaporación del agua y disolvente adsorbidos físicamente en el gel.<sup>(116)</sup> La segunda y tercera pérdidas de peso, del 44.7% (100-300°C) y 8.2% (300-400°C) corresponden a la desorción de las moléculas orgánicas y a la combustión del carbono residual. Finalmente una pérdida adicional de 4.5% se localiza en el intervalo de 400-600°C y se asigna frecuentemente a la deshidroxilación de grupos silanol y combustión de coque residual<sup>(116)</sup>.

El estudio por ATD muestra un primer pico endotérmico a 60°C (40-100°C), que es ocasionado por la desorción del agua y disolventes ocluidos físicamente (corresponde a una pérdida del 6.4%). En el intervalo de temperatura de 100-400°C se observa un pico exotérmico que se puede atribuir a una etapa inicial de eliminación del grupo cabeza de la cetiltrimetilamina:



por una reacción de eliminación de Hofmann.<sup>(117)</sup> Kleitz F. y colaboradores<sup>(118)</sup> propusieron un esquema representativo de la eliminación del tensoactivo para los materiales MCM-41, este esquema se representa en la Figura 3.8<sup>(118)</sup>. Durante esta etapa 44.7% de peso total del tensoactivo es eliminado por evaporación del alqueno resultante en la degradación de Hofmann.

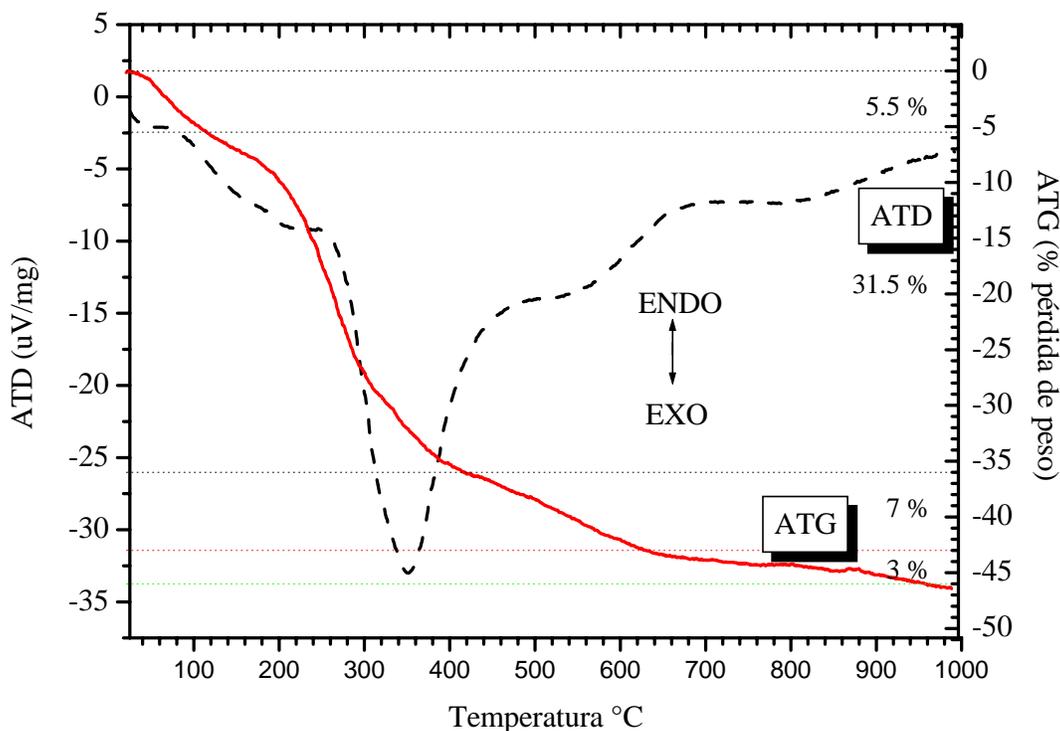
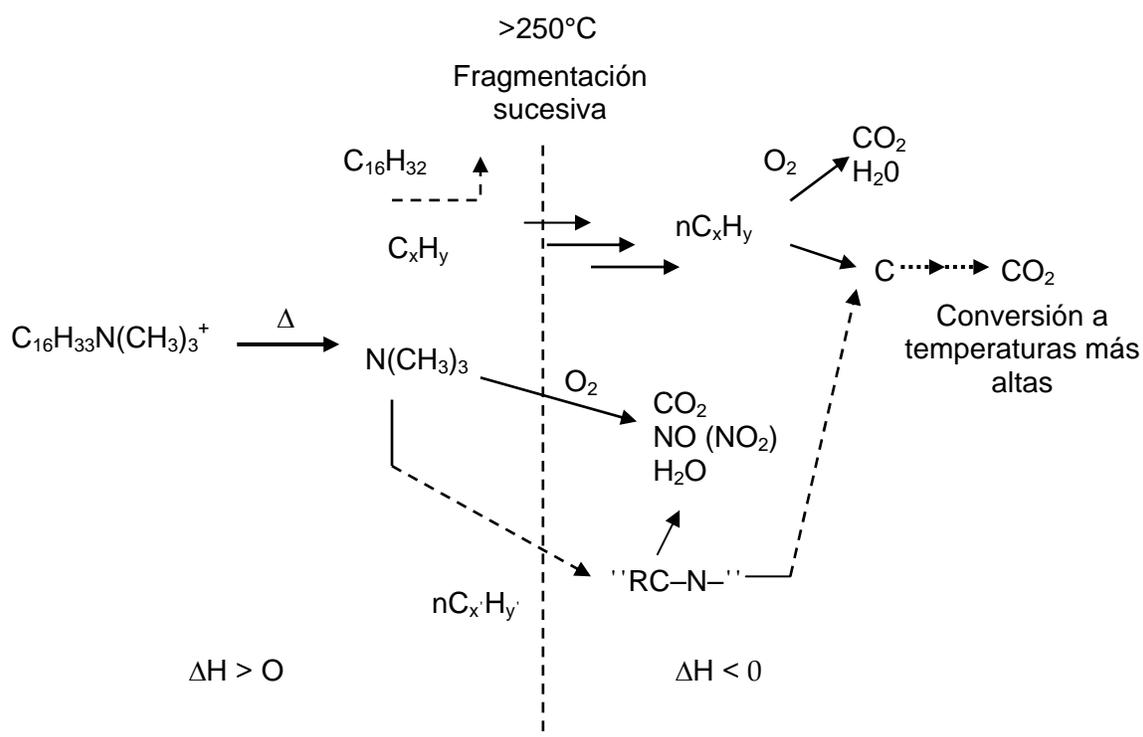


Figura 3. 7. Análisis térmico de la muestra MCM41-4.

El tercer pico exotérmico se asocia a la eliminación de compuestos orgánicos con cadenas cortas acompañados de procesos rápidos de oxidación produciendo CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Calentando en este intervalo de temperatura (300-400°C) se elimina un 8.2% adicional del tensoactivo. En esta etapa pueden llevarse a cabo reacciones de desintegración en la cadena hidrocarbonada lo que se refleja por un aumento en la intensidad de DRX debido a la fragmentación o descomposición de la cadena de carbono con oxidación rápida de fragmentos diferentes.

Keene y colaboradores<sup>(119)</sup> sugieren que los grupos están interaccionando fuertemente con el armazón inorgánico y por lo tanto son eliminados a mayores temperaturas.



**Figura 3. 8. Esquema representativo de la eliminación del tensoactivo en los materiales tipo MCM-41.**

Finalmente después de los procesos de oxidación hasta 400°C, aproximadamente 4.7% de los compuestos orgánicos permanecen en el material a temperatura más alta, es decir 600°C, según el ATG. Esto indica que aún a 350°C la eliminación de la plantilla no se completa y se requiere calentar a 550°C durante varias horas. Los residuos de la plantilla probablemente son especies de carbono debido a que sólo pequeñas cantidades de agua se producen en la condensación de Si-OH más allá de 400°C. La naturaleza exacta de las

especies resultantes arriba de 400°C aún no está bien comprendida. Es posible que las cadenas de carbono y especies de la amina vuelvan a reunirse en el mesoporo para construir especies poliméricas muy estables o coke. Tales especies son más difíciles de oxidar que los fragmentos de  $C_xH_y$  y requieren temperaturas más altas y tratamientos más largos para ser eliminados.

Es importante señalar que aunque la preferencia en la eliminación de Hofmann se debe a varios factores, uno de los más determinantes es el gran volumen estérico del grupo saliente. El mecanismo de eliminación E2 implica una disposición antiplanar entre el grupo saliente y el protón. El grupo trietilamonio interfiere en esta disposición anticoplanar.

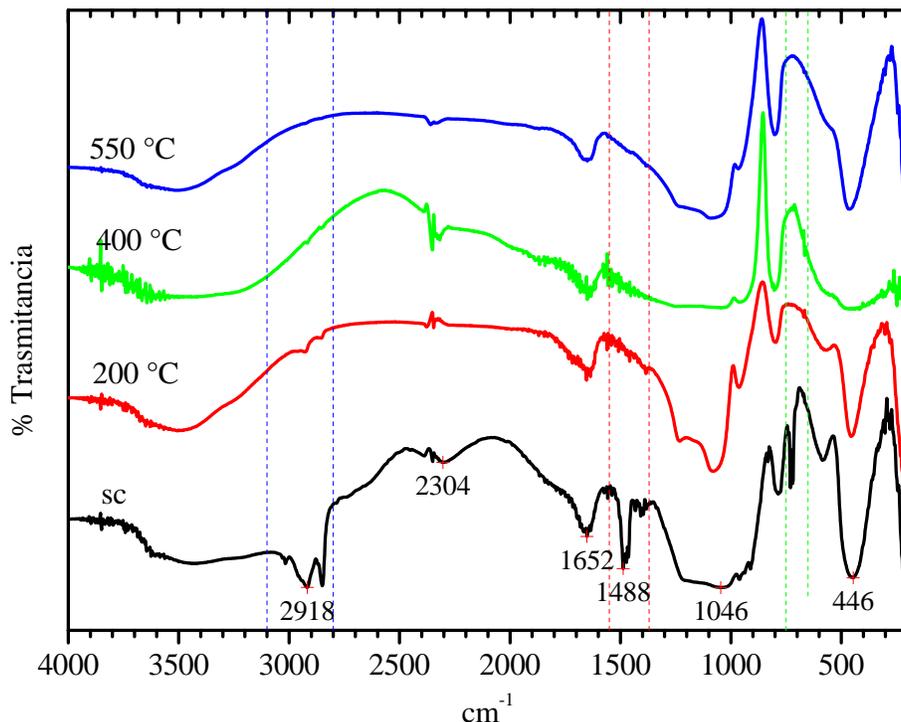
### 3.1.3. Espectroscopía infrarroja del MCM-41

El proceso de descomposición y eliminación del tensoactivo, ocluido en los canales de los materiales MCM41 se estudió por FTIR, dando particular importancia a la evolución de las bandas correspondientes a los enlaces C-H provenientes del CTAB, con respecto a la temperatura de calcinación. Estas bandas se encuentran presentes aun después de calcinar a 400°C, esto debido a que existen moléculas pequeñas  $C_xH_y$  (fragmentos) después del rompimiento de la molécula original.

Los espectros FTIR para el material MCM41-4, sin calcinar y calcinadas a diferente temperaturas, 200, 400, y 550°C se presentan en la [Figura 3.9](#). Para todos los materiales los espectros son similares y sólo se observan pequeñas diferencias en la intensidad de las bandas. Por esta razón sólo se presentan los espectros de FTIR para el material MCM-41-4. En los espectros de FTIR se observa una banda ancha alrededor de  $3446\text{ cm}^{-1}$  típica de una vibración de alargamiento del enlace OH de los grupos silanol (Si-OH), y agua ocluidos en el gel. La banda en  $1654\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión del enlace OH del agua. La banda a  $1052\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de alargamiento de los enlaces Si-O. A  $900\text{ cm}^{-1}$  la banda observada se atribuye a vibraciones simétricas y antisimétricas de los

enlaces Si-OH y Si-O-H y las bandas observadas a 668 y 450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de flexión del enlace O-Si-O.

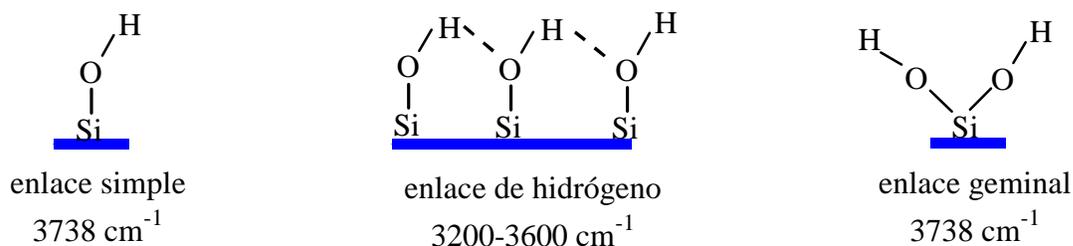
Finalmente en la región de 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas atribuidas a los modos de vibración de alargamiento y en la región de 1400-1550  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de flexión de C-H provenientes de la molécula de CTAB que se encuentran ocultas en el material de MCM-41. Estas bandas, provenientes del CTAB, van disminuyendo al aumentar la temperatura. Los resultados muestran que la eliminación del tensoactivo a través del tratamiento de calcinación en atmósfera de aire no se realiza totalmente aun a 400°C, ya que aún se puede observar bandas pequeñas atribuidas al enlace C-H. Calcinando a 550°C se garantiza la eliminación total del tensoactivo. La calcinación se realizó en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 1°/min.



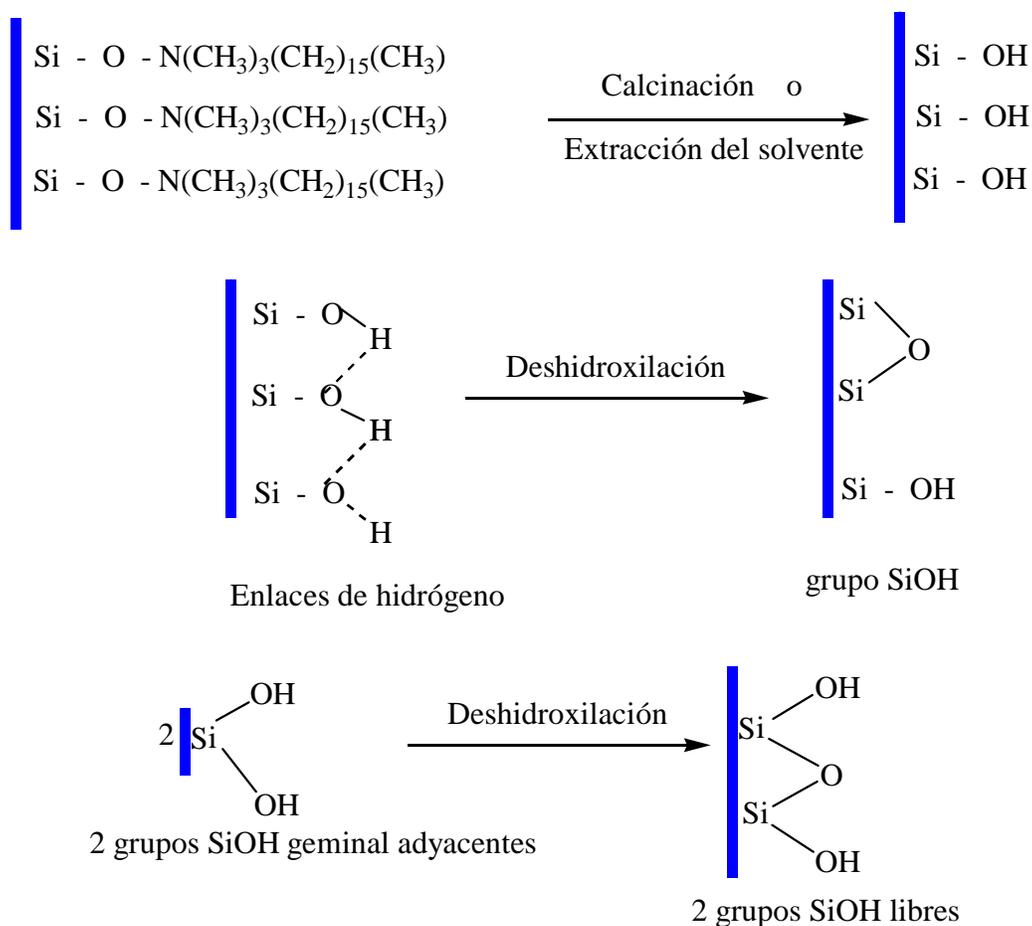
**Figura 3. 9. Espectros FTIR para la muestra MCM-41 sin calcinar y calcinados a 200, 400 y 550°C.**

Debido a que la estructura de la pared del poro en MCM-41 es amorfa<sup>(120,121)</sup> la química de la superficie de los materiales MCM-41 es similar a la sílice amorfa. Por lo tanto, se puede afirmar que los tres tipos de grupos SiOH observados en la sílice amorfa (enlace individual, enlace de hidrogeno y geminal) se encuentran en la superficie de MCM-41, [Figura 3.10](#).

Sin embargo, se ha encontrado<sup>(122)</sup>, que el número de grupos SiOH por nm<sup>2</sup> sobre la superficie de MCM-41 está entre 2.5 y 3.0 que es mucho menor al de la superficie de la sílice para la cual está entre 5 y 8 partes por nm<sup>2</sup>. Esta diferencia es de esperarse debido a que la pared del poro en MCM-41 es altamente ordenada y entonces hay una alta condensación en la superficie con menos grupos SiOH.



**Figura 3. 10. Representación de enlace individual, enlace de hidrógeno y geminal.**



**Figura 3.11. Representación esquemática de la formación de grupos SiOH internos.**

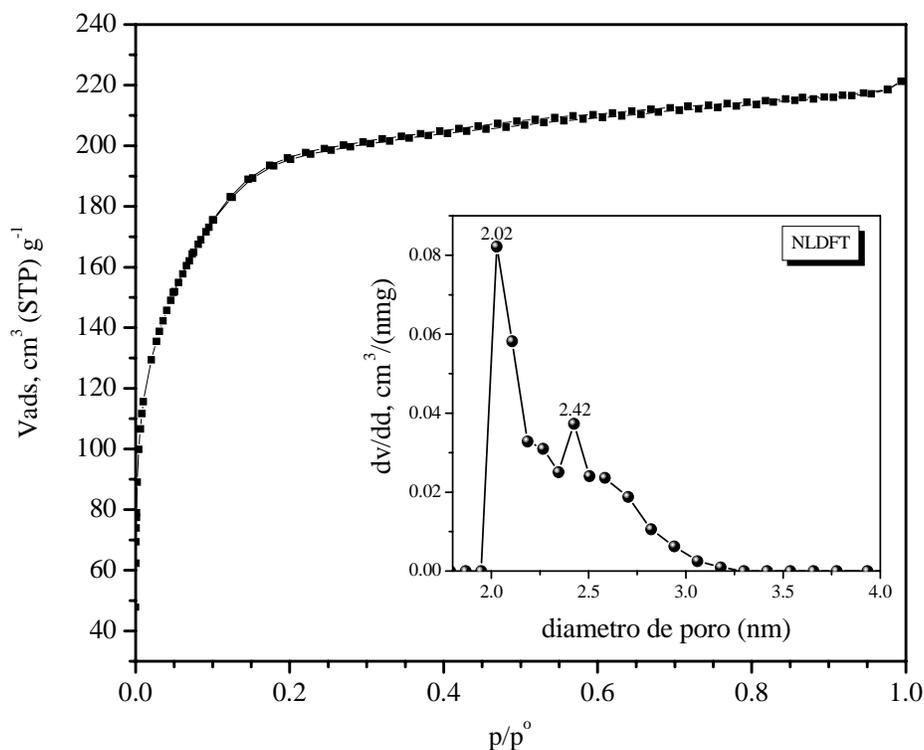
La formación de grupos SiOH internos se considera que puede estar relacionada con el proceso de formación de MCM-41 como se ilustra en la [Figura 3.11](#), asumiendo que no hay defectos de la red en la superficie interna. Así, podemos considerar que cuando una molécula de tensoactivo se elimina, se forma un grupo Si-OH.

Con el aumento en la temperatura la dehidroxilación entre enlaces de hidrógeno y entre dos grupos geminales SiOH tiene lugar, para formar bandas siloxano y simultáneamente son generados más grupos SiOH libres. Según el esquema propuesto en la figura 3. 11, todos los grupos SiOH que cuelgan de la superficie interna de MCM-41 pueden ser aislados; sólo grupos silanol (incluyendo tanto los individuales como los enlaces de hidrogeno) y el grupo SiOH geminal pueden estar en la superficie externa porque asumimos que los defectos de la red no están disponible. Esta afirmación puede apoyarse también por el hecho de que no se detecto la banda de absorción que se asigna a vibraciones de defectos de la red<sup>(123)</sup>.

#### 3.1.4. Sorción de nitrógeno sobre MCM-41

Las isothermas de adsorción y desorción para la muestra MCM41-2 calcinada se presentan en la [Figura 3.12](#). Para esta muestra la isoterma la adsorción se produce desde muy bajas presiones relativas mostrando inicialmente un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido, posteriormente dentro un intervalo de presiones relativas más altas la cantidad adsorbida aumenta mucho mas lentamente.

Esta isoterma no presenta un ciclo de histéresis muy evidente lo cual es característica de materiales microporosos<sup>(124)</sup>, aunque en este caso el sólido está eminentemente constituido por mesoporos de tamaño pequeño que se encuentran en la frontera con los microporos. Esto debido a que durante el periodo de calcinación existe un colapso de los poros que constituyen el material de acuerdo a los resultados de DRX; la distribución BJH de tamaño de poros que provee un valor de 1.5 nm lo cual sería una evidencia de que este material poseyera microporos, sin embargo se sabe que la distribución BJH subestima en hasta 1nm el tamaño de los poros en esta región.



**Figura 3. 12. Isoterma de sorción y diámetros de poro del material MCM41-2 calcinado.**

Los materiales MCM41-3 y MCM41-4 calcinados presentan isothermas de adsorción y desorción tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Figura 3.13 y Figura 3.14); estas dos curvas, sin embargo, muestran dos características diferentes: una etapa de condensación capilar estrecha que comienza a presiones relativas de aproximadamente 0.3 y un ciclo de histéresis también muy angosto y que es típico de materiales mesoporosos MCM-41. En las isothermas se pueden distinguir cinco regiones distintas:

La **región I**, que se observa a bajas presiones relativas ( $p/p_0$ ), muestra una gran cantidad de nitrógeno fisiadsorbido. Este fenómeno se atribuye a la adsorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie de MCM-41 (tanto en la superficie externa como dentro de los mesoporos)<sup>(125)</sup>.

La **región II**, que se presenta a mayores presiones relativas de nitrógeno (después del punto B marcado en las Figuras 3.13 y 3.14), muestra el inicio de la formación de multicapas sobre la superficie. También en este caso el área superficial externa y los mesoporos contribuyen al proceso de fisiadsorción<sup>(126)</sup>.

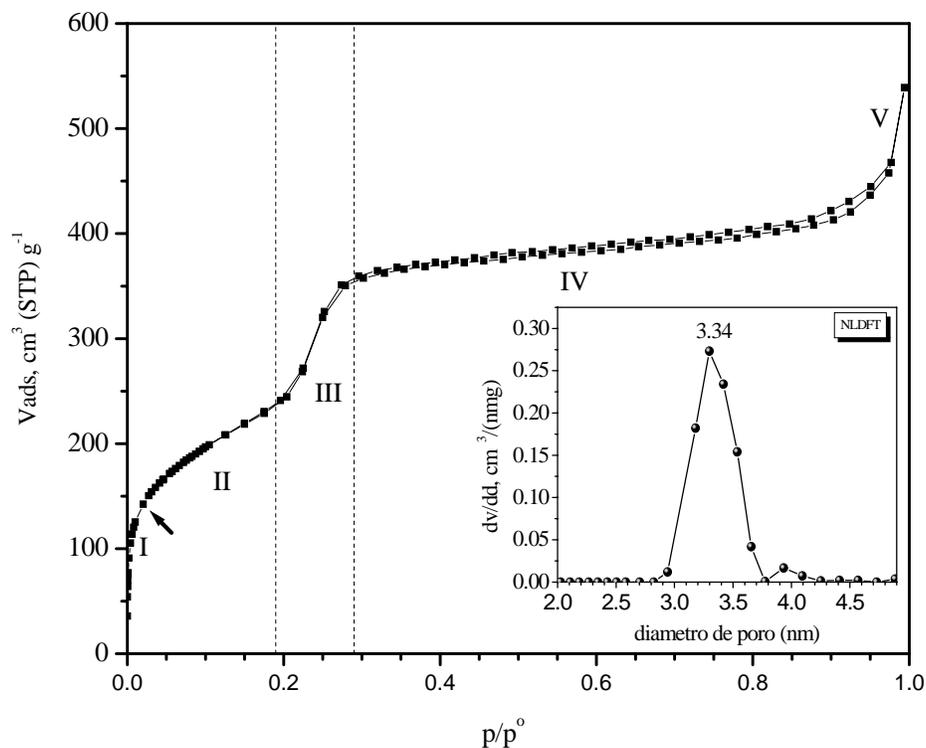


Figura 3.13. Isotherma de sorción y diámetros de poro del material MCM41-3 calcinado.

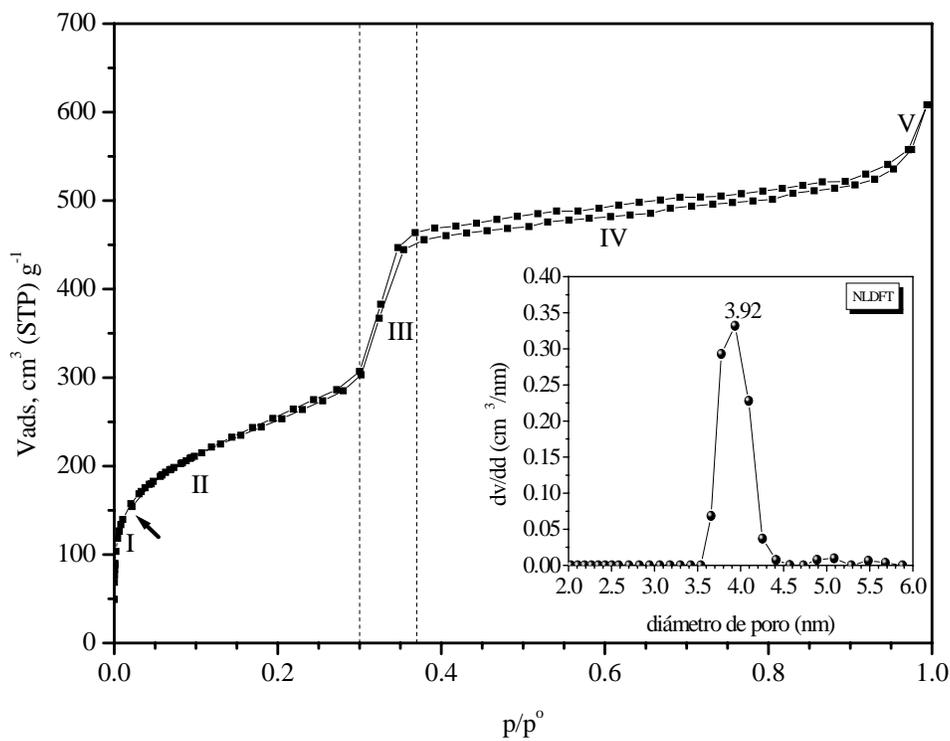


Figura 3.14. Isotherma de sorción y diámetros de poro del material MCM41-4 calcinado.

En la **etapa III** se observa un aumento brusco de la cantidad de nitrógeno adsorbido. Este aumento es causado por la condensación capilar de nitrógeno dentro de los mesoporos, es decir los mesoporos de MCM-41 se llenan bruscamente por nitrógeno líquido debido a que la interfase líquido-vapor en el interior de la partícula **deviene** termodinámicamente inestable a estas presiones. La existencia de esta estrecha región de condensación capilar indica un material con tamaños de poro bastante uniformes. Las curvas de tamaños de poros procedentes de las ramas de adsorción y desorción de la isoterma coinciden casi completamente y se observa un ciclo de histéresis muy angosto (separación entre las ramas de adsorción y desorción). La forma del ciclo de histéresis de esta isoterma es característica de mesoporos cilíndricos<sup>(127)</sup>, que de hecho son los huecos que constituyen la estructura porosa de los materiales MCM-41.

La **región IV** está asociada con la adsorción de la multicapa de nitrógeno sobre la superficie externa del material MCM-41. Aquí los mesoporos ya están llenos completamente con nitrógeno y sólo la superficie externa de MCM-41 permanece accesible para la adsorción y desorción de nitrógeno. La pendiente en esta región indica que el área de la superficie externa de MCM-41 es muy pequeña una vez que los mesoporos ya están llenos. Voegtlin y col.<sup>(128)</sup> determinaron que el área superficial de MCM-41 con mesoporos completamente llenos (con moléculas de tensoactivo) es muy pequeña (aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g) como era de esperarse.

Finalmente, la **región V** se realiza a presiones relativamente cercanas a 1. Ahí se adsorbe una cantidad de nitrógeno por la muestra y se crea un pequeño ciclo de histéresis sobre la subsiguiente desorción de nitrógeno. Esta característica puede asignarse a la condensación de nitrógeno dentro de los huecos intersticiales entre las partículas de MCM-41<sup>(129)</sup>.

La condensación capilar para el material MCM41-4 comienza a una presión relativa de 0.3 mientras que para MCM41-3 esto ocurre alrededor de un valor de 0.2. Esta diferencia indica que el tamaño de poro para la MCM41-4 es mayor<sup>(130)</sup>, lo cual puede ser explicado con base en los valores del parámetro de celda DRX para la muestra MCM41-4.

El método que frecuentemente se utiliza para obtener la distribución de tamaño de poro en el intervalo de los mesoporos es el método BJH<sup>(131)</sup> (Barrett, Joyner y Halenda), el cual está

basado en la ecuación de Kelvin y en un modelo de poros cilíndricos. Sin embargo, recientemente se demostró que para los materiales MCM-41, este método evalúa tamaños de poro que resultan ser más pequeños que el valor real<sup>(126, 132)</sup>. Por lo tanto, diversos autores han empleado otros métodos para determinar el tamaño de poros cilíndricos ordenados, característica esencial de los materiales MCM-41. Hasta ahora parece ser que el método de la teoría de funcionales de la densidad no local (NLDFT)<sup>(133,134)</sup> es uno de los más adecuados para poros cilíndricos ordenados. En este trabajo se utilizaron tanto el método BJH como el NLDFT.

Además de los procedimientos anteriores, un método<sup>(135)</sup> muy simple para calcular el diámetro medio de poro está basado en la simple relación geométrica que existe entre el volumen específico de los poros y el tamaño de éstos dispuestos de acuerdo a un arreglo hexagonal de poros cilíndricos. En este caso, el diámetro de poro ( $d_p^{geo}$ ) puede ser obtenido a partir del volumen mesoporoso  $V_{meso}$  y del espaciamiento  $d_{100}$  (obtenido por DRX), como sigue:

$$d_p^{geo} = cd_{100} \left( \frac{\rho V_{meso}}{1 + \rho V_{meso}} \right)^{1/2}$$

donde  $c = (8/(\sqrt{3}\pi))^{1/2}$  es una constante dependiente de la forma del poro (1.213) y  $\rho$  es la densidad de las paredes del poro ( $2.2\text{g/cm}^3$ )

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los materiales, obtenidos de la adsorción-desorción de nitrógeno y el valor del diámetro de poro utilizando métodos geométricos.

Para MCM41-2 calcinado se observa una distribución BJH de tamaño de poro con un máximo en 1.5 nm lo cual indica la presencia de mesoporos pequeños; sin embargo el método NLDFT asigna un tamaño medio de 2.02 nm a la misma muestra. Para los materiales MCM41-3 y MCM41-4 calcinados, las distribuciones de tamaños de poro calculadas por el método BJH (no presentado) corresponden a distribuciones regulares y angostas con máximos en 2.25 y 2.66 nm, respectivamente. Los diámetros de poro para las

muestras MCM41-3 y MCM41-4, de acuerdo a los máximos de las distribuciones NLDFT, corresponden a 3.34 nm y 3.92 nm, respectivamente. Como se puede observar, al utilizar el procedimiento NLDFT se obtienen diámetros de poro superiores a los obtenidos por BJH. Los valores obtenidos por NLDFT, son comparables con los valores calculados utilizando el método geométrico, que para MCM41-3 es de 3.14 nm y para MCM41-4 de 3.71 nm. Para este último substrato, al utilizar cualquiera de los métodos anteriores, el tamaño de poro resulta ser el más grande y el que tiene una mayor uniformidad (i.e. menor dispersión). Esto demuestra que el procedimiento de síntesis es adecuado debido, entre otras cosas, a que se obtienen diámetros de poro relativamente altos. Adicionalmente, para los últimos dos materiales MCM41 no se observa la presencia ni de microporos ni de macroporos.

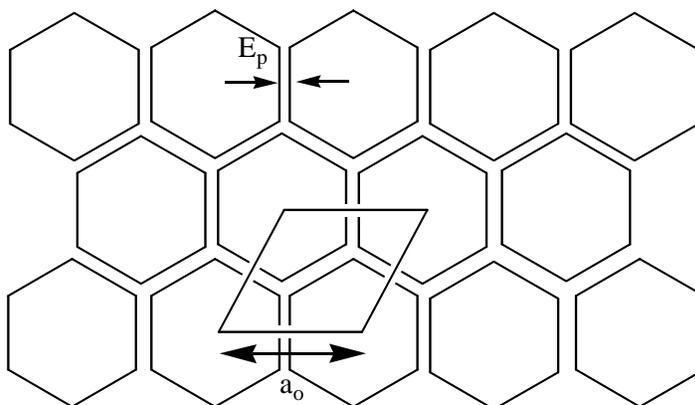
**Tabla 3.2. Datos del análisis de sorción de  $N_2$  para MCM-41 calcinadas.**

	MCM41-2	MCM41-3	MCM41-4
$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	544	888	914
$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.436	0.543	0.616
$d_p^{ads}$ (BJH) (nm)	1.53	2.25	2.66
$E_p^{ads}$ (BJH) (nm)	1.79	1.80	1.99
$d_p^{ads}$ (NLDFT) (nm)	2.01	3.34	3.92
$E_p^{ads}$ (NLDFT) (nm)	1.30	0.71	0.73
$d_p^{geo}$ (nm)	2.44	3.14	3.71
$E_p^{geo}$ (nm)	0.88	0.91	0.94

La estabilidad térmica de los materiales MCM-41 depende principalmente de su espesor de pared. A mayor espesor de pared, la estabilidad de los materiales aumenta. El espesor de pared de materiales calcinados puede ser calculado utilizando la ecuación:

$$E_p = a_o - d_p$$

donde  $d_p$  es el diámetro de poro y  $a_o$  es el parámetro de red (distancia entre los centros de dos poros contiguos) obtenido por DRX.

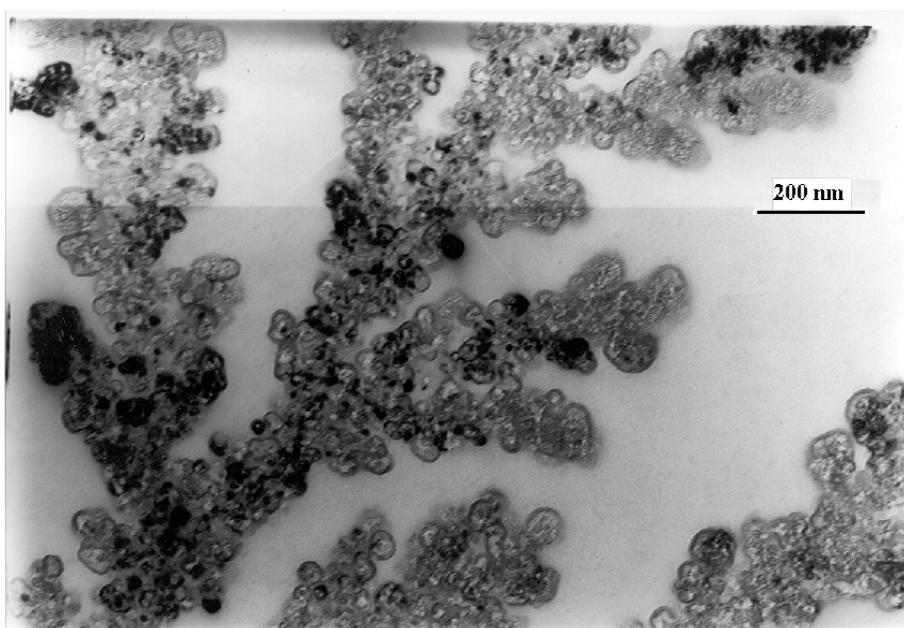
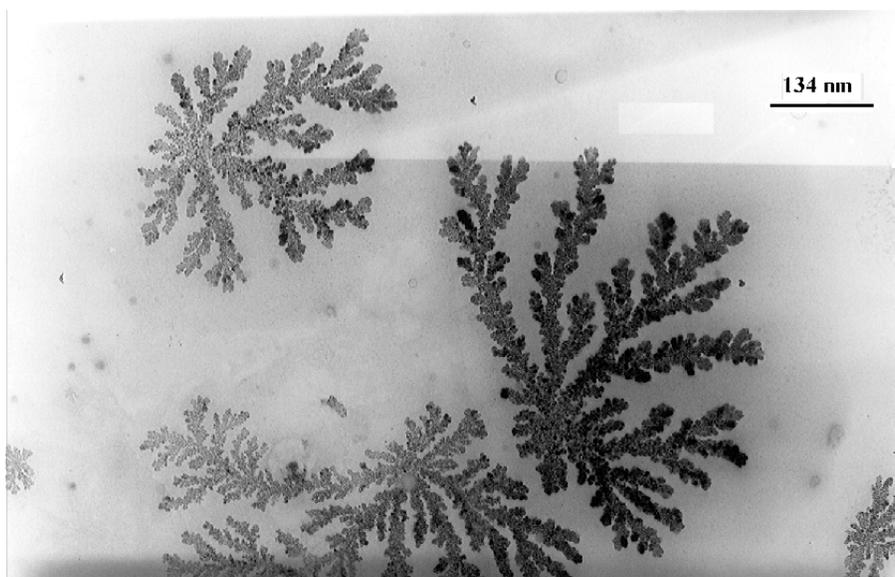


En la tabla 3.2 se presentan los valores del espesor de pared para cada uno de los materiales obtenidos; para el MCM41-4 se obtiene un espesor mayor a los demás materiales de este tipo indicando con esto que este material es mecánicamente más estable que los otros.

El área específica calculada por el método BET se da en la Tabla 3.2. Para la muestra MCM41-2 se tiene un área de  $544 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que para las muestras MCM41-3 y MCM41-4 se obtienen áreas de 888 y  $914 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente, mayores que el material anterior. Estos valores más altos para el área, de diámetro de poro y de espesor de pared, se deben principalmente al envejecimiento del material por 3 días a  $40^\circ\text{C}$ ; esto demuestra que el procedimiento de síntesis empleado, para el material MCM41-4, es el más adecuado en cuanto a estabilidad estructural, uniformidad de tamaño de poro y parámetros estructurales (como el área específica y volumen de poros) muy adecuados.

### 3.1.5. Microscopía electrónica

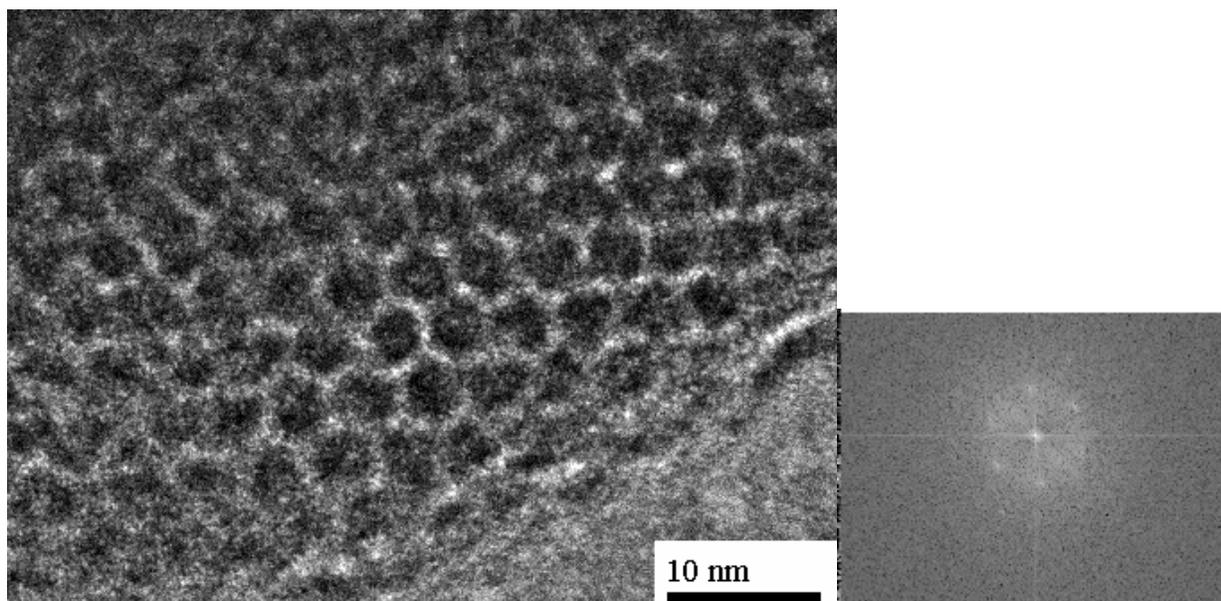
En la [Figura 3.15](#) se presenta la imagen de microscopía para el material de MCM41-4 calcinado. Esta imagen se tomó a ampliaciones bajas y en un microscopio de 100 eV. Como podemos observar, ocurre un crecimiento tipo dendrítico de la partícula de MCM-41y es un fractal típico.



**Figura 3.15.** Imagen de Microscopía de transmisión para el material MCM41-4.

### A) Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

El hecho más sorprendente sobre el material MCM-41 es que, aunque es un sistema de sílice amorfa, se puede observar una estructura ordenada de mesoporos uniformes acomodados de forma hexagonal, semejante al de un panal de abejas. En la [Figura 3.16](#) se muestra este tipo de arreglo para la muestra MCM41-4 la cual es confirmada con la transformada de Fourier mostrada en la misma figura. En esta figura el haz de electrones es paralelo al arreglo de los mesoporos, los cuales están separados por paredes delgadas de sílice amorfa. En esta figura se puede apreciar que la fase presenta un arreglo hexagonal de poros con tamaño promedio de 3.0 nm y grosores de pared de 1.5 nm. Los mesoporos no necesariamente están de una manera recta a través de la matriz de sílice, sino que pueden encorvarse ligeramente<sup>(136)</sup>, mientras permanece la estructura hexagonal, esta afirmación está demostrada en la [Figura 3.17](#) en la cual se observa claramente la curvatura de los poros cilíndricos.



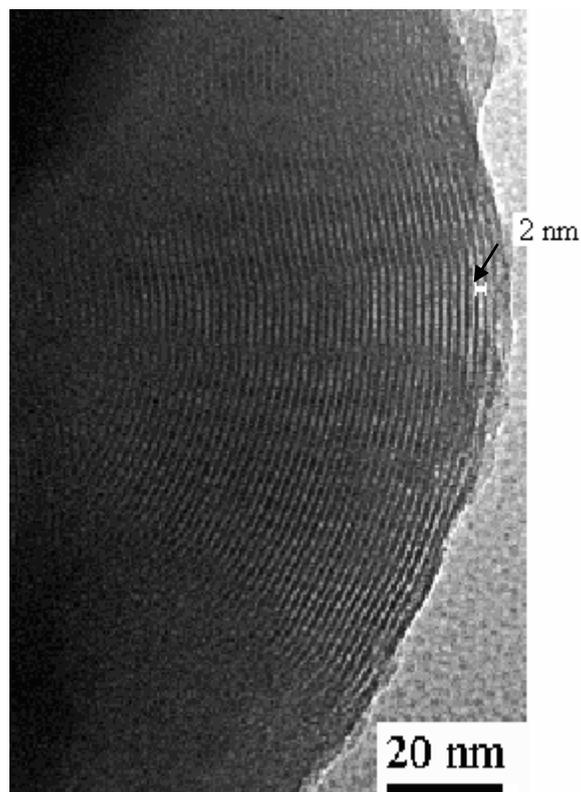
*Figura 3.16. Imagen de microscopía de transmisión para MCM41-4, el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros y transformada de Fourier.*

Resultados semejantes se obtuvieron para la muestra MCM41-3 aunque el diámetro de poro disminuye. Para la muestra MCM41-2 no se pudo obtener buenos resultados de microscopía esto confirma los resultados de DRX en los que la fase desordenada presenta

un pico de difracción más ancho, es decir no presenta un arreglo de poros como en el caso del material MCM41-4.

Debido a la presencia de los mesoporos este material tiene un área específica grande; esta propiedad hace que el MCM-41 sea interesante para ser usado como soporte para catalizadores heterogéneos <sup>(137)</sup>. Es más, debido a que contiene mesoporos estos pueden proporcionar el acceso a las moléculas grandes <sup>(138-140)</sup> y así se pueden eliminar los problemas de difusión que frecuentemente se encuentran en los materiales microporosos como las zeolitas. Sin embargo, la naturaleza unidimensional así como la longitud relativamente grande de los mesoporos, también podría dar lugar a limitaciones de transporte <sup>(141)</sup>.

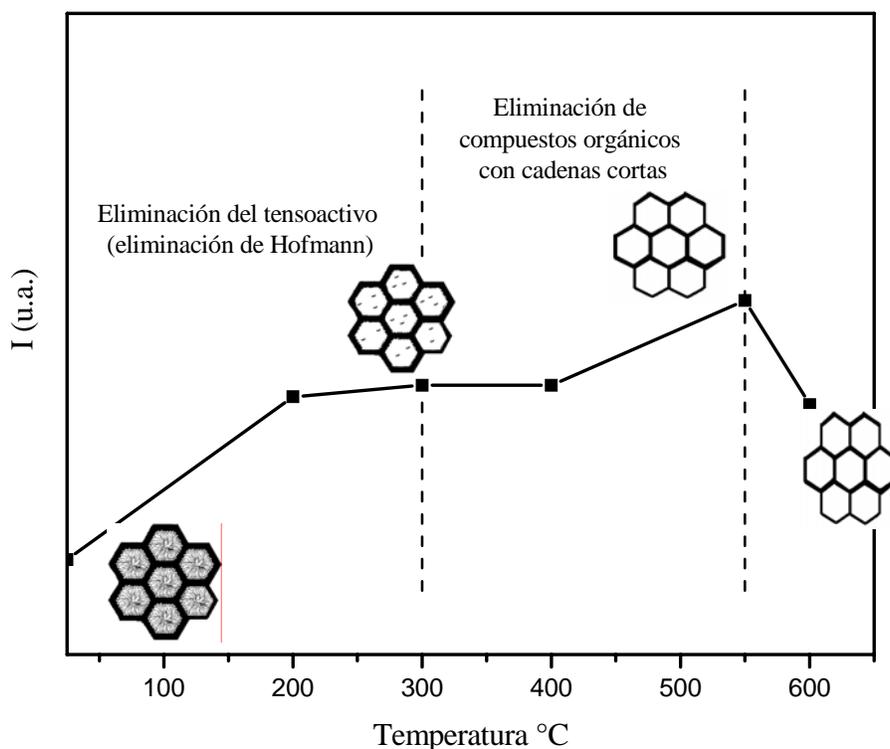
Existe una desventaja para este tipo de materiales, que está asociada con el espesor de la pared delgadas amorfas, lo cual ocasiona una inestabilidad como ocurrió para el caso de las muestras MCM41-2, pero que se solucionó utilizando la técnica de preparación de los materiales MCM41-3 y MCM41-4.



*Figura 3.17. Imagen de microscopía de transmisión para MCM41-4, el haz de electrones es perpendicular al eje principal de los poros.*

Los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados y modificando el método de preparación, haciendo envejecer la suspensión de sílice recién formada y aún en el líquido inicial, por un tiempo de 3 días a 40C, la modificación adicional que sufren los oligómeros aún en solución, proporciona materiales con estructura hexagonal reproducible altamente ordenada y más estable que las normalmente observadas, características de MCM-41. El envejecimiento mencionado de la solución produce materiales que al ser sometidos a la calcinación final con el propósito de eliminar el tensoactivo, sufren una disminución substancial del parámetro de red de tan sólo de 2.2%. Si se elimina el paso de envejecimiento la disminución es mucho mayor, alcanzando un 8.8%. Aún más, cambiando el medio básico de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , por el otro empleado aún más frecuentemente ( $\text{NaOH}$ ), la disminución es aún más drástica.

Con base a los resultados discutidos anteriormente podemos proponer que durante la calcinación se realizan tres etapas que se ilustran en la Figura 3.18.

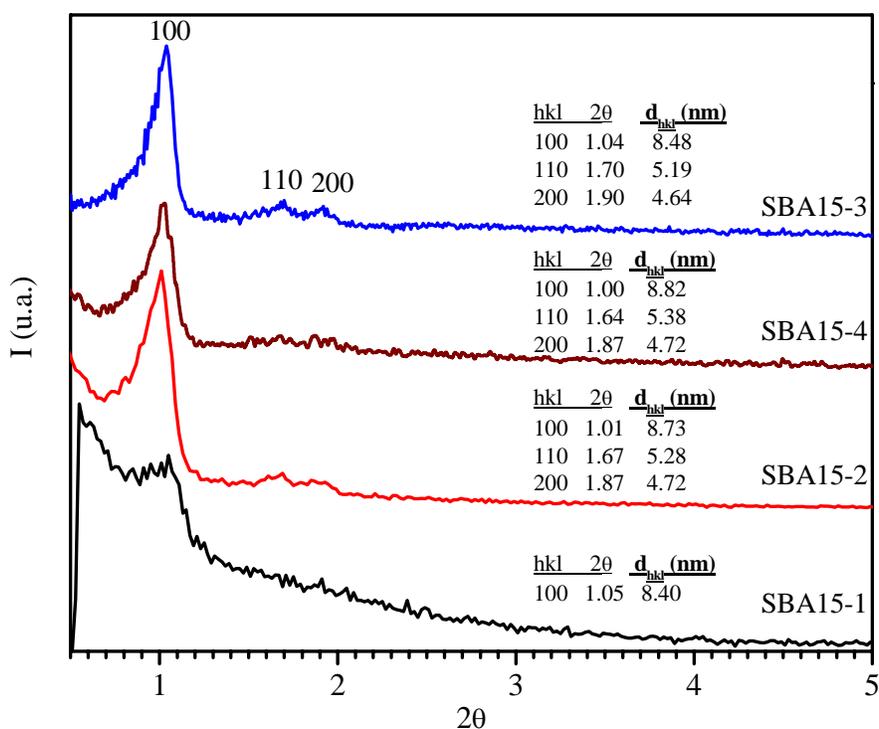


**Figura 3.18. Etapas del proceso de calcinación en los materiales MCM-41.**

### 3.2. Mesoporos tipo SBA-15

#### 3.2.1. Difracción de rayos X para SBA15

Los difractogramas de rayos X para los materiales SBA-15 calcinados se muestran en la [Figura 3.19](#). Similares patrones de DRX se han reportado en la literatura para este tipo de materiales<sup>(49,142,143)</sup>. Los patrones de DRX son característicos de una estructura hexagonal en 2-D con alto grado de ordenamiento, perteneciente al grupo espacial  $p6m$ , con la excepción del material SBA15-1.



**Figura 3.19.** DRX para la muestra los materiales de SBA-15 calcinados a 500°C.

Para cada uno de los materiales descritos anteriormente, se puede identificar claramente los picos característicos de primer y segundo orden que corresponden a los planos de difracción (100) y (200). La agudeza de cada uno de estos picos indica la regularidad del arreglo hexagonal de poros cilíndricos en estos materiales. La distancia entre los centros de cilindros contiguos puede calcularse al igual que para los materiales tipo MCM-41 a partir de la ecuación  $a_o = 2d_{100}/\sqrt{3}$ , donde el espaciamiento  $d_{100}$  se evalúa por la ley de Bragg.

Para la muestra SBA15-1 no se obtiene un difractograma bien definido. El difractograma observado es de muy baja intensidad indicando que la estructura no se favorece cuando se utiliza una menor cantidad tensoactivo; sin embargo, como se verá más adelante en la micrografía de transmisión sí tenemos la presencia de material hexagonal en dos dimensiones para esta muestra. En lo que se refiere a los materiales SBA15-2, SBA15-3 y SBA15-4, se tiene un difractograma que demuestra un arreglo de poros bien definido y por consiguiente puede calcularse el espaciamiento  $d_{100}$  y del parámetro de red Tabla 3.3.

Para las muestras SBA15-2 y SBA15-4 calcinadas, obtenemos un espaciamiento  $d_{100}$  de 8.73 y 8.77 nm y por consiguiente tenemos un parámetro de red de 10.08 y 10.20 nm. Estos resultados nos indican que el ácido utilizado en la síntesis de SBA15 no afecta la estructura. Al utilizar como agente de ahormado P123 obtenemos un espaciamiento  $d_{100}$  de 8.40 nm que corresponde a un  $a_0$  de 9.79 nm.

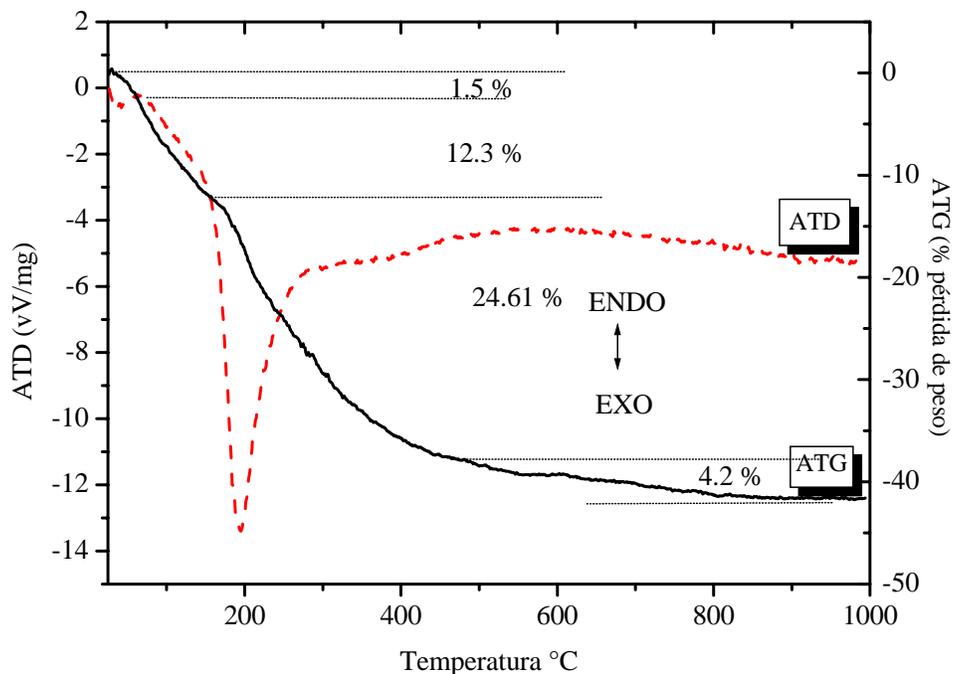
**Tabla 3.3. Espaciamiento  $d_{100}$  y parámetro de malla obtenidos por DRX.**

	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)
SBA15-1	8.82*	10.18*
SBA15-2	8.73	10.08
SBA15-4	8.77	10.12
SBA15-3	8.44	9.79

\* Estos valores pueden estar equivocados debido a que la DRX no es muy clara

### 3.2.2. Análisis térmico de SBA-15

En la [Figura 3.20](#) se presentan los resultados del ATG y ATD para el material etiquetado como SBA15-3. La pérdida de peso total es de aproximadamente 42.5%. Con base a esta figura podemos decir que la pérdida de peso se realiza en tres etapas principalmente.



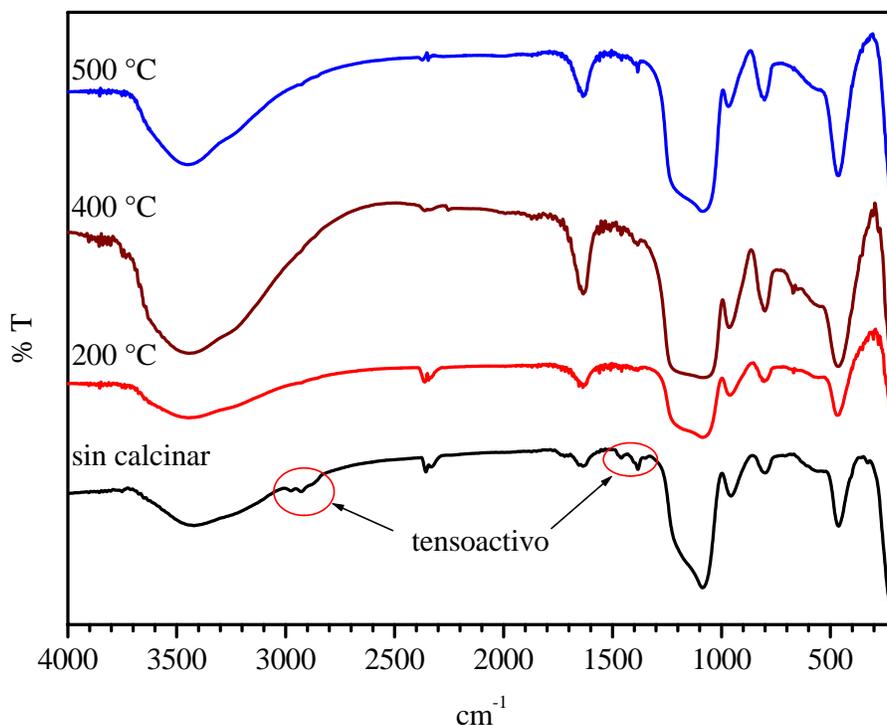
**Figura 3.20. Análisis térmico del material SBA-15-3.**

La primera pérdida de peso corresponde al 13.8% de pérdida total, lo que se atribuye a la evaporación del agua y disolvente adsorbidos físicamente en el gel. Esta eliminación se realiza en dos etapas: una por debajo de 60°C donde se pierde sólo el 1.5 %, y la segunda pérdida que se realiza en el intervalo de temperatura de 60-180°C, que corresponde al 12.3% de pérdida total. Después de esta etapa hay un pico exotérmico entre 180- 420°C en el ATG centrado en 194.9°C que se atribuye a la descomposición de agentes orgánicos<sup>(49)</sup>. Durante esta etapa se pierde el 24 % de peso total; esta descomposición se realiza en una sola etapa. Finalmente una pérdida adicional de 4.2% se localiza en el intervalo de 420-800°C y se asigna frecuentemente a la deshidroxilación de grupos silanol y combustión de coque residual<sup>(144)</sup>.

### 3.2.3. Espectroscopia Infrarroja de SBA-15

En la [Figura 3.21](#) se muestra los espectros de FTIR para el material SBA-15-3 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas 200, 400 y 500°C. Los espectros permiten observar el proceso de eliminación del tensoactivo. Para todos los materiales la evolución de los

espectros de FTIR con respecto a la temperatura de calcinación son similares sólo se observan pequeñas diferencias en la intensidad de las bandas, por ésta razón se presentan los espectros para el SBA15-3.



**Figura 3.21. Espectros FTIR para la muestra SBA-15-3 sin calcinar y calcinada a 200 400 y 500°C.**

Para la muestra sin calcinar se puede ver que en el intervalo de número de onda comprendido entre 2800-3100 y entre 1250-1500  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas atribuidas a los modos de alargamiento y flexión del enlace C-H provenientes del tensoactivo (copolímero tribloque)<sup>(145)</sup>, que se encuentra ocluido en el sólido. Como se puede observar estas bandas casi se eliminan a 200°C, pero aún hay pequeñas trazas de tensoactivo. Calcinando a 500°C se garantiza la eliminación completa de éste.

En los espectros se observa una banda ancha alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  típica de vibraciones de alargamiento del enlace OH de los grupos silanol (Si-OH) de la estructura del polímero y probablemente, en el caso donde no se ha calcinado, a agua, que están ocluidos en el sólido. Aproximadamente a 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda correspondiente a la vibración de

flexión del enlace OH. La banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de alargamiento de los enlaces Si-O, mientras que las bandas observadas en  $903\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces Si-OH. Finalmente, las bandas observadas a  $600$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de flexión del enlace enlace O-Si-O<sup>(121)</sup>.

### 3.2.4. Isotermas de Adsorción de materiales SBA-15

Las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre los materiales SBA-15 (y que consisten en una colección de poros cilíndricos no interconectados de diámetro variable) se utilizan para obtener información acerca de la mesoporosidad<sup>(146,147)</sup>. En las Figuras 3.22 a 3.25 se presentan las isotermas correspondientes a estos materiales. En todos los casos, las isotermas son de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC y lo cual es característico de materiales mesoporosos. A diferencia de los resultados de adsorción para MCM-41, en los materiales tipo SBA-15 se puede observar un evidente ciclo de histéresis tipo H1. Además, la condensación capilar se realiza a más alta presión relativa  $p/p^\circ \approx 0.70$

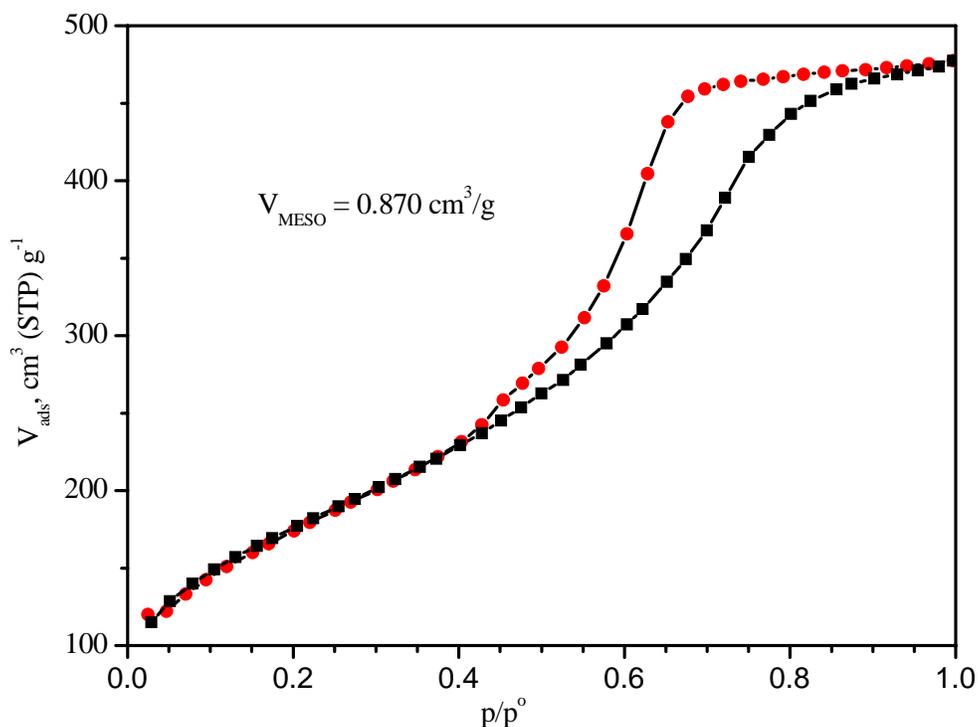


Figura 3.22. Isoterma de sorción de  $N_2$  para la muestra SBA15-I.

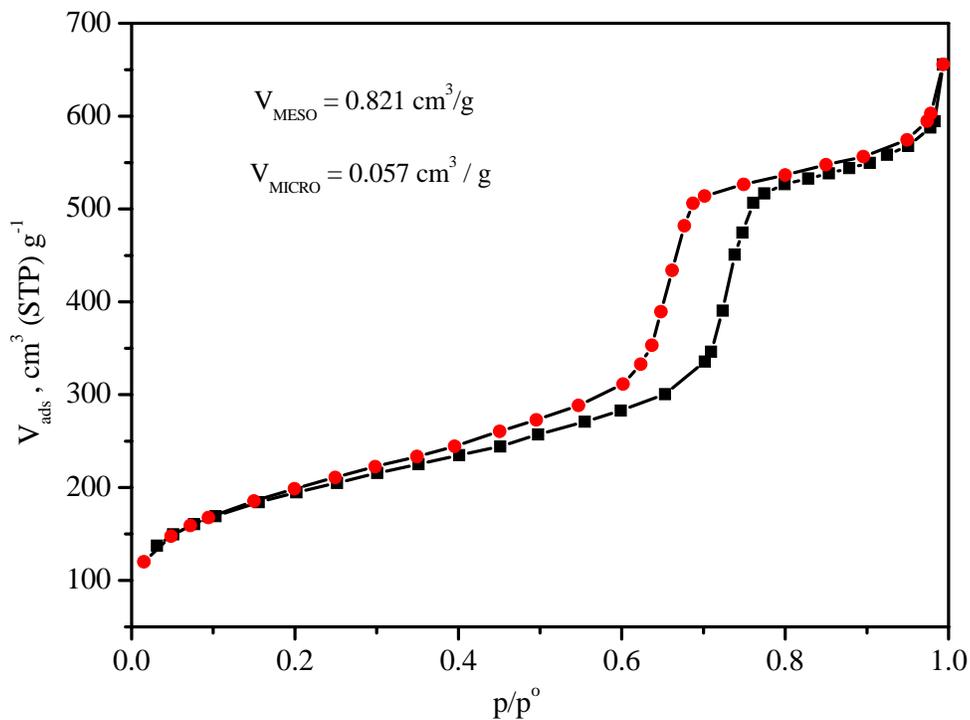


Figura 3.23. . Isotherma de sorción de  $N_2$  para la muestra SBA15-2.

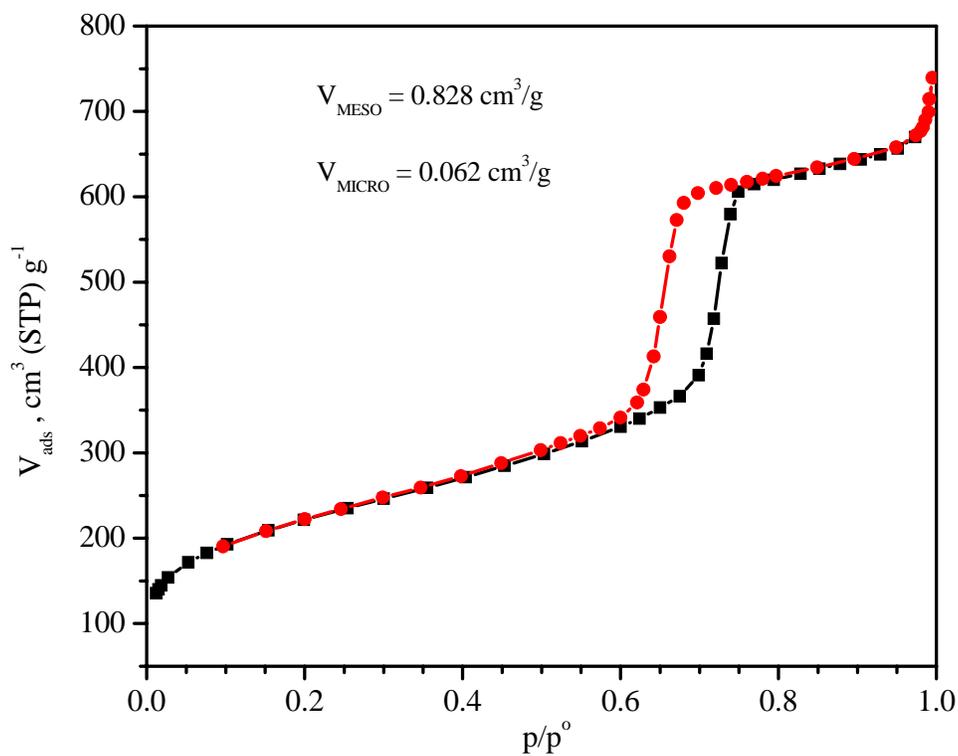


Figura 3.24. Isotherma de sorción de  $N_2$  para la muestra SBA15-3.

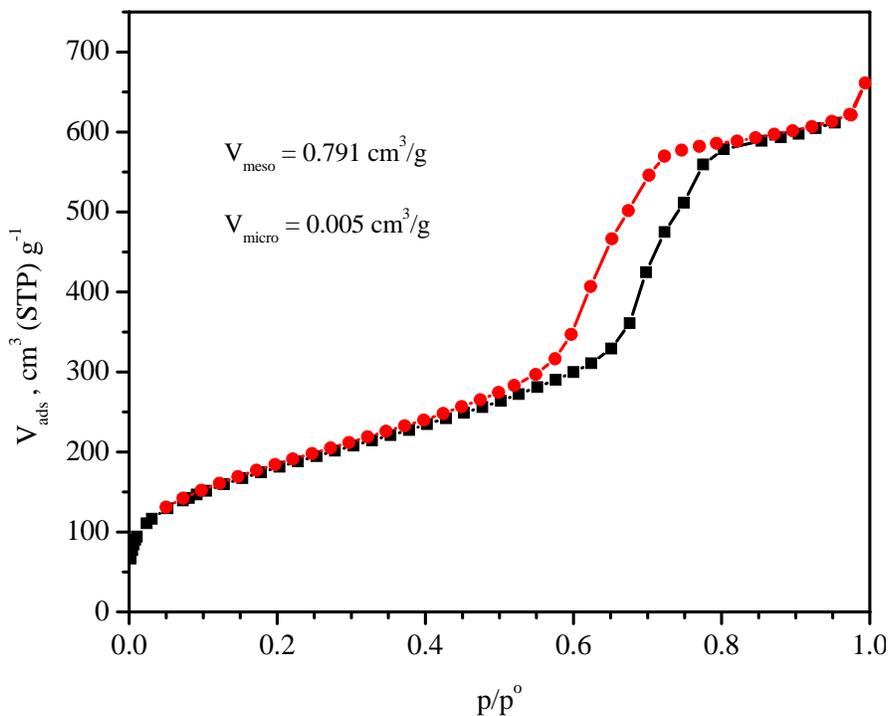


Figura 3.25. . *Isoterma de sorción de  $N_2$  para la muestra SBA15-4.*

En las isothermas de adsorción/desorción de sólidos SBA-15 se distinguen tres regiones bien definidas

- i) adsorción monocapa-multicapa
- ii) condensación capilar
- iii) adsorción en multicapa sobre la superficie exterior de la partícula<sup>(50)</sup>

Algo notable en todas las isothermas es la existencia de una meseta a una presión de vapor relativa alta, la cual indica la existencia de un volumen de poros limitado y también de un sólido mesoporoso.<sup>(148)</sup> Los parámetros estructurales del arreglo de poros derivados de la curva de adsorción están listados en la Tabla 3.4.

Para obtener una buena concordancia, entre el método BJH y el método NLDFT, es necesario realizar estimaciones de tamaño de poro (por BJH) con base en una modificación de la ecuación de Kelvin que tome en consideración el campo de potencial de adsorción que emana de las paredes sólidas del adsorbente hacia las moléculas del adsorbato. En este contexto, las condiciones críticas de condensación capilar y evaporación que se presentan

en los poros cilíndricos se pueden calcular utilizando un tratamiento previamente desarrollado por Broekhoff y Boer (BdB)<sup>(149,150)</sup>. Los materiales tipo SBA-15, sintetizados en esta tesis, se utilizaron para realizar un estudio comparativo entre las distribuciones de tamaño de poros, calculadas por los métodos BJH-BdB y NLDFT<sup>(151)</sup>.

**Tabla 3.4. Área superficial y volumen de poro de los materiales SBA-15.**

	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$A_{\text{NLDFT}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{T}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{MESO}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{MICRO}}$ (cm <sup>3</sup> /g)
SBA15-1	641	530	0.870	0.870	0
SBA15-2	697	658	0.878	0.821	0.057
SBA15-3	645	610	0.890	0.828	0.062
SBA15-4	654	630	0.796	0.791	0.005

Para SBA15-1 se obtiene un área superficial BET de 641 m<sup>2</sup>/g (Tabla 3.4), mientras que el área calculada utilizando la gráfica-t (un gráfico del espesor de la capa adsorbida versus el volumen adsorbido) es de 636 m<sup>2</sup>/g; esta cercanía entre las dos áreas indica que el material no presenta microporos en sus paredes. Esto último puede ocurrir durante la síntesis, ya que al utilizar una baja concentración de tensoactivo y/o una elevada temperatura de síntesis se pueden producir fisuras en las paredes, túneles microporosos entre ellas o bien hasta el colapso de los poros como se puede demostrar por DRX. Para los otros materiales se obtienen cantidades pequeñas de microporos dentro de la estructura. Esta cantidad de microporos se hizo evidente a partir de la gráfica-t. Para los otros materiales (SBA15-2, SBA15-3, SBA15-4), sí se tiene la presencia de microporos en las paredes (Tabla 3.4).

Estos microporos, como varios autores lo han explicado previamente<sup>(152)</sup>, se deben a que las moléculas libres del tensoactivo empleadas en la síntesis de materiales de SBA-15 pueden quedar atrapadas entre las micelas cilíndricas que dan lugar a la estructura de mesoporos ordenados. La eliminación térmica de estas moléculas individuales de tensoactivo crea algunos túneles entre cilindros vecinos así como dos tipos de porosidades: (i) una regular formado por el empaquetamiento hexagonal de poros cilíndricos y (ii) una microporosidad que puede llegar a interconectar los mesoporos cilíndricos contiguos.

En la tabla 3.5 se observa un buen acuerdo entre los valores de los diámetros de poro obtenidos por los métodos BJH-BdB y NLDFT. La corrección hecha sobre la ecuación de Kelvin en el método BJH-BdB es lo que ha permitido esta concordancia. Tomando el máximo de la distribución de tamaños de poro se obtienen diámetros entre 6 y 8 nm y espesores de pared entre 2 y 3 nm (Tabla 3.5).

**Tabla 3.5. Diámetros y espesor de pared de los poros, para los materiales SBA-15 calculados por diferentes métodos.**

	$d_p^{des} (BJH)$ (nm)	$E_p^{des} (BJH)$ (nm)	$d_p^{des} (NLDFT)$ (nm)	$E_p^{des} (NLDFT)$ (nm)
SBA15-1	6.74	2.96	6.59	3.11
SBA15-2	7.12	2.96	7.78	2.3
SBA15-3	7.68	2.11	7.90	1.89
SBA15-4	7.92	2.21	7.87	2.26

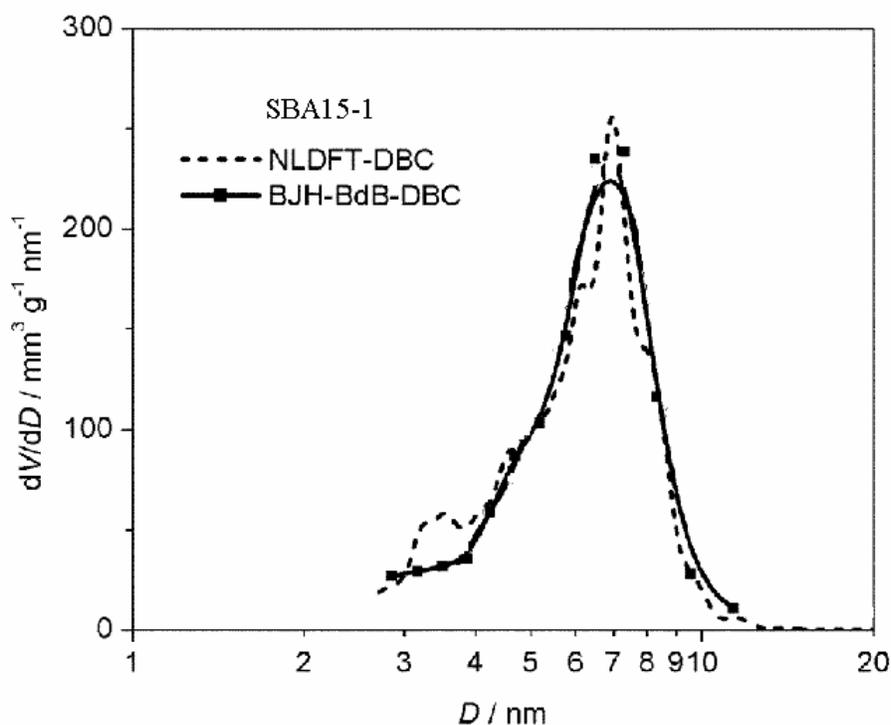
Las características de llenado de los materiales de SBA-15 se deben a que a bajas presiones relativas los microporos entre paredes se saturan con adsorbato y posteriormente se realiza el llenado de los mesoporo cilíndricos. Un análisis cuidadoso y detallado de la textura de algunos sólidos SBA-15<sup>(153)</sup> muestra la existencia de poros tubulares ondulantes (en vez de poros de sección constante) los cuales pueden ser llenados por adelantado y vaciarse con retraso, con respecto a poros cilíndricos de sección constante. Las curvas de barrido dentro del ciclo de histéresis proporcionan evidencia directa (adsorción por adelantado) o indirecta (simple bloqueo de poros) de estos dos últimos fenómenos<sup>(153)</sup>.

Las Figuras 3.26, 3.27 muestran las distribuciones de tamaño de poros calculadas por el procedimiento BJH-BdB y NLDFT para los materiales SBA15-1 y SBA-15-2. Para la muestra SBA15-1 las distribuciones son relativamente anchas, y hay un acuerdo satisfactorio entre estos dos métodos.

La aplicación de las ecuaciones BdB evidencia los siguientes efectos:

(i) el espesor crítico de la capa adsorbida (antecesor de la transición de la fase vapor-líquido) que ocurre en un poro cilíndrico a una cierta  $p/p^0$  dado es mayor que el valor correspondiente obtenido de la ecuación clásica de Kelvin, en la cual la atracción del adsorbente hacia las moléculas de adsorbato no está incluido directamente,

(ii) la forma crítica del menisco de desorción no corresponde más a una geometría hemisférica (como lo prevee la ecuación de Kelvin) y su verdadera forma está implícitamente incluida en la ecuación BdB.

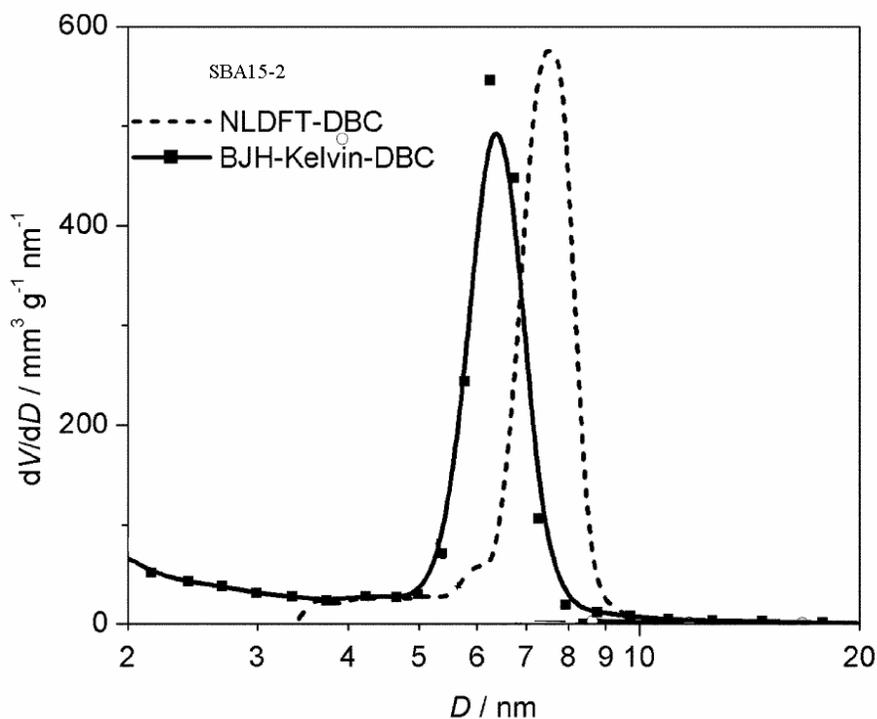


*Figura 3.26. Distribución de tamaño de poros para SBA15-1.*

Igualmente, para un poro cilíndrico de un diámetro dado, el efecto (i) causa que la condensación capilar ocurra a una presión relativa más baja que la predicha por la ecuación de Kelvin. Además, el efecto de (i) más (ii) produce (en un poro cilíndrico de un tamaño dado) una mayor estabilidad hacia la condensación capilar con respecto a un tratamiento de Kelvin puro (como el que se emplea en el método clásico BJH); una vez más la presión

relativa a que este poro se vacía de condensado capilar es menor que el valor predicho por el cálculo clásico de Kelvin.

Así, el efecto incluido mediante el término del potencial de adsorción en la ecuación BdB ocasiona que la condensación o evaporación ocurran a tamaños del poro más grandes que aquellos que predice la visión clásica de Kelvin.

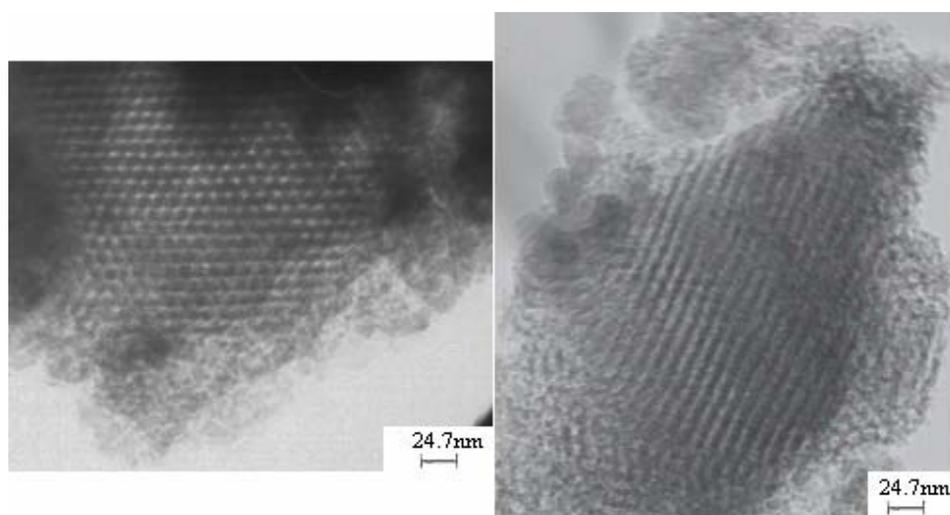


*Figura 3.27. Distribución de tamaño de poros para SBA15-2.*

Finalmente, debe decirse que para el material SBA15-2, el acuerdo entre las curvas de distribución de tamaños de poro calculadas por los métodos BJH-BdB y NLDFT, son muy satisfactorios (Fig. 3.27). En este sólido los poros son más grandes con respecto al del material SBA15-1 y, por lo tanto, el tamaño del poro se sobreestima por unos 0.7–1 nm mediante el tratamiento BJH-BdB con respecto al resultado NLDFT.

### 3.2.5. Microscopia electrónica de alta resolución para SBA-15

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para los materiales tipo SBA-15 calcinados, que se muestran Figuras 3.28 a 3.34, indican un arreglo de mesoporos hexagonales bien ordenado. Se confirma con esto que el SBA-15 tiene una estructura hexagonal en dos dimensiones p6m. Los poros cilíndricos pueden observarse por arriba y por los lados, pudiendo distinguir entre la boca de los poros y la pared del tubo, dependiendo de cómo llegue el haz de electrones a la muestra.



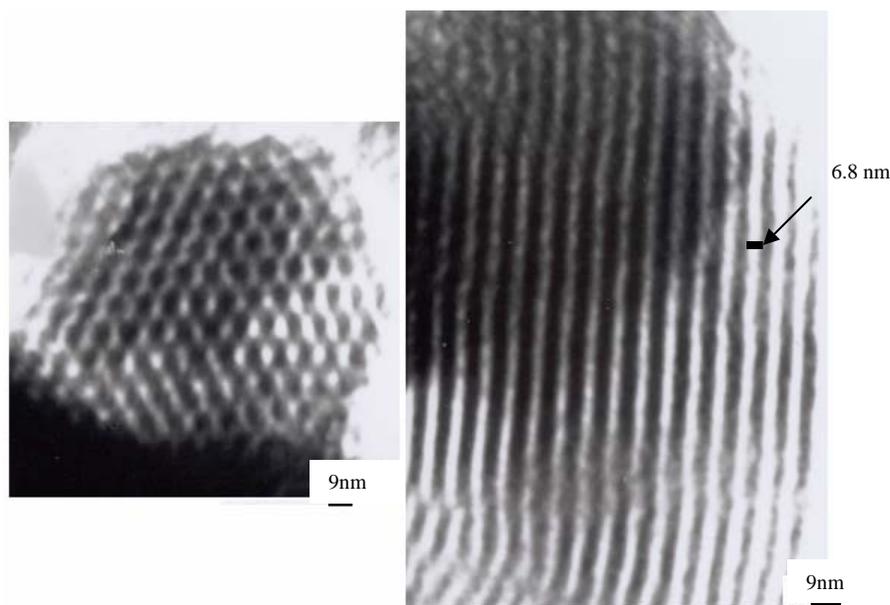
**Figura 3.28. Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de la muestra SBA15-1 haz de electrones a) paralelo b) perpendicular al eje principal de los poros.**

Cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los cilindros se puede observar un arreglo hexagonal bien ordenado, Figuras 3.28a, 3.29a mientras que cuando el haz de electrones es perpendicular al eje principal el arreglo hexagonal de los poros es visto de lado dando como resultado una imagen como de canales, Figuras 3.28b, 3.29b. Con estas imágenes típicas de MET se puede estimar el diámetro de poro y el parámetro de red. Los parámetros obtenidos de las imágenes se presentan en la Tabla 3.6. Los valores del diámetro de poro son muy semejantes a los ya obtenidos por métodos de adsorción lo que significa que son confiables nuestros resultados.

Para la muestra SBA15-1 no se observa claramente el arreglo bien definido y se ve como si los tubos se dividieran; es decir, no se observa claramente una estructura bien ordenado lo cual confirma lo que se había demostrado por DRX.

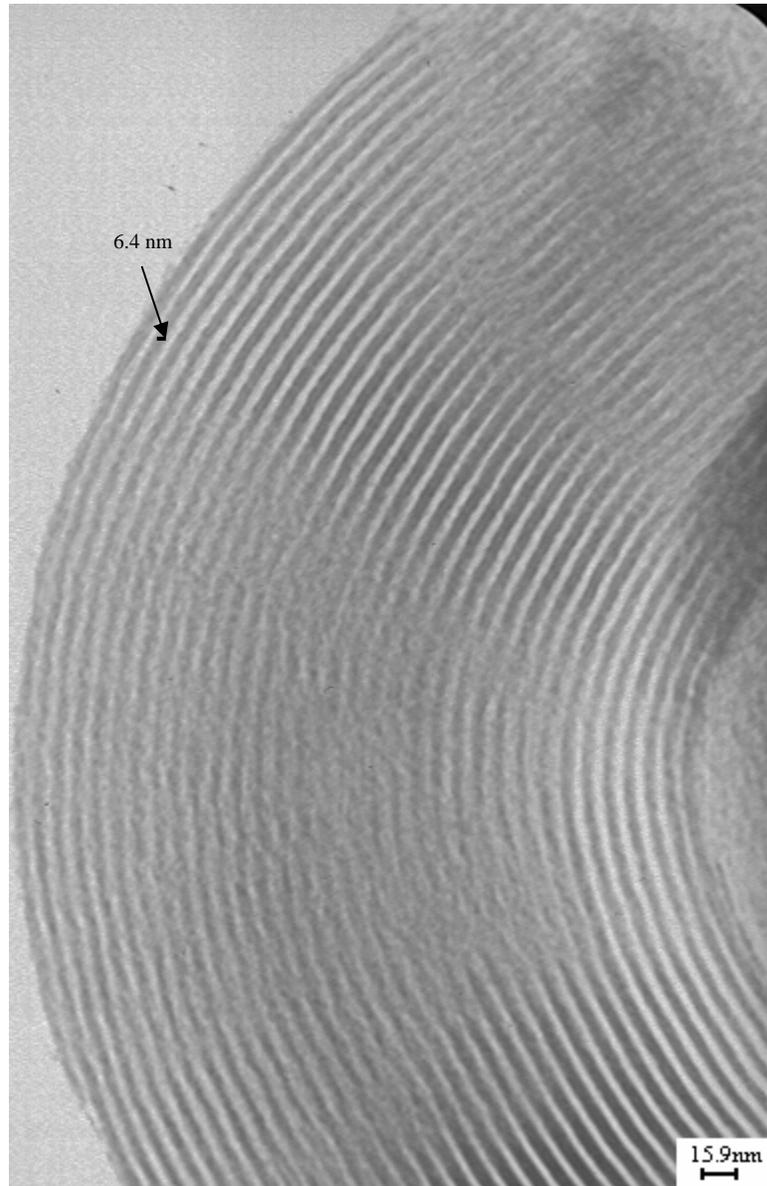
**Tabla 3.6. Valores del diámetro de poro y espesor de la pared obtenidos por TEM.**

	$d_p$ (MET)	$E_p$ (MET)
SBA15-1	7.0	3.5
SBA15-2	6.9	4.3
SBA15-4	7.0	3.8

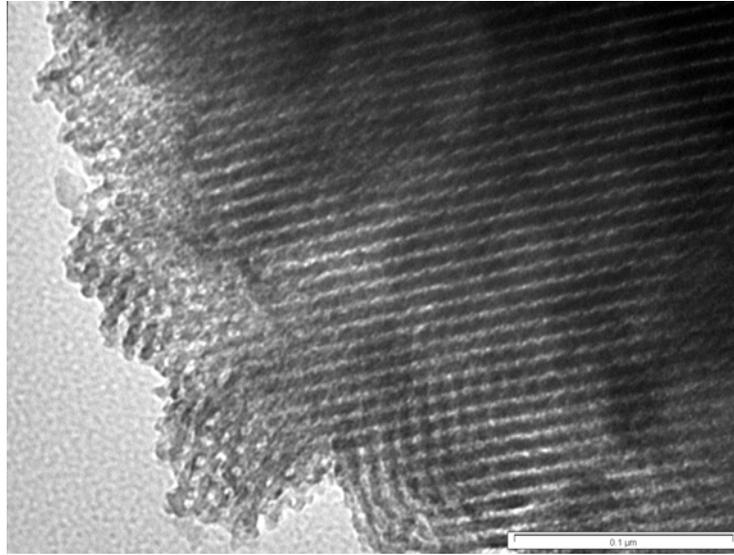


**Figura 3.29. Imágenes de MET de la muestra SBA15-2 haz de electrones a) paralelo b) perpendicular al eje principal de los poros.**

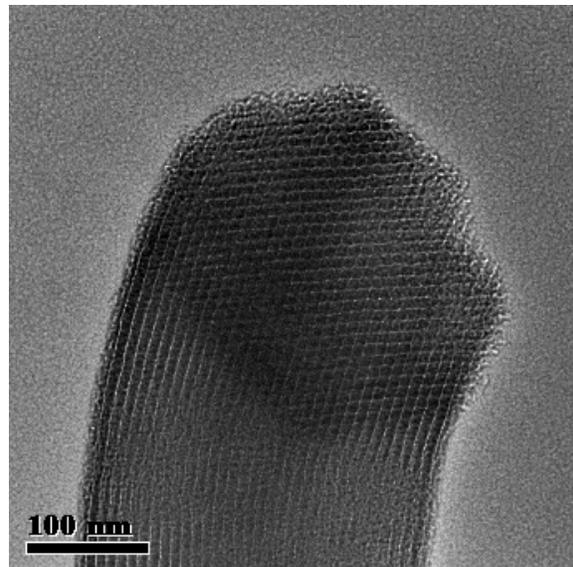
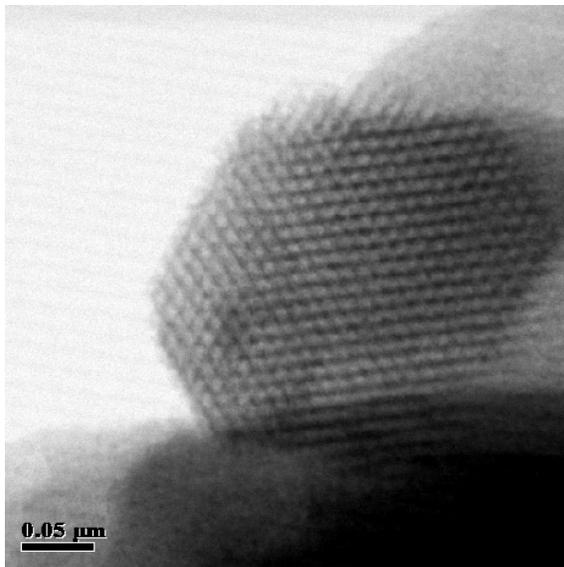
En el caso de la muestra SBA15-2 podemos observar una imagen que se asemeja a un panal de abejas y en la [Figura 3.29](#) se observa como se curvan los tubos obtenidos. Para el material de SBA15-3 pudimos observar las dos direcciones en la misma imagen; esta imagen se presenta como un ramillete de capilares en la [Figura 3.32](#).



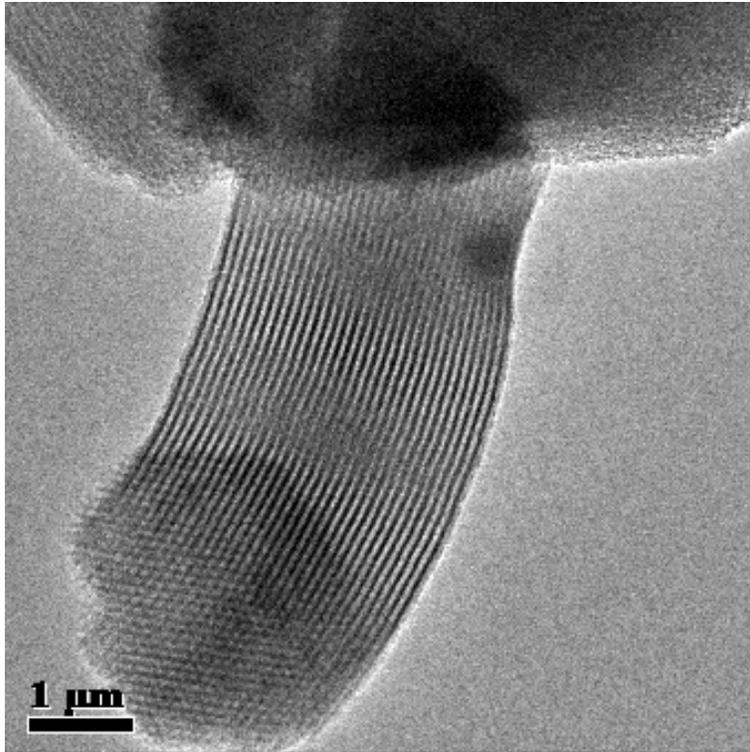
**Figura 3.30.** Imagen de MET de la muestra SBA15-2.



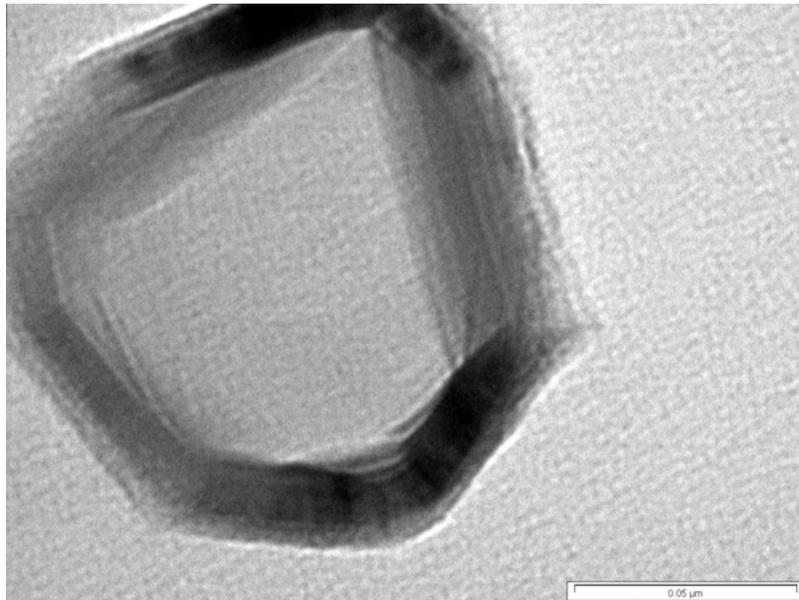
*Figura 3.31. Imagen de MET de la muestra SBA15-4.*



*Figura 3.32. Imagen de MET de la muestra SBA15-3.*



*Figura 3.33. Imagen de MET de la muestra SBA15-3.*



*Figura 3.34. Imagen de MET de la muestra SBA15-2.*

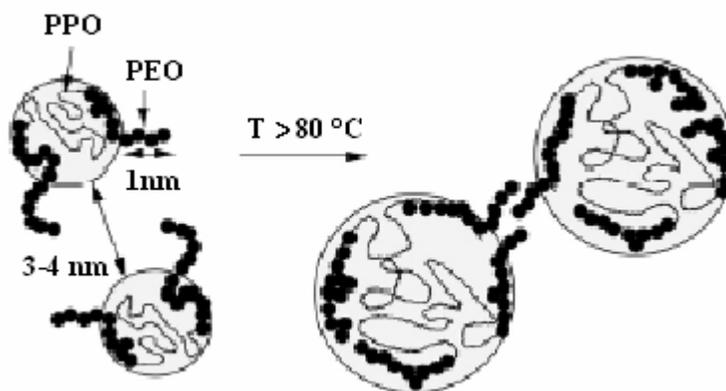
Los resultados anteriores comprueban que los copolímeros tribloque tipo PEO-PPO-PEO, (P104 y P123), tensoactivos, no iónicos, son muy útiles como agentes de ahormado en la preparación de mesoporos con estructura hexagonal (SBA-15), debido a sus propiedades de ordenamiento mesoestructural y a su carácter anfifílico como ya lo han reportado varios autores<sup>(51,147)</sup>.

Para el P123 se sabe muy bien las condiciones de síntesis para obtener la fase hexagonal, sin embargo para P104 no existen datos suficientes. En este trabajo se demostró que para este tensoactivo, la temperatura ideal en la obtención de estructuras hexagonales se puede hacer con una primer etapa a 50°C por 1 día y 80°C por dos días, y así obtener óptimos tamaño de poro y espesor de pared de la sílice. Con estas condiciones de síntesis se obtiene una estructura hexagonal bien ordenada que no contiene microporos o solo una cantidad de ellos se encuentra presente, comparada con los materiales que se obtienen al utilizar P123<sup>(147)</sup>.

La obtención de tamaño de poro más grande y paredes delgadas cuando se utiliza temperaturas de 50 y 80°C y con un mayor tiempo de reacción, se debe a la protonación o la dependencia de temperatura con la hidrofiliidad del bloque PEO de los copolímeros sobre condiciones ácidas de síntesis o la combinación de los dos<sup>(147)</sup>.

Para el caso del material SBA15-3, los materiales calcinados no solo presentan mesoporosidad ( $d_p > 2\text{nm}$ ) debido al arreglo hexagonal de agregados cilíndricos sino también microporosidad ( $d_p < 2\text{nm}$ ) liberados por PEO, la presencia de microporos en las paredes se debe al comportamiento micelar del P123, tensoactivo no iónico, que se han estudiado extensamente en medio acuoso en la ausencia de sílice<sup>(154)</sup>. Las micelas no iónicas se rodean por una capa de óxido de polietileno hidratado (PEO) que sobresale por casi 1 nm de la superficie micelar como se representa en la [Figura 3.35](#)<sup>(155)</sup>. Cuando se forma una solución micelar isotropica, la repulsión entre crestas opuestas de cadenas hidratadas de PEO llevan a las micelas a una distancia de por lo menos 3-4 nm. Las cadenas de PEO pertenecientes a micelas adyacentes no comparten su corona de hidratación. Cuando la temperatura de reacción aumenta el agua se convierte en un solvente menos

efectivo, las cadenas de PEO se salen de la superficie de la micela y se forma una atracción intermicelar neta originado por las interacciones entre PEO-PEO entre micelas adyacentes. En el punto de enturbiamiento ( $85^{\circ}\text{C}$  para el caso del P123) las micelas interactúan fuertemente para formar agregados separados entre si.



**Figura 3.35. Representación esquemática de las micelas de hidratación al aumentar la temperatura.**

Para los materiales SBA-15-2 en donde no se observa la presencia de microporos lo podemos atribuir a que en el etapa inicial (baja temperatura) las paredes de la sílice reproducen la topología de las esfera de hidratación de las cadenas de PEO en agua, y por consiguiente no se forman microporos entre las micelas.

Cuando la mesofase precursora formada a  $35^{\circ}\text{C}$  se calienta a temperaturas mayores de  $80^{\circ}\text{C}$ , esta estructura fina (que corresponde a la solución de templado micelar) no se conserva, el tamaño de mesoporos estructurales aumenta, el espesor de las paredes disminuye, la ultramicroporosidad desaparece y la conectividad entre los poros aparece. La temperatura en la cual estos fenómenos comienzan a ocurrir está muy cerca del punto de enturbiamiento del tensoactivo, lo cual indica una baja solvatación de las cadenas de PEO.

A temperatura ambiente las cadenas PEO son hidrófilicas mientras PPO tienden a ser hidrofóbicas, de esta manera conducen la formación de micelas cilíndricas directas con la cadena PEO hacia afuera. La cadena PEO de los pluronics pueden ocluirse profundamente dentro de las paredes de la sílice y por lo tanto la densidad de las paredes puede no ser uniforme.

### 3.3. Monolitos de sílice tipo SBA-16

#### 3.3.1. Propiedades Físicas de los monolitos

Las propiedades físicas de los monolitos obtenidos se describen a continuación. De las síntesis realizadas para la preparación de monolitos de sílice tipo SBA-16, sólo con las relaciones molares F127/TEOS de 0.0064 y 0.0079 se obtienen monolitos, pero sólo para la segunda relación (MONO-5) los monolitos de sílice mesoporosa tienen buena calidad óptica (transparentes en la región UV-visible) como se puede observar en la [Figura 3.36a](#). En ambos casos la resistencia mecánica es elevada, es decir no se rompen con facilidad. Para las otras relaciones, dadas en la Tabla 2.2 no se obtuvieron monolitos, sino que el material final fue un polvo de color blanco y desordenado como se confirmara mas adelante por DRX. Esto se debe a que la mayor parte de la sílice y tensoactivo en el gel forman compuestos orgánico-inorgánico, si hay una cantidad mayor o menor de sílice en el polimerización del gel en la superficie micelar se desfavorable la formación de la fase cúbica del SBA-16.

El tiempo de envejecimiento de los materiales para obtener los monolitos fue de 2 a 4 semanas después de hacer la solución inicial.



**Figura 3.36.** Fotografía de los monolitos de SBA-16 a) sin dopar b) dopado con 5% de  $\text{Cu}^{2+}$  (azul claro) c) dopado con 5 % de  $\text{VO}^{2+}$  (azul oscuro).

Al adicionar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$  como impureza a la solución inicial obtenemos monolitos de color azul claro para el caso de  $\text{Cu}^{2+}$  y azul oscuro para  $\text{VO}^{2+}$ , esta coloración está representada en la Figura 3. 36. Cuando se calientan los monolitos, con los iones como impureza hay un repentino cambio de color de azul a verde como puede ser observado en las [Figuras 3.37b, y](#)

3.38c respectivamente. Es importante destacar que este color verde permanece solo por aproximadamente 15 días para el caso del ion vanadilo y dura más para el caso del ión cobre como impureza, ya que regresan a su color inicial azul. En la [Figura 3.39](#) se ilustra la forma en la cual el monolito es resistente aún al doblarlo con unas pinzas, el monolito que se ilustra tiene una concentración de 5% de cobre.



*Figura 3.37. Monolito de SBA-16 dopado con  $\text{Cu}^{2+}$  sin calentar (color azul claro) y calentado a  $60^\circ\text{C}$  (color verde).*



*Figura 3.38. Monolito de SBA-16 dopado con  $\text{VO}^{2+}$  sin calentar (color azul oscuro) y calentado a  $60^\circ\text{C}$  (color verde).*

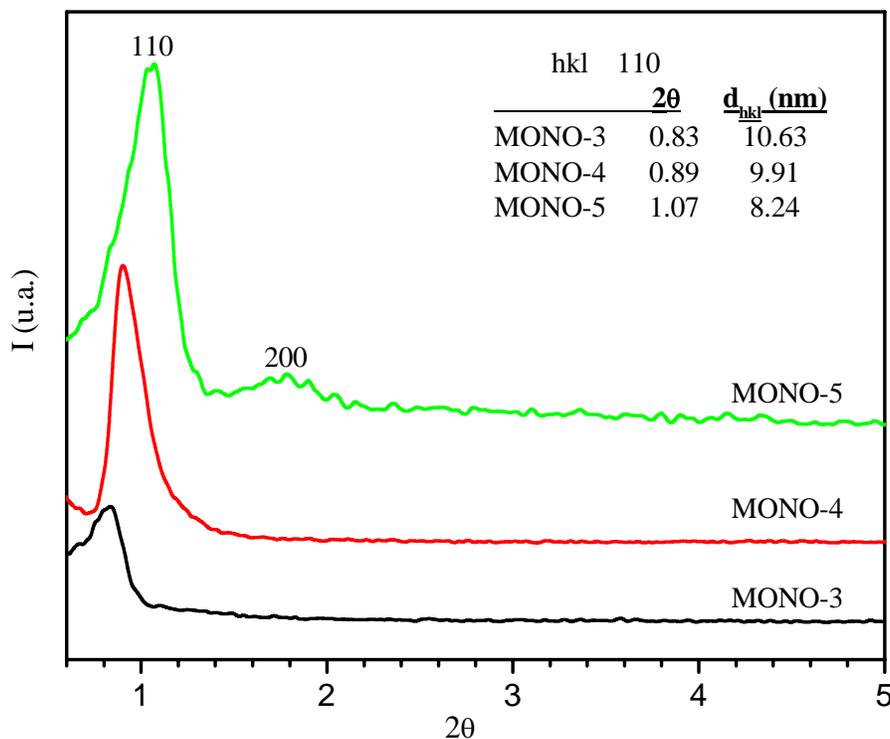


*Figura 3.39. Monolito de SBA-16 dopado con 5 % de  $\text{Cu}^{2+}$  doblado con una pinza.*

### 3.3.2. Difracción de rayos X

En la [Figura 3.40](#) se muestran los patrones de DRX para los materiales MONO-3, MONO-4 y MONO-5 calcinados; para los materiales MONO-1 y MONO-2 calcinados no se obtiene el pico característico de los materiales ordenados por lo que podemos decir que obtenemos una fase completamente desordenada. Los materiales MONO-4 y MONO-5 son altamente ordenados, lo que se puede comprobar por los patrones de DRX. El patrón de DRX para el material MONO-5 muestra un pico de difracción en  $2\theta = 1.07^\circ$  y para el caso de MONO-4 el pico se encuentra localizado en  $2\theta = 0.89^\circ$  pero la intensidad para éste último es menor.

Con base a estos resultados anteriores se puede decir que el grado de ordenamiento de los materiales de SBA-16 depende de la concentración inicial de F127 utilizado como tensoactivo, y que la mejor relación molar [F127/TEOS], para la preparación de monolitos de SBA-16, con buena calidad óptica es la de 0.0079. El siguiente estudio se enfocará a los materiales MONO-5 sólo e impurificado con algunos iones, para obtener así materiales coloreados de buena calidad óptica.



**Figura 3.40.** Patrones de DRX para los manolitos calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

El patrón de DRX para el material MONO-5 calcinado muestra una fuerte reflexión 110 en  $2\theta = 1.07^\circ$  y se alcanzan a distinguir otro pico de menor intensidad localizados en  $2\theta$  de  $1.78^\circ$  que puede ser indexado como (211). Estas reflexiones corresponden a una estructura Im3m cúbica<sup>(156)</sup>.

Como para el caso de los materiales de MCM-41, de la ley de Braggs ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) y de la relación ( $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a_o^2$ ) podemos calcular el parámetro de la red cúbica ( $a_o$ ) y la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ). Haciendo los cálculos obtenemos los siguientes valores 8.23 nm para  $d_{110}$  y 11.63 nm para  $a_o$ .

El espesor de la pared del poro para la fase cúbica SBA-16 se calcula de acuerdo con la formula<sup>(157)</sup>.

$$E_p = \frac{\sqrt{3}a_o}{2} - d_p$$

$d_p$  es el diámetro de mesoporo, obtenido por adsorción de nitrógeno y  $a_o$  parámetro de red, calculado por DRX. El diámetro de poro calculado por adsorción es 8.9 nm por lo tanto el espesor de pared es de  $E_p = 1.17$  nm lo cual es comparable con datos reportados en la literatura<sup>(158)</sup>.

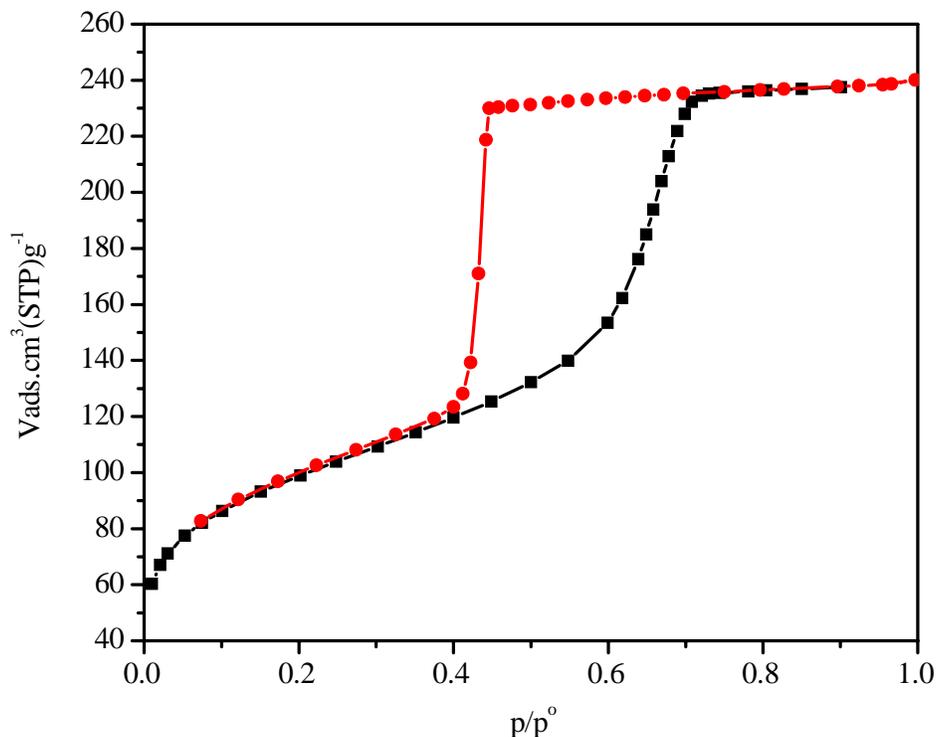
Este material consiste de cavidades esféricas en el intervalo de 6-10 nm de diámetro arregladas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (es decir con simetría Im3m), y conectadas a través de aperturas en los mesoporos de aproximadamente 2.0-2.5 nm que se encuentran a lo largo del plano cristalográfico [1, 1, 1].

### 3.3.3. Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 76 K

La isoterma de adsorción/desorción y la distribución de tamaño de poro del monolito de SBA-16 calcinado se presentan en la Figura 3.41. Los parámetros texturales derivados del análisis de la isoterma de sorción se presentan en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7. Parámetros de sorción de N<sub>2</sub> para SBA-16.**

A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>p</sub> (BJH) (nm)
256	177	293	259	8.9



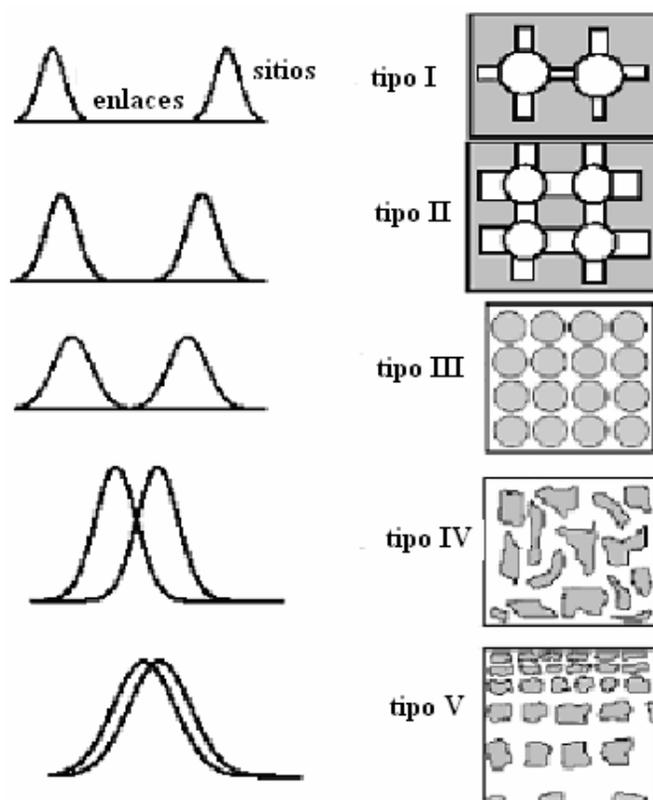
**Figura 3.41.** Isoterma de sorción a 76 K para el monolito tipo SBA-16.

Al igual que para los materiales MCM-41 y SBA-15 la isoterma de sorción es de tipo IV. El ciclo de histéresis corresponde a una forma H2 de la IUPAC para el monolito de SBA-16; este ciclo es ancho y presenta una amplia meseta. El punto de inepción del ciclo histéresis ocurre a un valor de  $p/p^0$  de aproximadamente 0.42; la súbita desorción que se presenta alrededor de este valor corresponde a un fenómeno de cavitación<sup>(159)</sup>. Este último fenómeno consiste en la nucleación de burbujas dentro de la fase condensada (cuasi-líquida) que permite desalojar abruptamente la casi totalidad de esta última fase.

De acuerdo a la forma del ciclo de histéresis, este sólido denota la presencia de poros en forma de tintero o cavidades esféricas dotadas de un gran cuerpo y comunicadas con sus vecinas por medio de cuellos estrechos. Las características anteriores provocan una condensación capilar gobernada por las dimensiones de los cuerpos esféricos y una evaporación capilar controlada por el tamaño de los cuellos, la separación entre la curva de adsorción y de desorción se debe a las características geométricas del sólido y a las contrastantes dimensiones de las cavidades y cuellos que la componen. Este sólido se puede caracterizar muy exactamente a partir del análisis de la

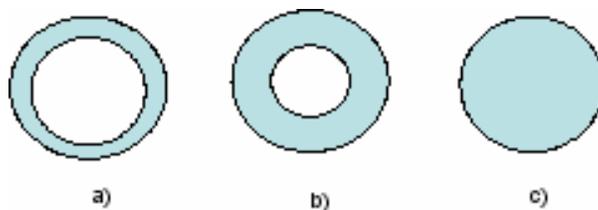
curva de adsorción, dado que se conoce la geometría de las cavidades. Por el contrario, el tamaño de los cuellos es imposible de determinar a partir de los datos de desorción, dado el fenómeno de cavitación, en el cual todos los cuellos son perneados concurrentemente por burbujas provenientes del líquido alojado en el interior de la estructura porosa.

La estructura porosa puede considerarse como correspondiente a un tipo I de acuerdo a la clasificación de Mayagoita y col.<sup>(160)</sup>, Figura 3.42; esta afirmación es avalada por la apariencia de las isothermas de sorción de N<sub>2</sub>.



**Figura 3.42. Clasificación de estructuras porosas de acuerdo al modelo dual de sitios y enlaces. Las áreas en blanco corresponden a los poros, mientras que las áreas en gris corresponden a la fase sólida.**

Para un ciclo de histéresis H2, como el correspondiente a SBA-16, la condensación capilar está entonces gobernada por las dimensiones de los cuerpos y la evaporación capilar controlada por la irrupción del fenómeno irreversible de cavitación.



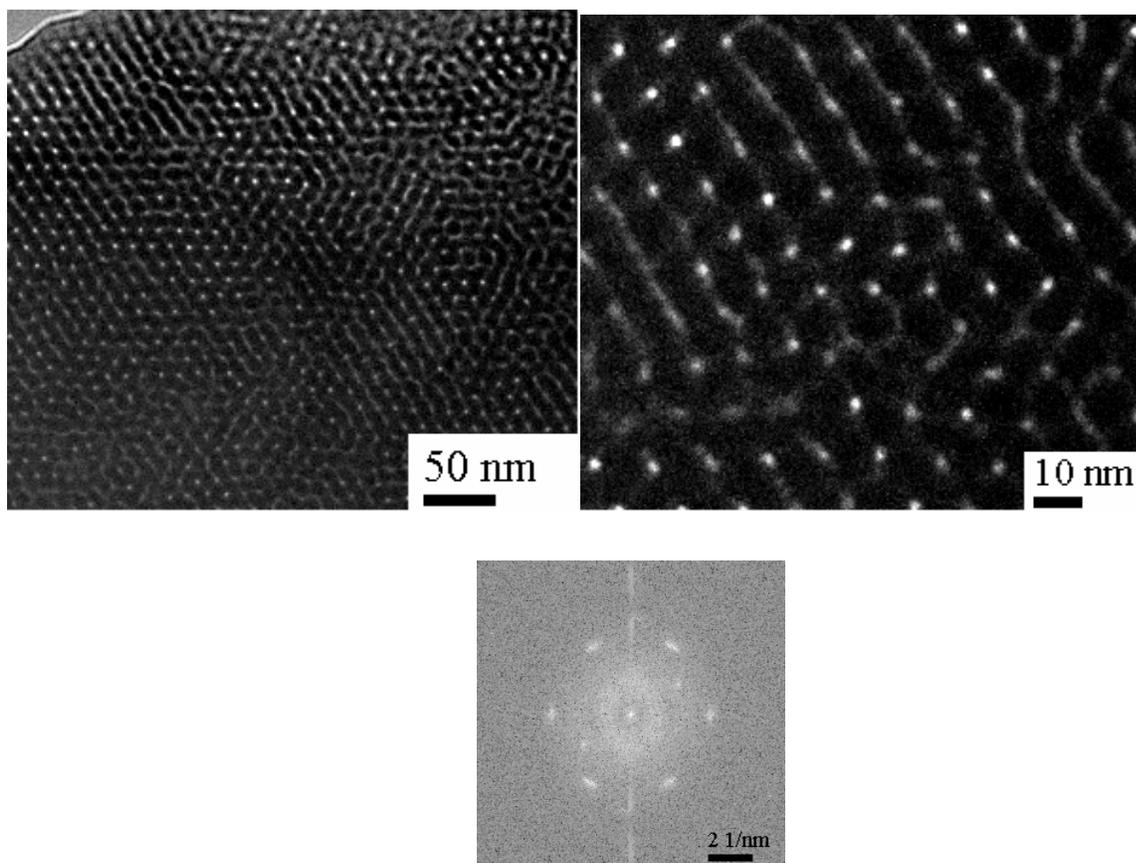
**Figura 3.43. Representación esquemática del llenado de poros esféricos.**

El mecanismo de llenado de un material SBA-16 con condensado capilar empieza con una capa adsorbida en las paredes de todos los poros una vez que el sólido se pone en contacto con un gas o vapor. Cuando se aumenta progresivamente la presión de este fluido los poros se van llenando paulatinamente de acuerdo a su tamaño; una vez que la presión alcanza un valor crítico la interfase líquido-vapor avanza inexorablemente hacia el centro del poro ocupándolo completamente con condensado capilar y provocándose así el llenado irreversible del poro, [Figura 3.43](#).

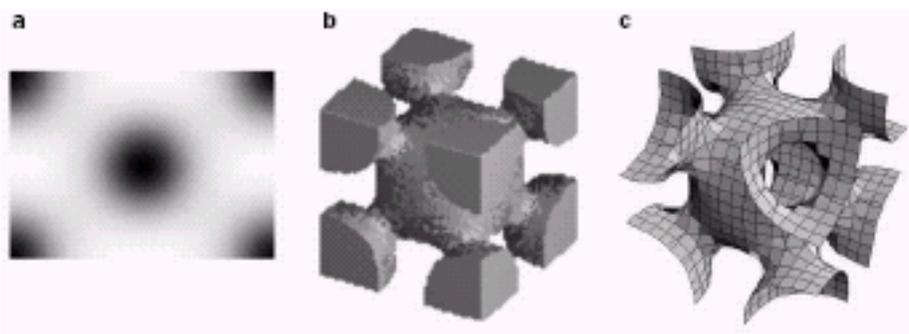
### 3.3.4. Microscopia electrónica de transmisión TEM

En la [Figura 3.44](#) se muestran las micrografías del monolito tipo SBA-16 calcinado a 500°C y la correspondiente transformada de Fourier, la cual confirma la estructura cúbica. En esta figura se muestra algunos aspectos interesantes sobre las cavidades esféricas que forman este arreglo poroso así como algunos de los planos del cristal relacionado a la configuración cúbico centrado en el cuerpo para la muestra de SBA-16. Además estas imágenes revelan un buen orden estructural, dando idea de que se tiene una fase cúbica; además se puede ver que las muestras tienen periodicidad uniforme.

La estructura en 3D propuesta para este tipo de materiales, por algunos investigadores [Figura 3.45](#)<sup>(156)</sup> concuerda con nuestros resultados. Las cavidades esféricas de aproximadamente 9.5 nm de diámetro están arregladas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo y conectadas a través de mesoporos abiertos de aproximadamente 2.3 nm a lo largo de la dirección [111].



*Figura 3.44. Imagen de MET para el monolito de SBA-16 a diferentes ampliificaciones y transformada de Fourier.*



*Figura 3.45. Representación de la Estructura cúbica 3D. a) mapa de potencial electrostático de SBA-16 paralelo a (110) a través del centro de la celda, b) arreglo en 3D de una cavidad c) superficie de la cavidad para SBA-16.*

### 3.4. Adición de impurezas paramagnéticas, $\text{VO}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , sobre Monolitos de SBA16

Los monolitos procesados por el método sol-gel, permiten la incorporación de iones de metales de transición y iones de tierras raras en su matriz <sup>(161-163)</sup>. Los iones de metales de transición se han utilizado como agentes de color en la industria del vidrio junto con tierras raras por varios siglos <sup>(164)</sup>. Su espectro consiste de un gran número de enlaces débiles. El coloreo de estos vidrios ocurre debido a la transición atómica en el orbital d de los metales incorporados y debido a la formación de partículas de óxidos metálicos.

La banda de absorción observada para matrices de sílice dopadas con iones de metales de transición se deben a las transiciones de los electrones nd del ion. Cuando los iones de metales de transición son coordinados con otros iones, los niveles de energía de estos electrones se dividen por el campo eléctrico de los iones coordinando en vez de ser degenerados como iones libres.

El estudio de los espectros electrónicos de los cationes introducidos intencionalmente en redes cristalinas o amorfas tiene una importancia fundamental en el desarrollo de modelos que expliquen la evolución estructural de estos materiales en función de la temperatura. Por lo tanto, es muy importante saber si estas impurezas quedan incorporadas en la estructura o son segregados en la superficie del material. Los espectros electrónicos de los cationes introducidos deben presentar cambios apreciables.

Al introducir iones de metales de transición en dióxido de silicio, estos ocupan ciertos sitios en la red y sus orbitales d, que son degenerados en el ion libre, se desdoblaron en diversas formas dependiendo de la simetría que los iones vecinos adquieran alrededor de dicho ion. Los espectros de los iones en  $\text{SiO}_2$  se deben al desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d debido a la simetría octaédrica o tetraédrica.

#### A) Difracción de rayos x

Los patrones de DRX, para los materiales de SBA-16 puro e impurificado con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$  se presentan en la [Figura 3.46](#). Estos patrones son característicos de SBA-16 y se alcanza a distinguir el pico de mayor intensidad indexado como (110) <sup>(156)</sup>.

Cuando se agrega el ion  $\text{Cu}^{2+}$ , en la red de SBA-16 como impureza, se obtiene un parámetro de red de 15.03 nm, 29 % mayor al obtenido para SBA16 puro, esto indica que el diámetro de poro aumenta por la influencia del ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Cuando se agrega el ion  $\text{VO}^{2+}$  como impureza el parámetro de red es de 11.44 nm 1.6 % menor al SBA16 puro, indicando con ello que hay una pequeña disminución en el diámetro de poro. Además se puede observar que el pico (110) es de menor intensidad sugiriendo que este ion afecta la estructura.

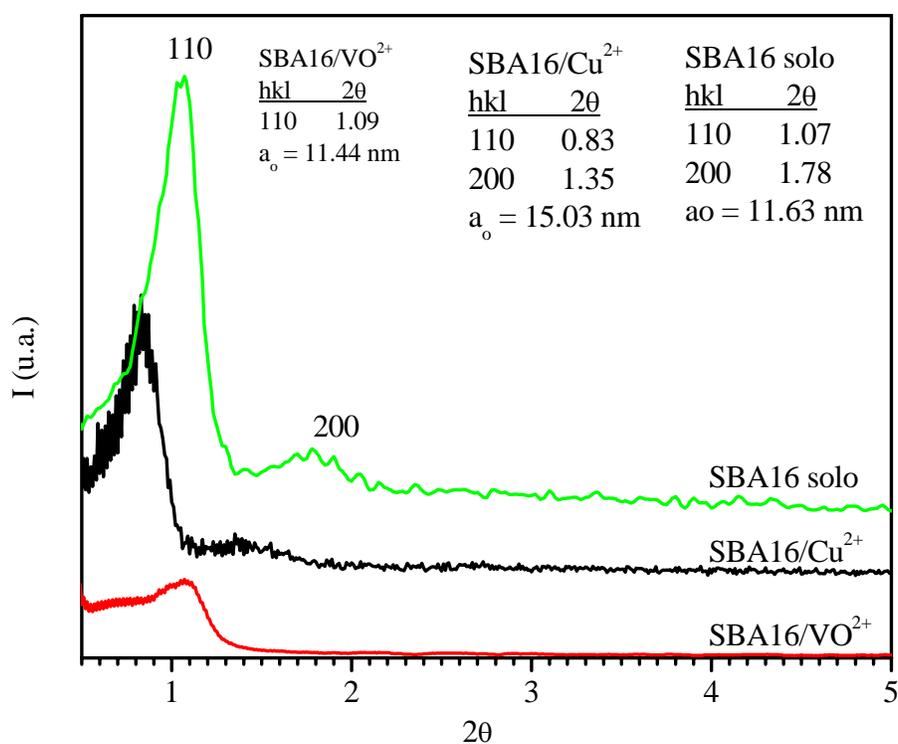
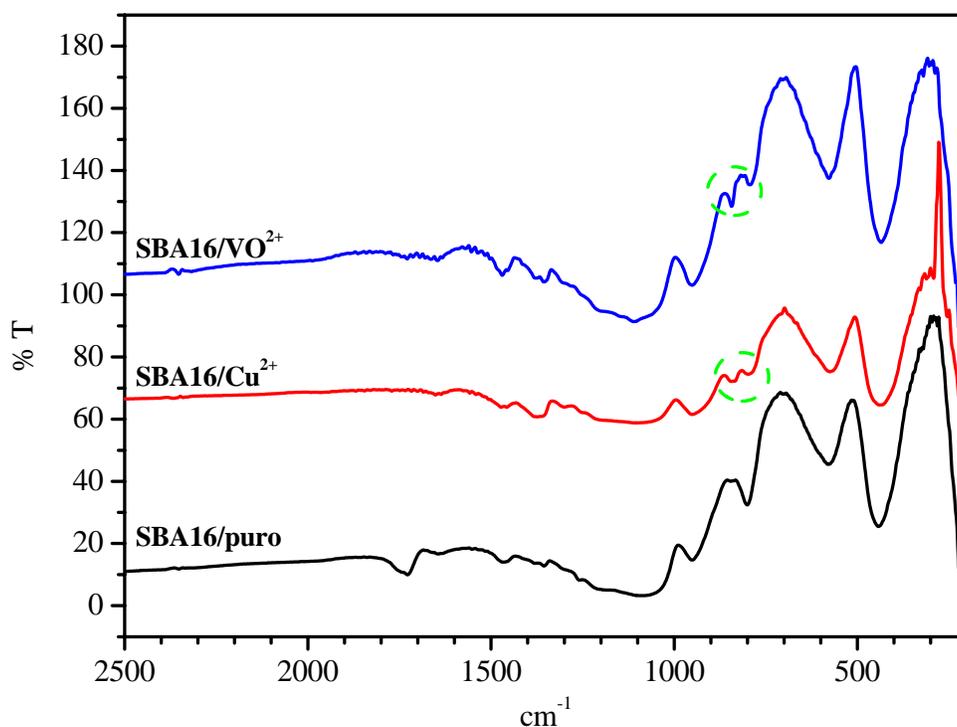


Figura 3.46. Patrones de DRX para SBA-16 solo e impurificado con 5% de  $\text{Cu}^{2+}$  y 5% de  $\text{VO}^{2+}$ .

### FTIR para los monolitos de SBA16

La Figura 3.47 muestra los espectro FTIR de las los materiales SBA16 antes de dopar y dopados con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$ . Como se puede ver se observan las bandas correspondientes al agua y la red de sílice que se está formando, pero además se puede observar para el caso de las muestras

dopadas una banda alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de alargamiento de los enlaces M-O (M=V, Cu).



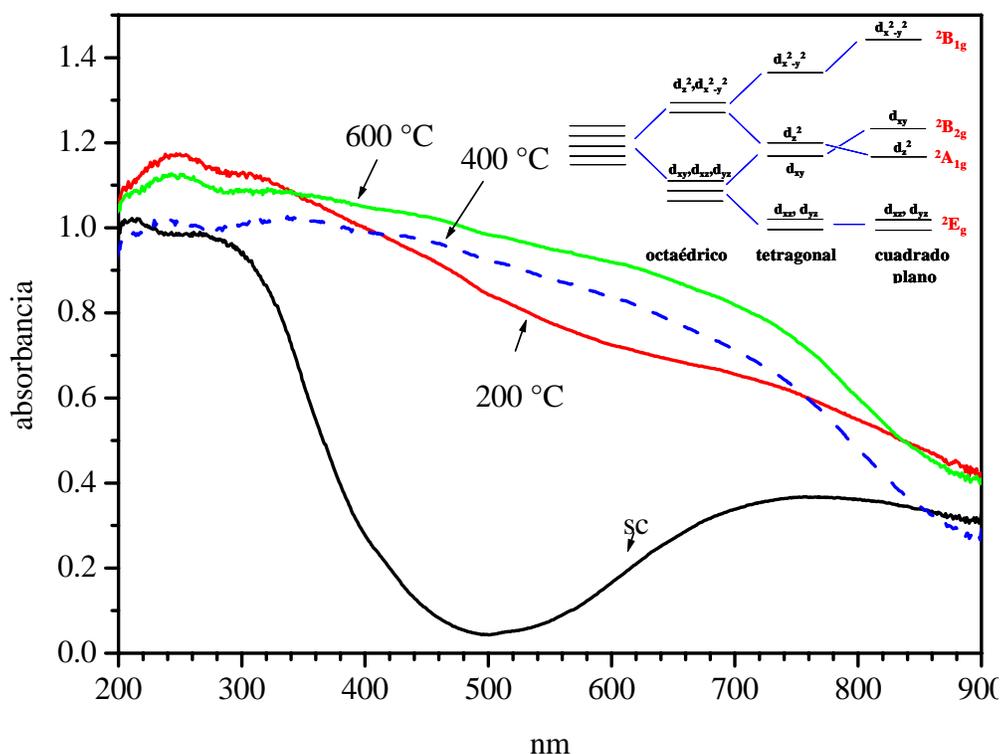
*Figura 3.47. FTIR para SBA-16 puro e impurificado 5% de  $\text{Cu}^{2+}$  y 5 % de  $\text{VO}^{2+}$ .*

### 3.4.1. Adición de impurezas paramagnéticas, $\text{Cu}^{2+}$

#### A) UV-Vis

En la [Figura 3.48](#) se muestran los espectros Uv-Vis, para el monolito de SBA-16 dopado con  $\text{Cu}^{2+}$ , calentado a diferentes temperaturas el espesor ( $\Delta x$ ) del material es 2 mm.

Para el monolito sin calcinar, se observa una banda de absorción con un pico alrededor de 780 nm, debida a la transición  ${}^2\text{E}_g - {}^2\text{B}_{1g}$ , la cual indica claramente la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la matriz del gel de  $\text{SiO}_2$  (simetría octaédrica).



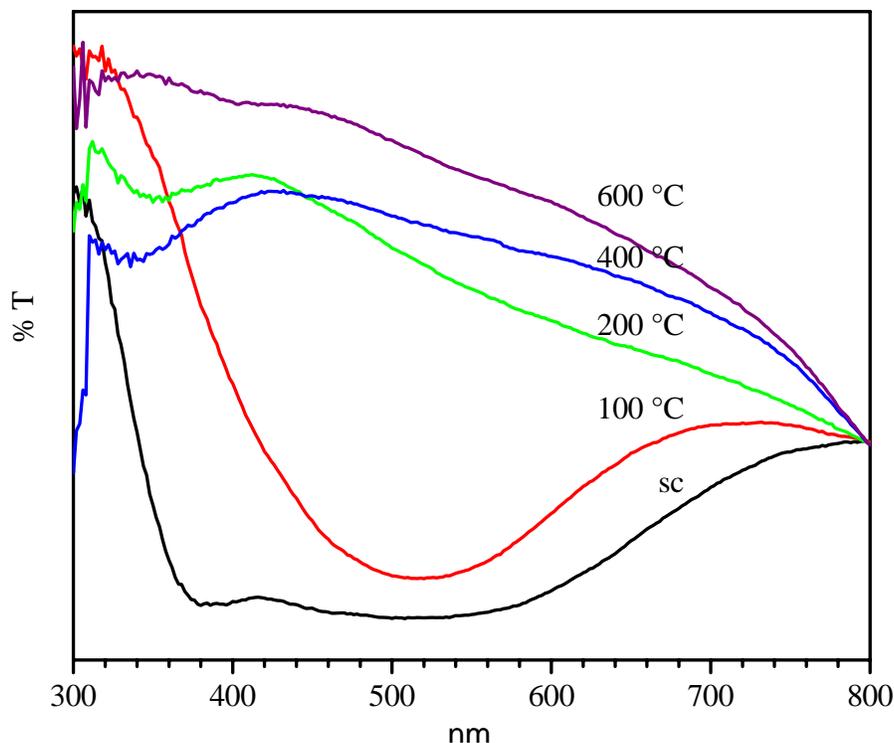
**Figura 3.48.** Espectros UV-Vis para el monolito con 5% de Cu<sup>2+</sup> a diferentes temperaturas. En la parte de arriba diagrama de niveles de energía d<sup>9</sup> para Cu<sup>2+</sup>.

En general los complejos de Cu<sup>2+</sup>, que tienen esta geometría sufren a menudo distorsiones debidas al efecto de Jan-Teller de los niveles d del ión Cu<sup>2+</sup> en el campo ligando. La banda ancha de absorción que se observa cerca de la región del infrarrojo cercano (780 nm) para el material sin calcinar cambia a longitudes de onda menores, cuando se aumenta la temperatura, es decir hacia el estado de energía en el rojo debido al desdoblamiento de los niveles E<sub>g</sub> y T<sub>2g</sub> apareciendo entonces tres posibles transiciones <sup>2</sup>E<sub>g</sub>-<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>, <sup>2</sup>A<sub>1g</sub>-<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>, <sup>2</sup>B<sub>2g</sub>-<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>.

Este cambio de la banda ancha de absorción a bajas longitudes de onda muestra que con los aumentos de temperatura se eliminan moléculas de agua (remoción parcial de grupos hidroxilo) y por consiguiente hay un encogimiento aumentando la intensidad del campo ligando

En la [Figura 3.49](#) se presentan los espectros de reflectancia difusa para los monolitos de SBA 16 dopado con Cu<sup>2+</sup> y calentado a diferentes temperaturas. Para el material sin calentar se puede observar una pequeña banda de absorción en la región del azul (425 nm) la cual puede ser atribuida a la formación de partículas coloidales de CuO presentes en la matriz del gel de SBA16,

aumentando la temperatura a 200°C y permanece así aún al calentar a 600°C. Esta banda la han observado varios investigadores<sup>(164,165)</sup> para el caso de SiO<sub>2</sub>. La pequeña banda observada a 425 nm desaparece cuando se calienta a 100 C y vuelve aparecer a 450 nm



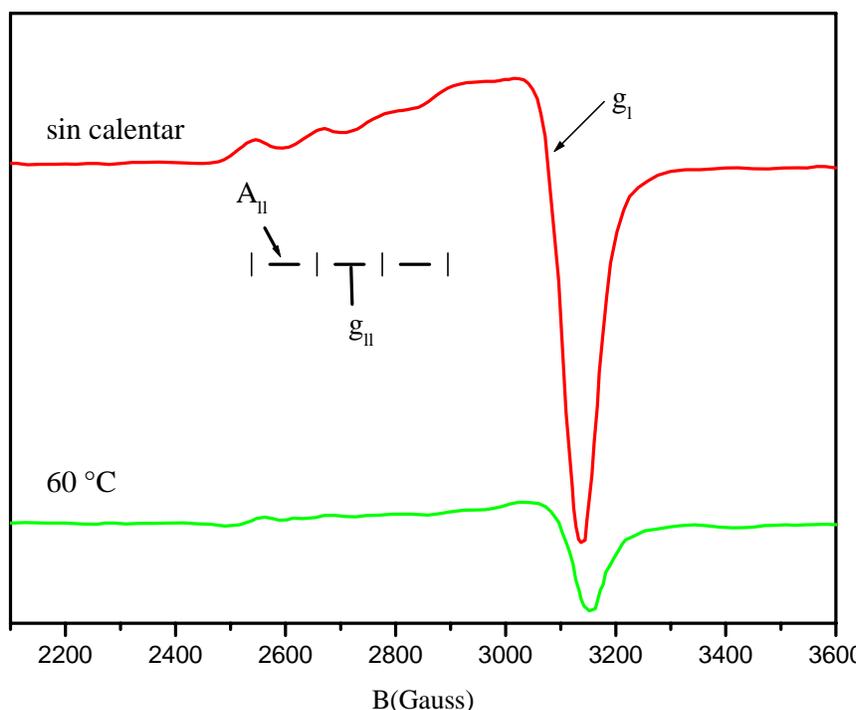
**Figura 3.49.** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-vis para el monolito con 5% de Cu<sup>2+</sup> a diferentes temperaturas.

El borde de absorción en la región UV alrededor de 350 nm para muestras dopadas con Cu<sup>2+</sup> gradualmente cambia hacia 400 nm cuando las muestras son calentadas hasta 600°C. El cambio del borde de absorción puede ser explicado como cambio de transferencia entre metales Cu<sup>2+</sup> y ligandos de la matriz de sílice.<sup>(165)</sup> Esto explica la ausencia de la banda a 450 nm para los materiales calentados a 100 °C ya que hay una gran transferencia entre el Cu<sup>2+</sup> y ligandos de la matriz de sílice .

### B) Resonancia paramagnética electrónica

El ion Cu<sup>2+</sup> es un ion con configuración 3d<sup>9</sup> y el arreglo de ligandos alrededor de este podría ser un octaedro distorsionado por efecto Jan-Teller que en el límite puede llegar a ser tetraédrico.

En la [Figura 3.50](#) podemos observar los espectros de RPE para el monolito de SBA-16 dopado con cobre sin calentar y calendo a 60°C; cabe mencionar que el calentamiento se realizó de dos maneras: una, utilizando el equipo diseñado para aumentar la temperatura en el equipo de RPE y, la otra, calentando el material en una estufa.



**Figura 3.50. Espectros de RPE para el monolito de SBA-16 dopado con  $\text{Cu}^{2+}$ , sin calentar y calentado a 60°C.**

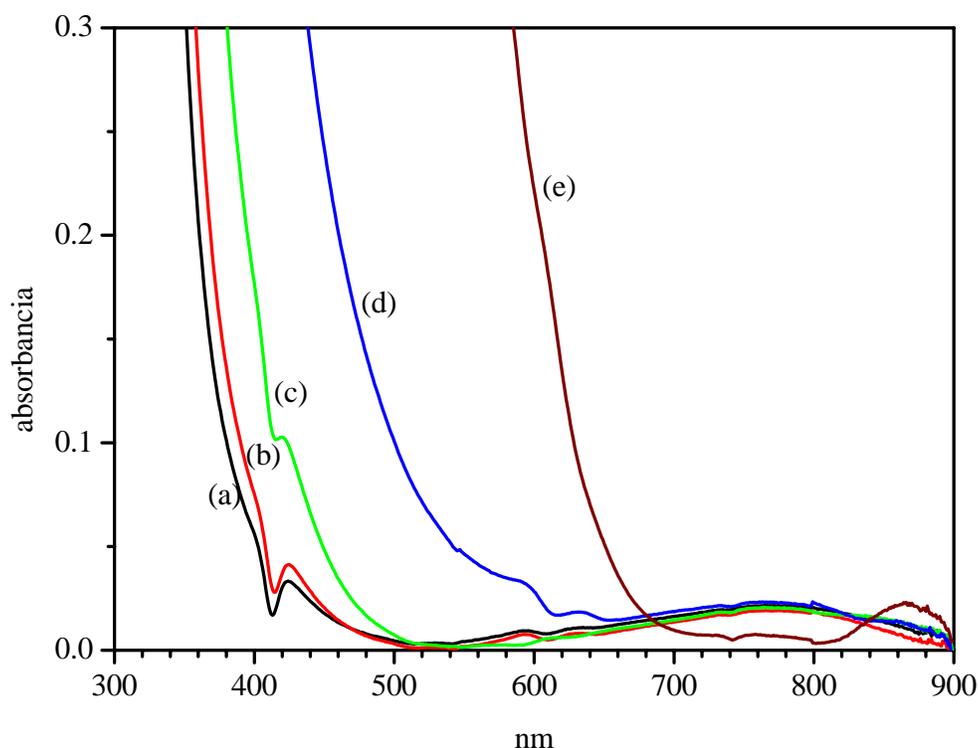
Para el material sin calcinar se obtiene un espectro que presenta claramente las cuatro líneas hiperfinas típicas del espectro RPE del ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I=3/2$ ).<sup>(166)</sup> Los valores de los parámetros espectroscópicos son  $g_{\parallel}=2.40$ ,  $g_{\perp}=2.11$  y  $A_{\parallel}=120$  G, valores que indican que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra en una simetría axial, rodeado por ligandos  $\text{O}^{2-}$  provenientes de la matriz de  $\text{SiO}_2$  del sólido SBA-16. Cuando el material es calentado hay una disminución en la intensidad mostrando con esto que hay una disminución de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.4.2. Adición de impurezas paramagnéticas, $\text{VO}^{2+}$

#### A) UV-Vis en líquido precursor

En la [Figura 3.51](#) observamos el espectro UV-Vis del líquido precursor de la formación del monolito de SBA-16 dopado con 5% de ion  $\text{VO}^{2+}$ . 11 días después de la preparación se observa una banda muy fuerte de absorción correspondiente a una transferencia de carga electrónica en la región abajo de 400 nm del UV entre ligandos de  $\text{O}^{2-}$  en coordinación tetraédrica con iones centrales diamagnéticos  $d^0$  de  $\text{V}^{5+}$  <sup>(167)</sup>.

La simetría tetraédrica observada también se conoce para iones  $\text{V}^{5+}$  en zeolitas <sup>(168)</sup>. Como el vanadio en el ion dopante vanadilo  $\text{VO}^{2+}$  tiene un estado de oxidación 4+, se deduce que éste se oxida casi totalmente a  $\text{V}^{5+}$  durante la síntesis. Todo el tiempo se ve la transición ancha en aproximadamente 750 nm típicas de transiciones d-d de campo cristalino que es indicativo de  $\text{V}^{4+}$ .

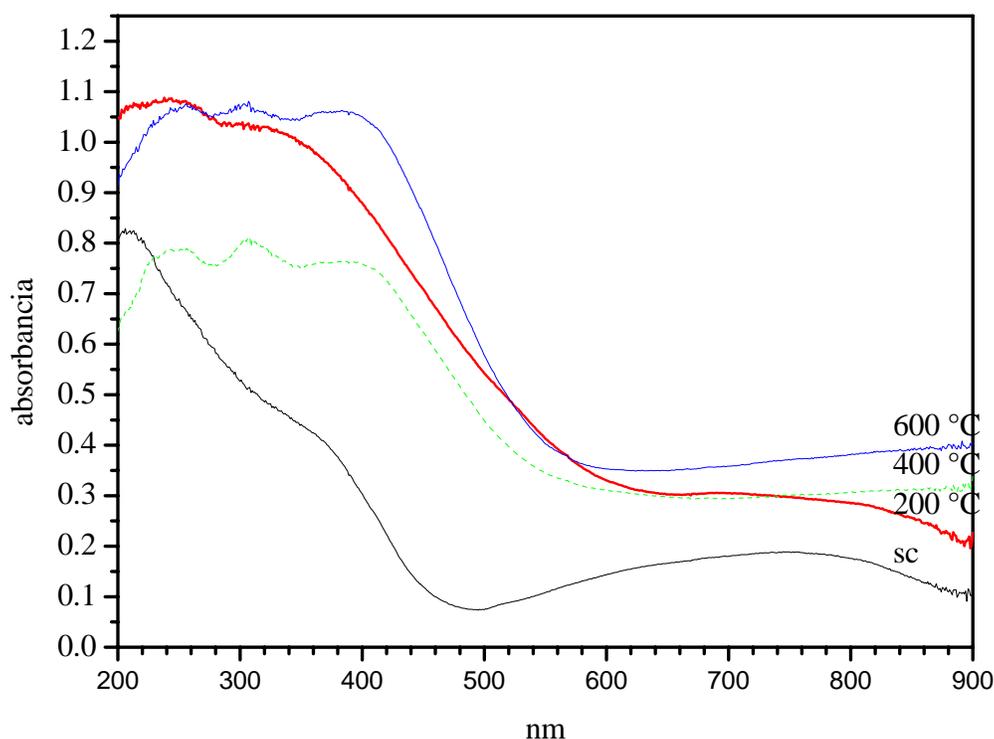


**Figura 3.51.** Espectros UV-vis para el monolito de SBA-16 dopado con  $\text{VO}^{2+}$ , a) recién preparado b) 3 c) 11 d) 18 y e) 25 días después de hecha la solución.

## B) UV-Vis

Los espectros de UV-Vis para los materiales dopados con el ion vanadilo  $\text{VO}^{2+}$  calentado a diferentes temperaturas se muestra en la [Figura 5.52](#).

Para el monolito sin calcinar, se observa una banda ancha de absorción alrededor de 750 nm, debida a la transición  ${}^2E_g - {}^2B_{1g}$ , y que indica la presencia de iones  $\text{VO}^{2+}$  en la red del  $\text{SiO}_2$ . Esta banda ancha casi desaparece a  $200^\circ\text{C}$ , pero aun se observa la presencia de iones  $\text{VO}^{2+}$ , sin embargo a temperaturas mayores desaparece esta banda pues  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$  <sup>(167)</sup>.



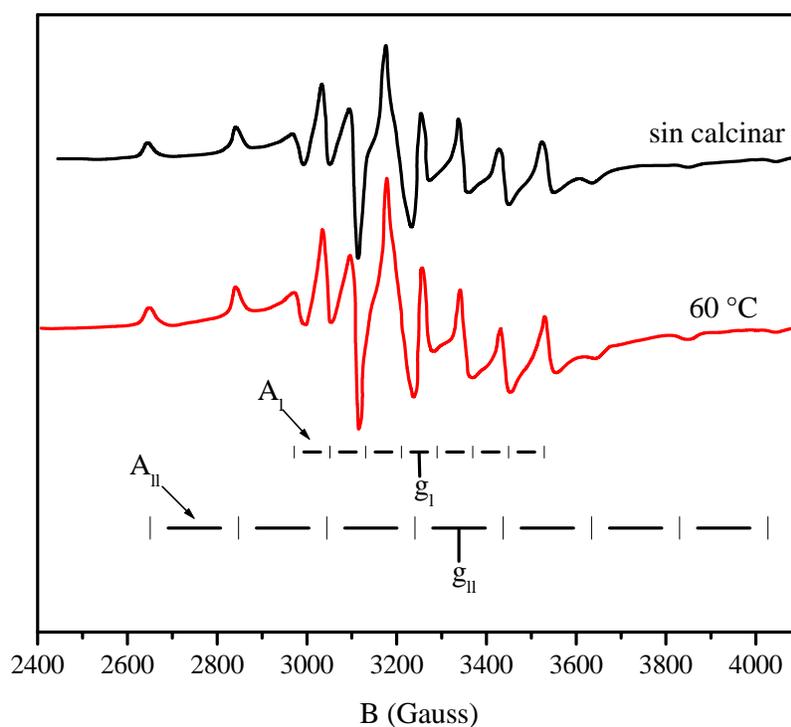
*Figura 3.52. Espectros UV-Vis para el monolito con 5% de  $\text{VO}^{2+}$  a diferentes temperaturas.*

## C) Resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de RPE, tomados a temperatura ambiente, para el monolito con  $\text{VO}^{2+}$  sin calentar y calentado a  $60^\circ\text{C}$  se presentan en la [Figura 3.53](#). En el ion vanadilo  $\text{VO}^{2+}$  el vanadio se encuentra

en el estado de oxidación 4+, o sea V(IV) y configuración electrónica  $3d^1$ . Este electrón se encuentra acoplado con el núcleo de  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$ , multiplicidad  $(2S+1)=8$ , abundancia 99.8 %). Su multiplicidad de 8 genera un espectro compuesto por 8 líneas para un ion girando libremente en el espacio, dos juegos de 8 líneas (uno paralelo y uno perpendicular) cuando el ion  $\text{VO}^{2+}$  se encuentra en un sólido que posea simetría axial y, finalmente, tres juegos de 8 líneas cuando se encuentra en un ambiente ortorrómbico<sup>(167)</sup>. Los parámetros experimentales RPE para esta muestra, sin calentar y calentadas a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , son  $g_{\parallel}=1.97$ ,  $g_{\perp}=2.02$  y  $A_{\parallel}=196\text{ G}$  y  $A_{\perp}=72\text{ G}$ , son típicos de un ion en una simetría axial.

Estos parámetros espectroscópicos  $g$  y  $A$  son conocidos como el factor  $g$  y la constante de acoplamiento hiperfino, respectivamente. Estos valores de  $g$  y de  $A$  indican que el ion  $\text{VO}^{2+}$  se encuentra en un sitio con simetría pirámide cuadrada<sup>(169)</sup>. El espectro experimental no parece estar sobrepuesto sobre una línea ancha continua, lo que indica que tenemos especies  $\text{VO}^{2+}$  aisladas, sin formar cúmulos.



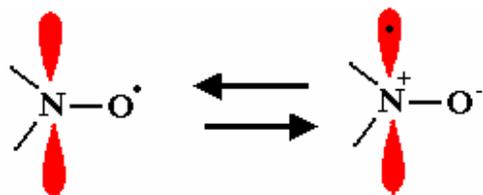
**Figura 3.53. Espectros de RPE para el monolito de SBA-16 dopado con  $\text{VO}^{2+}$ , sin calentar y calentado a  $60^\circ\text{C}$ .**

### 3.5. Estudio del mecanismo de formación de MCM-41 mesoporoso por sondas espectroscópicas

#### 3.5.1. Uso de etiquetas de espín como sondas para el estudio del mecanismo de formación de sílice mesoporosa.

Es posible estudiar sistemas químicos o biológicos, por RPE <sup>(170-173)</sup>, aun cuando no tengan electrones desapareados, siempre y cuando los primeros estén unidos a un radical libre estable. El radical actúa como sonda o etiqueta de espín y produce un espectro RPE simple y definido que proporciona información detallada relativa al medio fisicoquímico que rodea al radical. La condición de partida indispensable para la correcta utilización de estas sondas es que ellas posean estructuras moleculares lo más cercanas que sea posible al sitio de interés en el sistema que se estudia.

La sonda de espín utilizada en este trabajo es el radical nitrosilo (o nitróxido), mostrado abajo, que forma parte de una molécula de mayor o menor complejidad, de tal modo que se cumpla la condición de partida mencionada anteriormente.

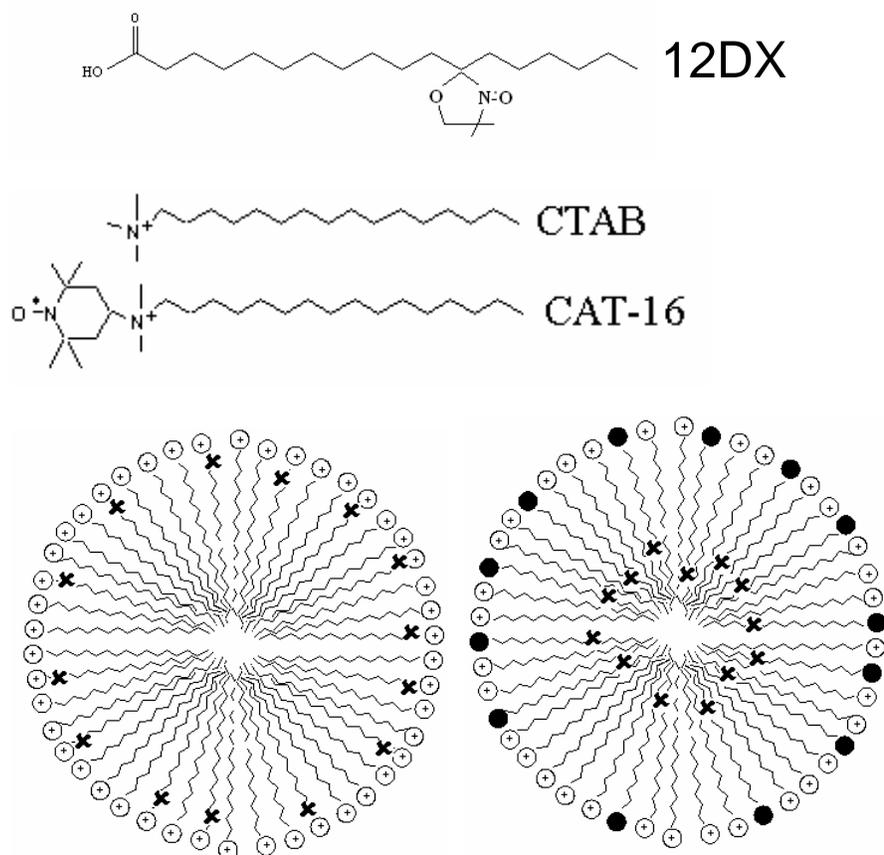


Si el electrón sin aparear de un radical nitróxido está completamente localizado en el átomo de oxígeno, no habrá un acoplamiento isotrópico con el núcleo de nitrógeno. El acoplamiento que se observa proviene de la estructura en la cual el electrón sin aparear está en el orbital atómico  $p_z$  del nitrógeno.

##### 3.5.1.1. Selección apropiada de la sonda de espín.

El interés de esta investigación es utilizar sondas paramagnéticas que se distribuyan dentro de la micela y que den información in-situ del mecanismo de síntesis. El radical nitrosilo debe estar localizado en la región de interés (interfase orgánica-inorgánica) <sup>(174,175)</sup>.

Se ha demostrado<sup>(66-68)</sup> que la etiqueta CAT 16, por su similitud estructural con el CTAB, [Figura 3.54](#), es una sonda apropiada para monitorear la movilidad de las micelas que controlan el fenómeno de autohormado, en la formación de la fase hexagonal MCM-41. El grupo nitrosilo en CAT-16 se localiza cerca de la cabeza polar, donde los precursores de la fuente de sílice ( $\equiv\text{Si-O}^-$ ) interaccionan con los agregados de la micela<sup>(66)</sup>. Además, esta sonda es sensible a los cambios en la microviscosidad del ambiente. A diferencia de la sonda CAT-16, la sonda 12DXSA tiene el grupo nitrosilo más alejado de la cabeza polar, por lo que esta sonda informará mejor acerca de lo que sucede en el interior hidrófobo de la micela. En la [Figura 3.54](#), se representa la posición de cada una de las etiquetas.



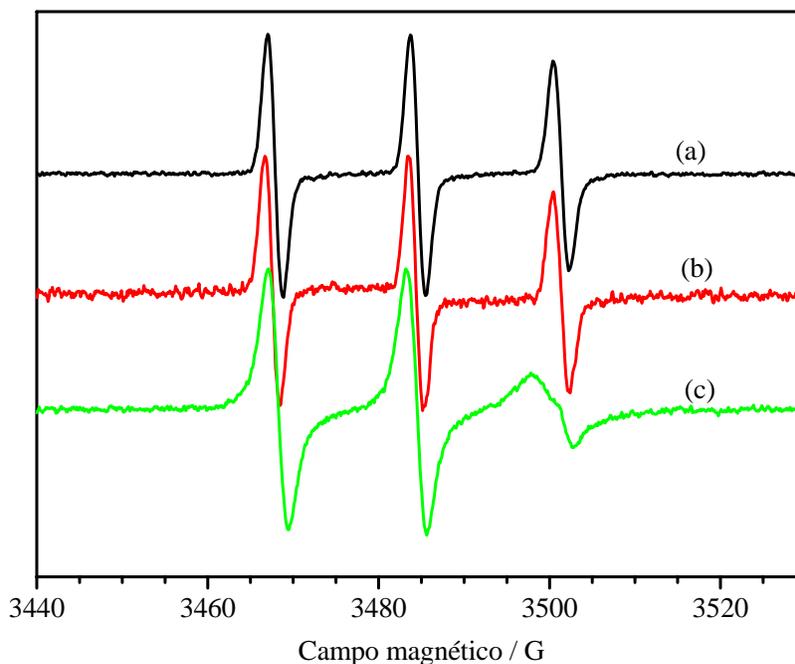
*Figura 3.54. Estructuras del CTAB, CAT-16 y 12DXSA y su ubicación dentro de la micela (los símbolos representan:  $\sim\sim\sim\oplus$ , CTAB  $\sim\sim\sim\ast\oplus$  CAT-16 y  $\sim\sim\sim\bullet$  12DXSA),  $\ast$  localización del grupo nitosilo.*

### 3.5.1.2. EPR de etiquetas de espín dentro del MCM-41

#### A) Sonda CAT-16

En general, con el objeto de poder interpretar de manera adecuada los detalles de las modificaciones sufridas por el sistema que se estudia, las que algunas veces son bastante sutiles, siempre es necesario recabar los espectros de las soluciones de partida que se emplean en un experimento dado, ya con el tensoactivo presente, pero antes de agregar el precursor TEOS.

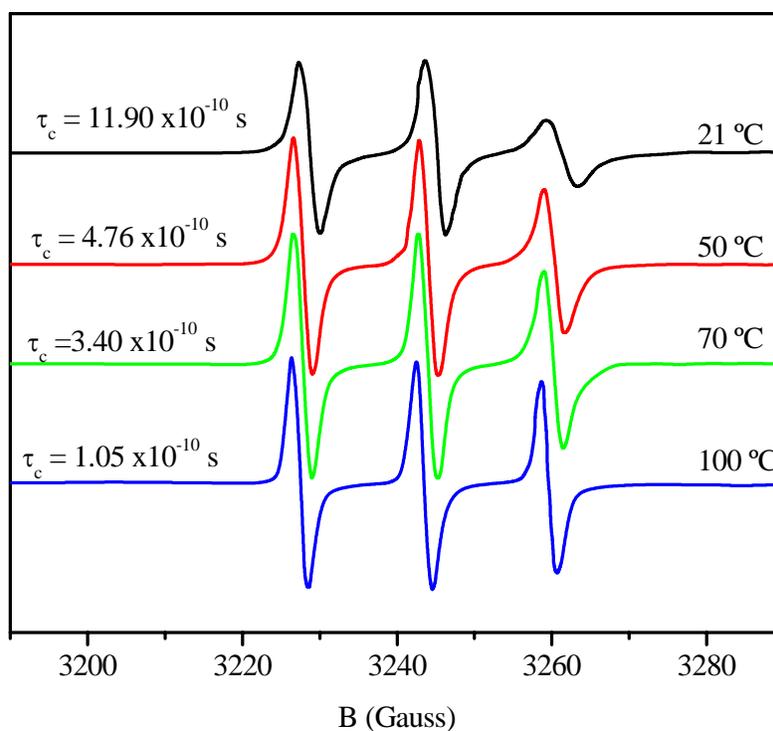
Así, se presentan en la [Figura 3.55](#) los espectros RPE de la sonda paramagnética CAT-16, cuando ésta está ya sea en un medio acuoso, básico (NaOH), o micelar (CTAB). Debido al momento de espín nuclear  $I=1$  del átomo de N del nitrosilo de la sonda, se obtiene un espectro constituido, sobre todo en el caso de los dos primeros, que son bastante similares, por 3 líneas hiperfinas, estrechas y bien definidas, pues en el medio acuoso se tiene una baja viscosidad que permite a las moléculas de CAT-16 girar libremente, dando volteretas aleatorias tipo Van der Waals, caracterizadas por un tiempo de correlación  $\tau_c$ , que es el tiempo que utiliza una molécula para dar una vuelta completa.



**Figura 3.55. Espectros de RPE a temperatura ambiente de CAT-16 en diferentes medios a) acuoso b) básico c) micelar.**

Evidentemente, al aumentar  $\tau_c$ , las moléculas de la sonda giran más lentamente en el medio fluido y, por el principio de incertidumbre de Heisenberg  $\Delta E \cdot \Delta \tau_c \geq h/2\pi$ , la incertidumbre en la energía debe disminuir, aumentándose en consecuencia el ancho de la línea observada<sup>(174)</sup>. En el tercer caso, cuando se agrega CTAB, evidentemente la movilidad del CAT-16 disminuye, el  $\tau_c$  aumenta y la línea, sobre todo la tercera, se ensancha bastante más, distorsionándose el espectro, y apareciendo en ella un pequeño hombro, que muestra la aparición de un nuevo componente en el medio, debido al medio micelar recién formado, además del acuoso ya presente desde el principio.

También antes de la adición del precursor TEOS, continuando el objetivo de caracterizar lo mejor posible las propiedades RPE de las soluciones de partida, se presenta a continuación un estudio de la influencia de la temperatura sobre el tiempo de correlación, el que determina la movilidad de las moléculas de la sonda. En la [Figura 3.56](#) se presenta este  $\tau_c$  para CAT16 en el ambiente micelar, en el intervalo de temperaturas de 20-100°C, para determinar cómo influencia el  $\tau_c$  la movilidad de la sonda en las micelas.



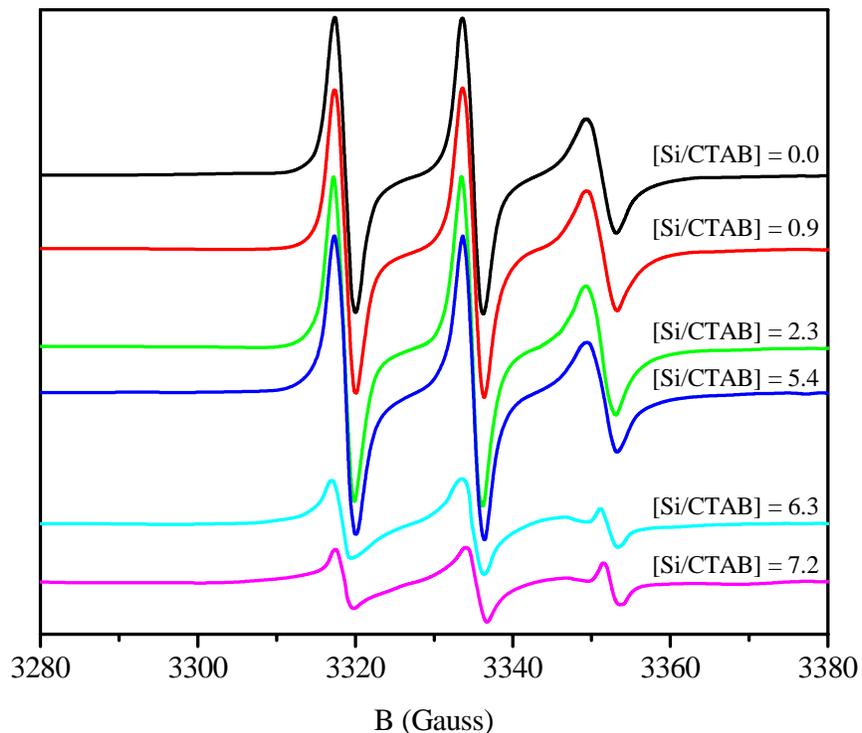
**Figura 3.56. Espectros RPE para CAT16 dentro de las micelas de CTAB a diferentes temperaturas.**

Se observa que al aumentar la temperatura de la solución, el  $\tau_c$  disminuye, signo de que la movilidad de la sonda, y de ahí la de las moléculas de la micela, aumenta. Esta información cuantitativa importante y necesaria para la interpretación correcta de los experimentos que se describirán a continuación, confirma la expectativa fisicoquímica lógica, pues el aumento de la temperatura disminuye la viscosidad de la solución, incrementándose evidentemente, la movilidad de cualquier especie molecular presente en ella. Inicialmente, a 20°C el tiempo de correlación es de  $11.9 \times 10^{-10}$  s. Al aumentar la temperatura a 50°C,  $\tau_c$  disminuye a un valor de  $4.6 \times 10^{-10}$  s, indicativo de un incremento en la movilidad de la sonda dentro de las micelas; finalmente, 100°C se observa un espectro típico de movimiento rápido, lo que significa que las micelas esféricas de CTAB han desaparecido y que las moléculas del tensoactivo CTAB se encuentran libres en la solución.

Ahora, después del estudio preliminar necesario en ausencia del precursor TEOS, se presentan los resultados centrales, referentes a la contribución de este trabajo de Tesis al problema del mecanismo de formación de la sílice hexagonal mesoporosa de tipo MCM-41. Se describe inicialmente el efecto de la adición de cantidades crecientes de TEOS sobre la solución micelar. Partiendo de la ausencia de TEOS, se incrementa éste en adiciones de 20  $\mu$ l cada vez, hasta alcanzar una relación molar [TEOS/CTAB]=7.2. Después de cada adición la solución se deja reaccionar por 5 min antes de tomar el espectro de RPE. Estos resultados se muestran en la [Figura 3.57](#).

Se ve que para relaciones menores o iguales a [Si/CTAB]=5.4, el espectro no sufre ningún cambio con respecto al obtenido para la solución inicial sin TEOS. Esto indica que el TEOS se puede disolver en el medio micelar, posiblemente haciendo aumentar el diámetro de la esfera micelar, pero sin afectar substancialmente la movilidad propia de las micelas. Al alcanzarse una relación [Si/CTAB]=6.3, la intensidad del espectro sufre una disminución drástica del 69 % con respecto a la inicial; aquí, se observa por primera vez, un enturbamiento de la solución. Finalmente, cuando se llega a la relación [Si/CTAB]=7.2 la intensidad de la señal disminuye todavía un 10% más respecto a la anterior. Además se puede ver que hay un desdoblamiento en la tercera banda del espectro, atribuido a que la sonda se encuentra en dos ambientes diferentes; el acuoso original y el micelar, que ya

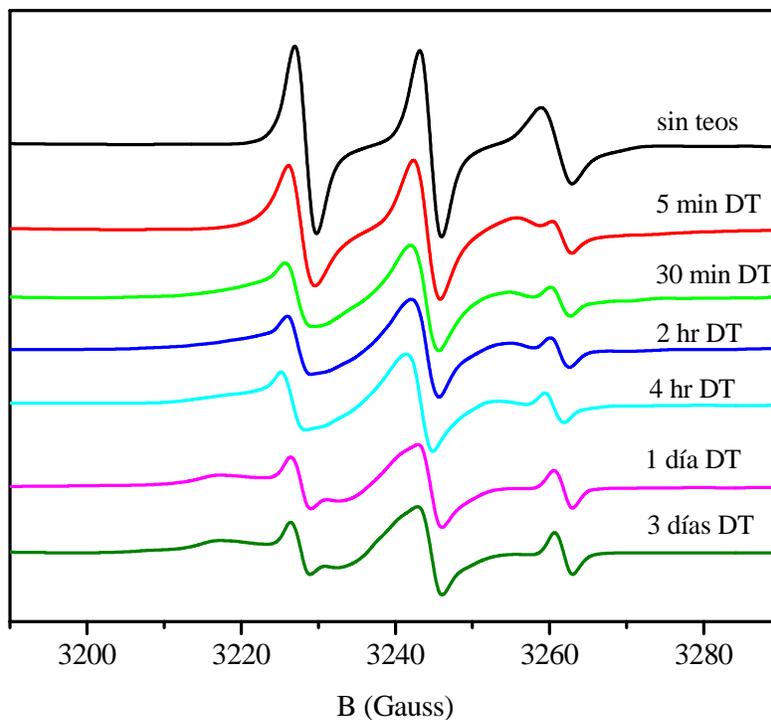
comienza a mostrar los efectos de la encapsulación por parte de los polímeros embrionarios de la sílice que se está formando.



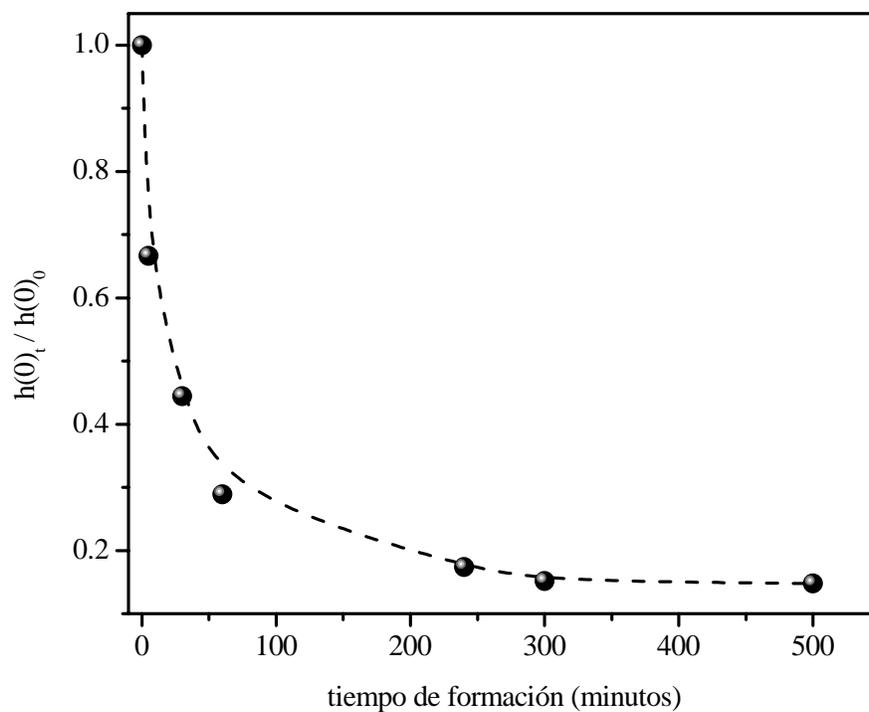
**Figura 3.57. Espectros de RPE de la mezcla de reacción para obtener MCM-41. Efecto de la concentración de TEOS.**

A continuación se muestra en la [Figura 3.58](#) el efecto del tiempo transcurrido después de la adición de TEOS, sobre la forma de línea de los espectros de RPE de CAT16 durante la formación de MCM-41. Estos espectros, permiten determinar la variación de la intensidad de la línea central  $h(0)$  en función del tiempo transcurrido después de la adición de TEOS.

Seguidamente, la [Figura 3.59](#) muestra la variación de la intensidad de la línea central  $h(0)$  del espectro en función del tiempo de formación de la mesofase. Se observa que durante los primeros 5 min de la reacción hay una disminución muy rápida en la intensidad de la banda  $h(0)$ , que corresponde al 33.4 % de la intensidad inicial, que es seguida por un decaimiento menos pronunciado. A los 60 min después de haber iniciada la reacción la disminución ha llegado al 71 %. Después de este tiempo, los cambios en la intensidad son todavía más débiles y finalmente desaparecen, debido a que se forma el sólido y la movilidad de la sonda en él disminuye considerablemente.



**Figura 3.58.** Evolución en función del tiempo trascurrido después de la adición de TEOS, de los espectros de RPE de CAT16, durante la formación de MCM-41.



**Figura 3.59.** Variación de la intensidad de la línea central  $h(0)$  normalizada, como función del tiempo de formación de MCM-41.

El cambio brusco observado en los primeros minutos, es atribuido a la encapsulación de las micelas por los oligómeros de sílice que comienzan su depositación sobre aquéllas.

De estas observaciones se puede confirmar que la formación de la fase MCM-41, todavía como un gel embrionario y poco denso (suave) se realiza en los primeros 5 min después de la adición de TEOS. Después de este tiempo se lleva a cabo una hidrólisis condensación más avanzada, lo que aumenta el espesor de la capa de gel de sílice, que aumenta en dureza y densidad.

Se sabe que el tiempo de correlación  $\tau_c$  determina la movilidad de las especies en solución. Para obtener el  $\tau_c$  de la sonda antes y después de la adición de TEOS a partir de los espectros de RPE de la [Figura 3.58](#), fue necesario utilizar un programa de ajuste y simulación desarrollado por J. Freed y col.<sup>(175,176)</sup>, el cual ajusta los resultados experimentales y obtiene los tiempos de correlación para los movimientos de la etiqueta. Este programa consiste en resolver la ecuación de Liouville estocástica. Los detalles de la utilización del programa se dan en el apéndice 2.

Para lograr el ajuste adecuado de la sonda CAT-16 dentro del MCM-41, es necesaria la suma de dos o inclusive de tres componentes [libre (rápido), micelar (lento) y sólido suave (gel embrionario)], para obtener el espectro experimental. Cada uno de los componentes contribuye con un porcentaje de peso a la señal total.

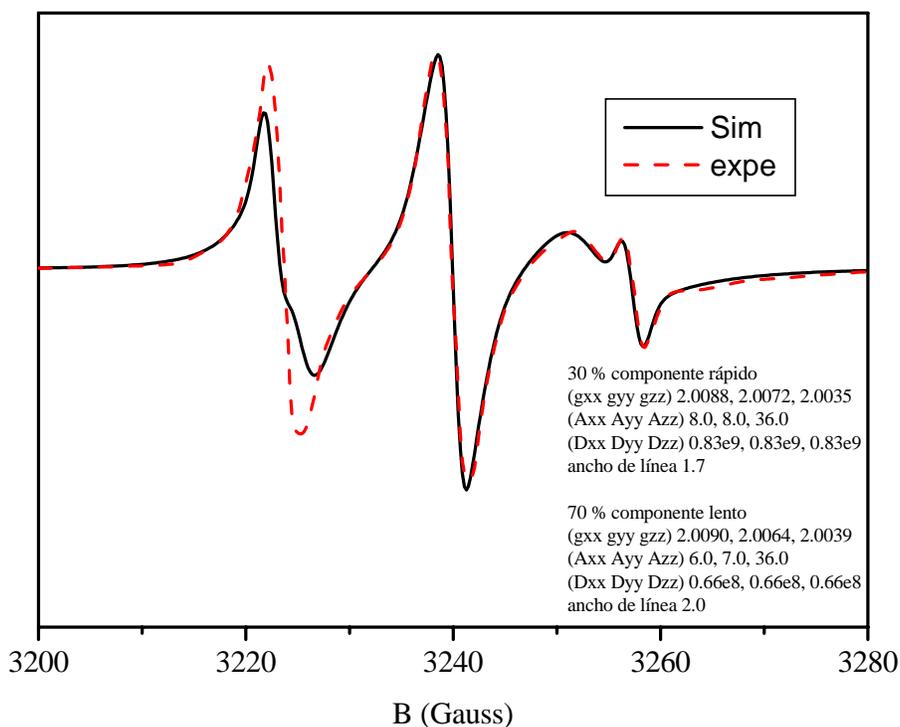
El porcentaje de la intensidad relativa de los dos o tres componentes, el cual es necesario para reproducir los espectros experimentales, se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$E_T = xE_L + yE_M + zE_S \quad (x+y+z) = 100$$

Los valores adecuados de x, y, z se obtienen por un procedimiento de tanteos (prueba y error). En la [Figura 3.60](#) se muestra el espectro experimental y el simulado, para un tiempo de 5 min después de la adición de TEOS.

Del mismo modo se obtuvieron los espectros para otros distintos tiempos después de la adición de TEOS. Los tiempos de correlación  $\tau_c$  y los porcentajes de la señal de los

diferentes componentes se presentan en la [Tabla 3.8](#). En la [Tabla 3.9](#) se dan los parámetros espectroscópicos RPE (g y A) de los tres componentes requeridos por el programa de simulación.



**Figura 3.60.** Espectros de CAT-16 en MCM-41 a 5 min después de iniciada la reacción; (---) espectro experimental, (—) espectro simulado.

**Tabla 3.8.** Tiempos de correlación para CAT 16 en diferentes medios de la reacción.

Tiempo de reacción	$\tau_c^{CAT16} (x10^{-9})$	% de la señal
5 min	0.2 libre	30
	2.5 micelar	70
30 min	0.18 libre	35
	2.3 micelar	65
4 hrs	0.12 libre	34
	2.0 micelar	50
	8.7 sólido suave	16
1 día	0.12 libre	30
	2.0 micelar	45
	8.7 sólido suave	25

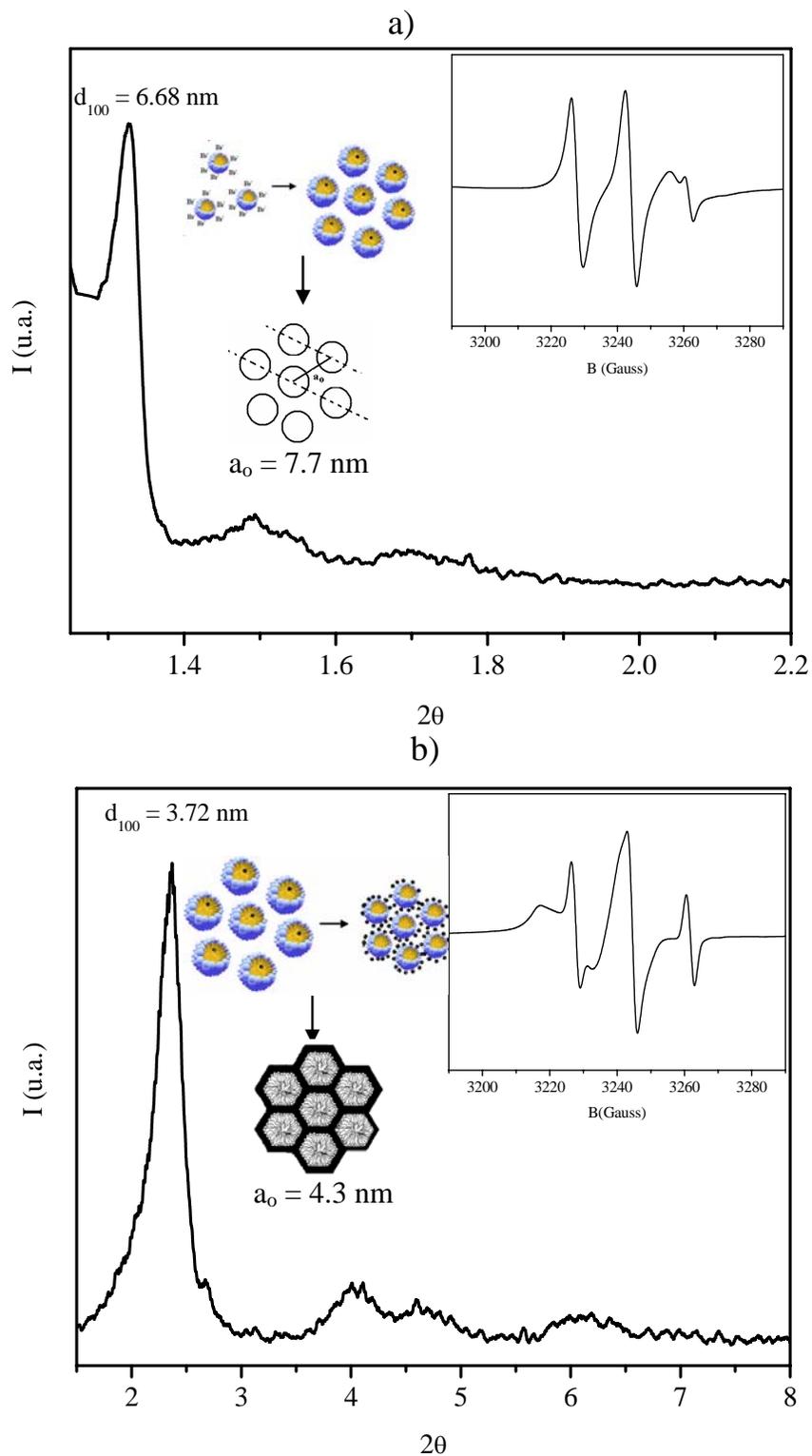
**Tabla 3.9. Parámetros utilizados en la simulación de los espectros con CAT-16.**

	$(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz})$	$(A_{xx}, A_{yy}, A_{zz})$
libre	(2.0090, 2.0064, 2.0039)	(6.0, 7.0, 36.0)
micelar	(2.0090, 2.0064, 2.0039)	(8.0, 8.0, 36.0)
interactuante	(2.0090, 2.0064, 2.0039)	(4.0, 5.0, 35.0)

En la [Tabla 3.8](#) se ve que a los 5 min después de adicionar el TEOS, la etiqueta se distribuye en dos medios, uno acuoso y otro micelar, por lo que el espectro final es la suma de esos dos componentes. Para el lento, es decir, el micelar, el tiempo de correlación  $\tau_c$  es de  $2.5 \times 10^{-9}$  s y representa el 70 % de la señal total, mientras para el rápido (libre, acuoso) se obtiene  $0.2 \times 10^{-9}$  s y que representa el 30 % del total. Para el componente micelar el  $\tau_c$  es mayor en la presencia de (TEOS  $2.5 \times 10^{-9}$  s), que en su ausencia ( $1.2 \times 10^{-9}$  s), lo que significa que la sonda gira más lentamente en presencia de TEOS, debido a las interacciones de la micela con oligómeros de iones silicato que se están formando.

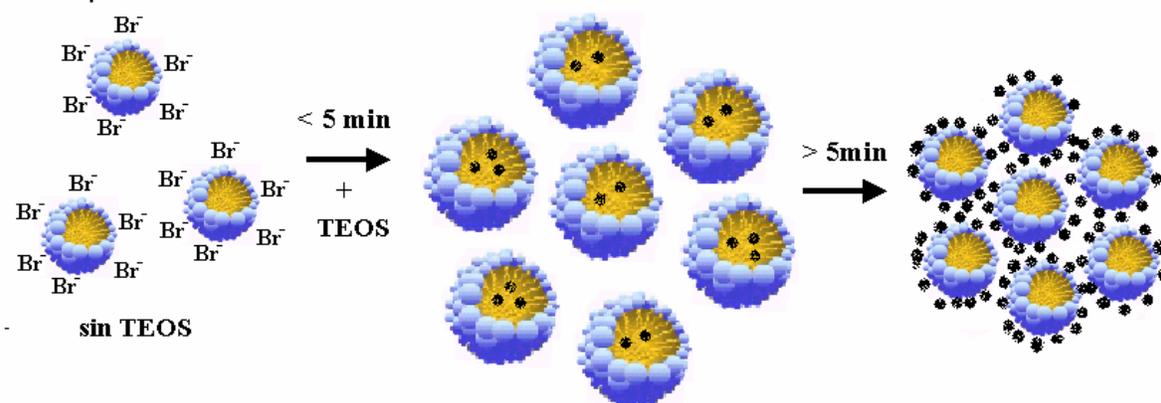
Transcurrido un tiempo de 30 min después de la adición del TEOS, el  $\tau_c$  disminuye a  $2.3 \times 10^{-9}$ , por lo que la movilidad de la etiqueta aumenta; 4 hr después de iniciada la reacción el  $\tau_c$ , ahora de  $2.0 \times 10^{-9}$  s para el componente micelar, muestra que la movilidad continúa en aumento. Además, se tiene el hecho importante de que se observa la formación de un nuevo componente, un gel embrionario, al que se le denominará sólido suave, con un  $\tau_c$  substancialmente más elevado, de  $8.7 \times 10^{-9}$  s. Este valor indica claramente una movilidad muy disminuida, indicativa de la presencia de una fase sólida de sílice.

Una observación experimental de importancia consiste en que, a pesar de que la RPE no muestra ninguna evidencia de la existencia de una fase sólida antes de 30 min después de la adición de TEOS, se tiene sin embargo, que a los 2 min de iniciada la formación se observa una turbiedad que aumenta rápidamente; a los 5 min la mezcla turbia se filtra y el sólido recogido en el papel filtro se somete a un estudio de DRX. Se comprueba por la observación de la [Figura 3.61](#) que se tiene un patrón extremadamente similar al de un sólido mesoporoso MCM-41, con estructura hexagonal, pero con una distancia interplanar notablemente mayor,  $d_{100} = 6.7$  nm, valor superior al que se obtiene en muestras ya sólidas obtenidas un tiempo de 24 hr después de la adición de TEOS (4.3 nm).



**Figura 3.61** Patrón de DRX con su respectivo espectro de RPE. a) 5min y b) 1 día después de agregar TEOS. (● representa al TEOS).

Estudios similares, entre los que se cuentan el de Goldfarb y col<sup>(66)</sup>, mencionan resultados en esta dirección. Por ejemplo, a los 5 min después de adicionado el TEOS, reportan un  $d_{100} = 4.2$  nm; este resultado se obtiene utilizando condiciones de síntesis a un pH claramente inferior (pH = 13.1) al utilizado en este trabajo (pH=14.0). Como es bien sabido, en la fisicoquímica de las reacciones de hidrólisis-condensación que dan origen a estos sólidos mesoporosos, la ramificación y la densidad de los polímeros en ellos, y por ende, el diámetro de poros en los sólidos, se incrementa al aumentar el pH. Siendo el diámetro de poros el parámetro más importante de obtener en estas investigaciones, podemos entonces describir aspectos finos inéditos referentes a los mecanismos de la formación de sistemas mesoporosos MCM-41 óptimos. Asimismo, Agren y col<sup>(74)</sup>, en un estudio importante en el cual utilizan únicamente la DRX y un pH de 11.8, reportan valores de  $d_{100} = 5.2$  nm, cercanos a los del grupo de Goldfarb, que hemos mencionado. Como se ve, ambos estudios encuentran valores de  $d_{100}$  substancialmente menores a los obtenidos en este trabajo.



**Figura 3.62. Representación esquemática de la entrada y salida del TEOS durante la formación del MCM-41.**

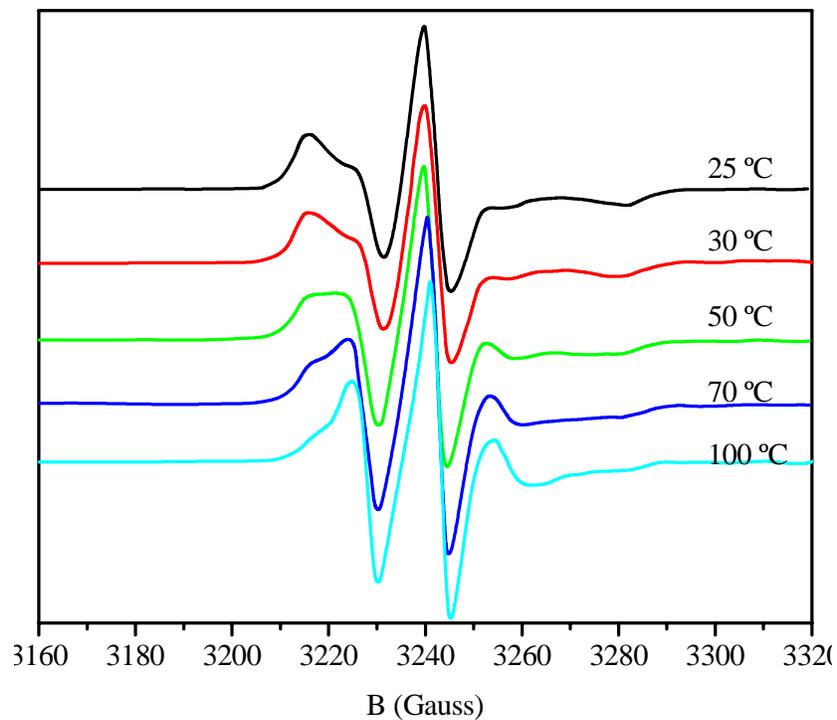
Estas observaciones apoyan la hipótesis de que las moléculas de TEOS penetran al interior de las micelas<sup>(66,74)</sup> antes de los primeros 2 minutos después de su adición. Se deduce entonces que esta penetración, tal como lo muestra la DRX, provoca un incremento substancial en el diámetro interno de la micela. Al transcurrir el tiempo el diámetro disminuye debido a la migración de las moléculas de TEOS hacia el exterior de las micelas, para colocarse sobre la cabeza positiva de ellas, formando así la capa de gel amorfo

constituído por especies oligoméricas positivas e hidratadas de sílice. Estas especies oligoméricas con el tiempo tienen mayor espesor y dureza, posibilitando así la obtención del sistema mesoporoso, después de la eliminación por calcinación del sistema micelar orgánico. [Figura 3.62](#).

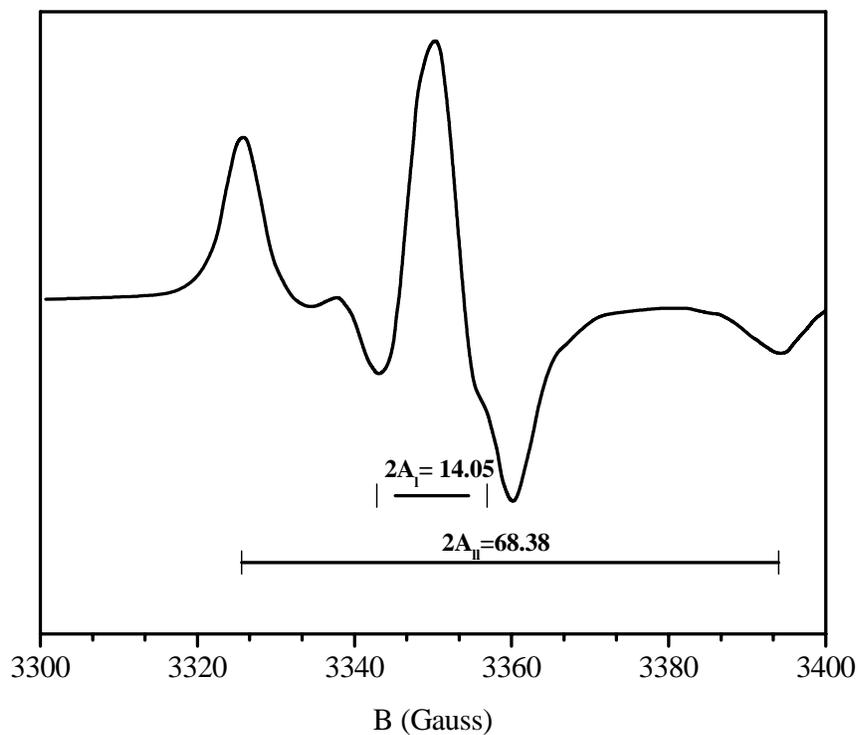
Los valores de  $\tau_c$  para los diferentes componentes de los sistemas poliméricos que se van creando, concuerdan con los valores que otros investigadores<sup>(67)</sup> han obtenido utilizando silicato de sodio como fuente de sílice. Sin embargo, la gran diferencia de estos últimos con los resultados obtenidos en esta investigación, es que los porcentajes de la señal para cada uno de los componentes, difieren notablemente en ambos trabajos. Esto se debe a que el TEOS empleado en este trabajo permite la migración hacia la periferia, llevando consigo un porcentaje de sonda al medio acuoso, fenómeno que no es permitido en el caso de la utilización de silicato de sodio como fuente de sílice<sup>(66)</sup>.

De todas las consideraciones anteriores, se llega a la corroboración global de que al transcurrir el tiempo de reacción hay interacciones entre las micelas y los oligómeros de iones de sílice sobre la superficie de éstas, que inducen tipos diferentes de movilidad en las sondas paramagnéticas. La evolución del espectro en el tiempo muestra que mientras la parte que corresponde a la solución acuosa permanece prácticamente invariable a lo largo de la reacción, el componente micelar se ensancha gradualmente hasta que se convierte completamente a la forma de línea característica de un sólido (límite rígido). El proceso de la conversión dura alrededor de 4.0 h, después de las cuales el espectro permanece prácticamente invariable.

En la [Figura 3.63](#) se muestra la evolución de los espectros RPE como función de la temperatura del sólido obtenido MCM41CAT16 en el intervalo de temperatura 20-100°C. Se observa que a 25°C, hay un espectro típico de soluciones viscosas (y que se aproximan al límite rígido), lo que sugiere un movimiento lento y la componente  $2A_{II}$  tiene un valor de 70 G. Al aumentar la temperatura se constata una transformación gradual del espectro desde un límite rígido hasta un espectro típico de líquidos isotrópicos de baja viscosidad.



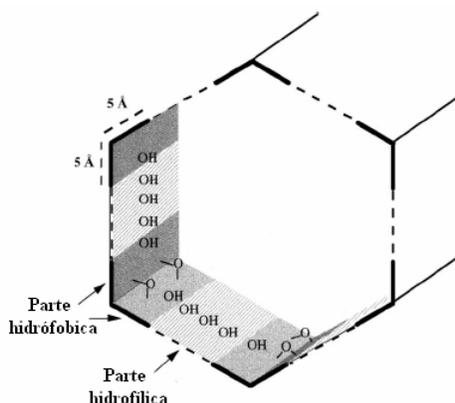
**Figura 3.63.** Evolución de los espectros RPE como función de la temperatura del sólido obtenido (MCM41-CAT16).



**Figura 3.64.** Espectro de RPE del CAT-16 en MCM-41 calentado por 2 hr a 50°C.

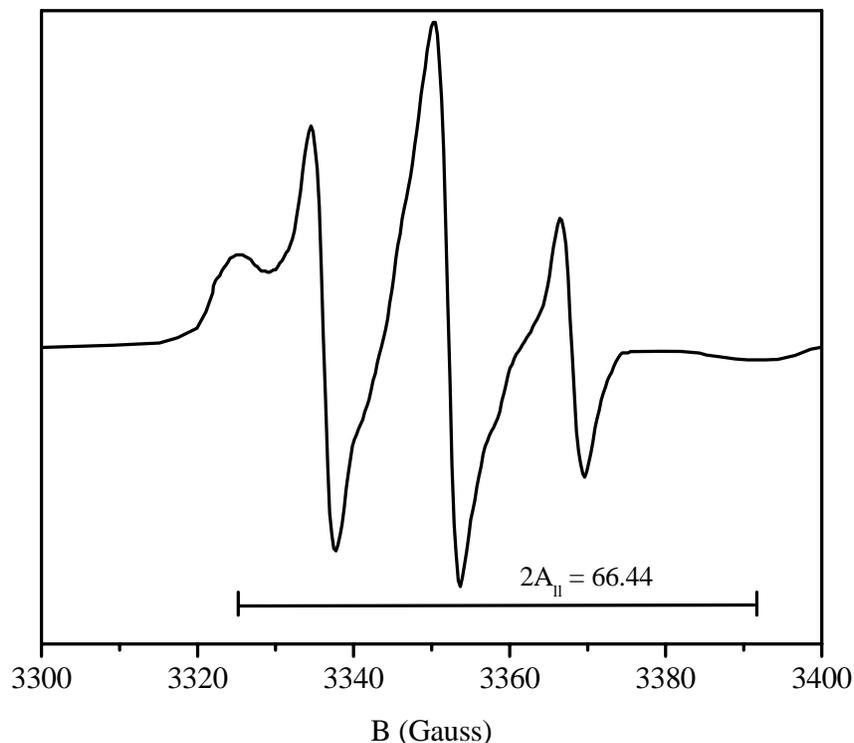
El espectro de RPE del sistema MCM41CAT16 y calentado a 50°C durante 2 hr se presenta en la [Figura 3.64](#); en este espectro se muestra claramente la obtención de los parámetros RPE:  $2A_{\perp}=14.05$  G y  $2A_{\parallel}=68.38$  G. Estos parámetros se han podido obtener del espectro experimental debido a la ausencia de traslape en la parte central de aquél.

Es importante mencionar que MCM-41 tiene dos zonas bien definidas, una hidrófila y otra hidrófoba<sup>(69,177)</sup>, [Figura 3.65](#)<sup>(177)</sup>. La parte hidrófila de una superficie de sílice usualmente posee grupos silanol cercanos entre ellos (vecinal, geminal, enlace de hidrógeno) y su forma cristalina se organiza como arreglo hexagonal regular. Las áreas hidrófobas están constituidas por grupos siloxano (Si-O-Si) con algunos silanoles aislados como se comprobó anteriormente. El área de la superficie de los poros de MCM-41 es varias órdenes de magnitud más alta que la de la superficie exterior de las partículas, y mesoporos, son totalmente accesibles para albergar moléculas sonda y ambos tipos de solventes, tanto acuosos como orgánicos<sup>(178)</sup>.



**Figura 3.65. Zonas hidrófilas y hidrófobas del MCM-41.**

En la [Figura 3.66](#), se ve el resultado de adsorber la sonda CAT-16 sobre el sólido mesoporoso MCM-41 ya calcinado. Se ve claramente en la primera banda a la izquierda del espectro la presencia del componente llamado sólido suave, definido anteriormente con un  $2A_{\parallel}$  de 63.2 G. Se debe recordar que no es posible observar esta banda antes de 30 min después de agregar TEOS en el procedimiento usual de síntesis en esta Tesis. Este resultado es lógico, pues la sonda se alberga directamente en los poros del MCM-41 calcinado, obviamente en contacto directo con la red de sílice.



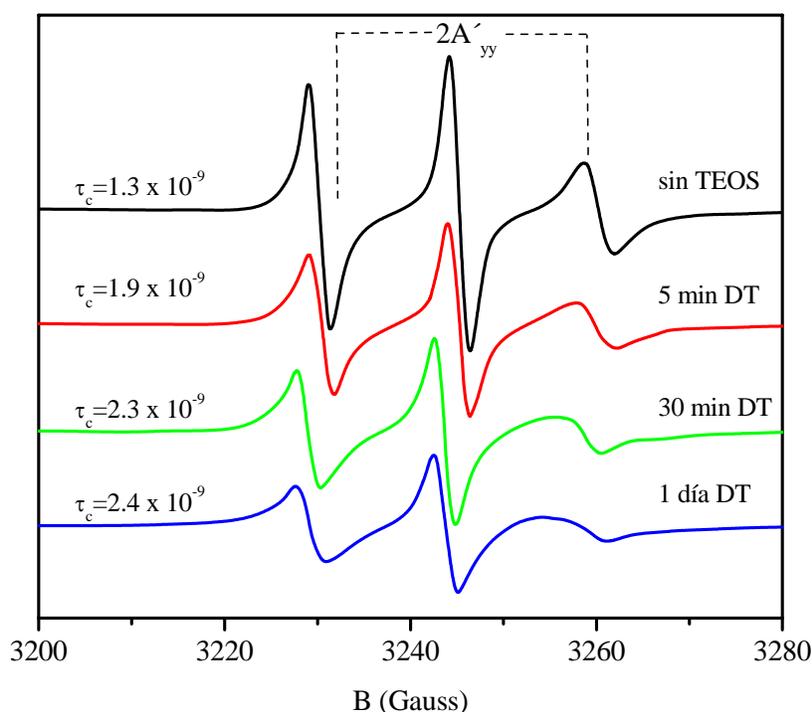
**Figura 3.66. Espectro de RPE para el CAT-16 adsorbido en el MCM-41.**

Se ha podido confirmar que para la sonda CAT-16 hay una disminución en la movilidad de las micelas de CTAB, 5 min después de agregar TEOS, como resultado de la formación rápida de una mesofase de sílice con cierto ordenamiento. Los cambios en los espectros describen una transformación continua de un trío de bandas estrechas y bien formadas, característico de movimientos rápidos y libres, en un espectro bastante deformado, típico de sólidos en el límite rígido. Esto proporciona evidencia experimental directa que las micelas son de hecho los precursores de los productos finales de los materiales MCM-41.

Aun cuando se ha utilizado TEOS como fuente de sílice, el cual acelera la formación de la mesofase, se pudo observar los cambios que ocurren durante las distintas etapas de formación.

**B) Sonda 12DXSA**

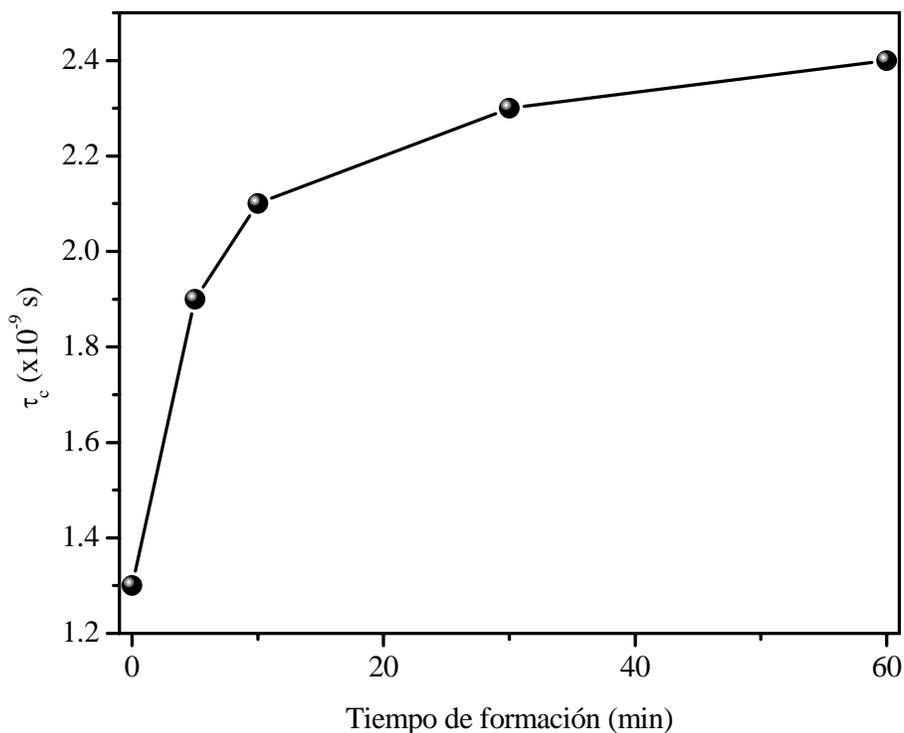
La sonda 12DXSA, tiene su grupo paramagnético nitrosilo alejado 12 átomos de carbono de la cabeza polar, por lo que esta sonda proporcionará principalmente información acerca del interior hidrofóbico de la micela. Cuando se le utiliza para estudiar el mecanismo de formación del MCM-41 se observa que la forma de línea de los espectros también cambia en el tiempo, **Figura 3.67**, y confirma la disminución general en la movilidad del tensoactivo, pero no se observa la superposición de dos espectros, indicando con ello que la sonda se encuentra en un solo ambiente.



**Figura 3.67. Espectro RPE de 12DXSA en la estructura interna de las micelas de CTAB durante la formación de MCM-41.**

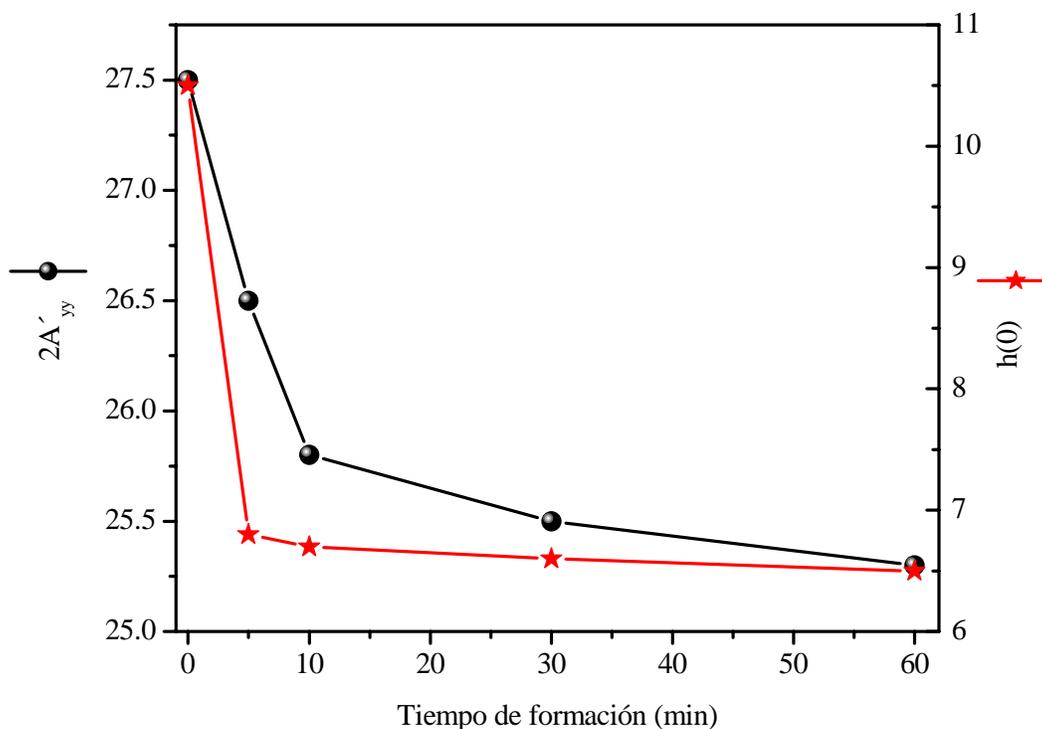
El espectro de la solución inicial (sin TEOS), tiene un  $\tau_c$  de  $1.3 \times 10^{-9}$  s, lo que representa un movimiento rápido en el ambiente micelar; 5 min después de empezada la formación se tiene una disminución del 45 % en la intensidad de la banda intermedia  $h(0)$ . Después de este tiempo, el cambio de la intensidad es menos evidente. Después de 5 min de haber adicionado TEOS, el  $\tau_c$  aumenta a  $1.9 \times 10^{-9}$  s, aumentando paulatinamente hasta  $2.2 \times 10^{-9}$  s a

las 4 hr. Posteriormente se mantiene prácticamente constante hasta alcanzado 1 día de reacción. Estos valores indican que la movilidad rotacional disminuye, debido a las interacciones con la sílice en la superficie de la micela desde los primeros 5 min. En la [Figura 3.68](#) se presenta la variación de  $\tau_c$  con respecto al tiempo de formación del MCM-41, utilizando la sonda 12DXSA.



**Figura 3.68.** Variación de  $\tau_c$  con respecto al tiempo de formación del MCM-41.

En la [Figura 3.69](#) se presenta la variación de la intensidad del pico  $h(0)$  y del parámetro  $2A'_{yy}$  con respecto al tiempo de formación para la etiqueta 12DXSA. Con respecto a la intensidad del pico  $h(0)$ , ésta, al igual que el caso de CAT-16, disminuye en los primeros 5 min, después de agregar TEOS, y por las mismas razones. En referencia al parámetro  $2A'_{yy}$ , éste se obtiene del espectro RPE midiendo la diferencia entre el mínimo de la primera banda y el máximo de la tercera. La disminución de  $2A'_{yy}$ , lo que corresponde a un incremento en  $2A'_{zz}$ , se atribuye normalmente a una disminución en la movilidad de las colas orgánicas de las micelas.<sup>(67)</sup>



**Figura 3.69.** Variación de la intensidad del pico  $h(0)$  y del parámetro  $A'_{yy}$  con respecto al tiempo de formación para la etiqueta 12DXSA.

En resumen, los resultados de RPE indican que el sólido que aparece 5 min después de haber sido iniciada la reacción permite movimientos relativamente rápidos de la sonda de espín, por lo que se puede considerar como un sólido “suave”. Ésta es una mesofase poco ordenada donde el ion bromuro es intercambiado por oligómeros aniónicos de sílice, ya que de hecho se sabe que en condiciones de síntesis básica (pH 11-14), las especies provenientes del TEOS son iónicas. Cuando la polimerización llega a su grado de avance máximo, la movilidad de la sonda de espín disminuye y se obtiene el espectro típico de sólidos en el límite rígido.

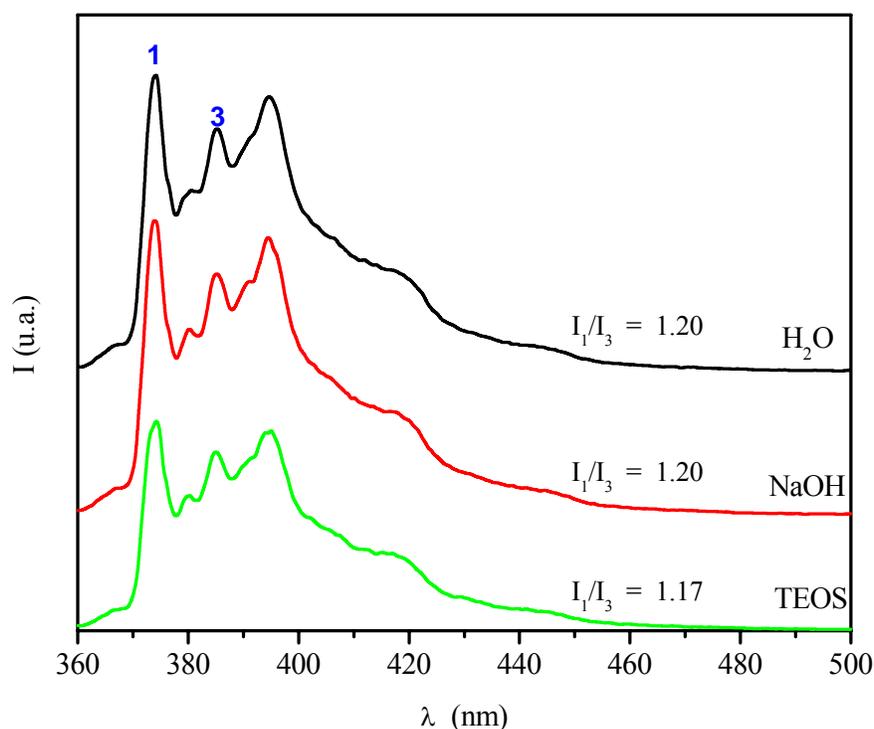
Sólo cuando se alcanza la concentración necesaria de iones de sílice en la interfase, empieza la polimerización y la movilidad se reduce significativamente, ya que a valores menores de  $Si/CTAB = 6.3$  el intercambio de los iones de sílice a la fase micelar no induce más cambios significativos en la movilidad de las moléculas de tensoactivo en la interface.

Una solución bajo estas condiciones contiene varios tipos de oligómeros de sílice, desde especies  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  hasta algunas formadas por cuando menos 12-tetraedros.<sup>(179,180)</sup> Los oligómeros policargados tienen una interacción más eficaz con los grupos cabeza del tensoactivo catiónico que la que se logra con los aniones monocargados, tales como monosilicato  $\text{SiO}(\text{OH})_3^{-(8)}$  o bromuro, (el contraion inicial)<sup>(8,181)</sup>. Como resultado, se ha observado que durante los primeros minutos de la preparación, los iones  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$  (i) provenientes de TEOS intercambian con iones bromuro y actúan con la superficie de la micela.

El sólido final presenta micelas cilíndricas alargadas y paredes de sílice apreciablemente condensadas. Estas últimas características se correlacionan con las proporcionadas por los espectros de RPE. La condensación de sílice para formar la capa que rodea a las micelas minimiza la superficie micelar expuesta al medio acuoso, disminuyendo el número de grupos silanol en provecho de puentes siloxano en la superficie<sup>(182)</sup>.

### 3.5.2. Fluorescencia de pireno en MCM-41

Con objeto de proporcionar resultados experimentales obtenidos por otra técnica diferente a la de RPE utilizando sondas de espín, y como apoyo suplementario a ella, se presenta a continuación un estudio fotofísico para profundizar en el entendimiento del mecanismo de formación de los sistemas mesoporosos MCM-41. Este se realizó siguiendo la transición conformacional que experimenta la molécula orgánica pireno, utilizada como sonda fluorescente. Como se menciona en el Anexo 3, esta molécula presenta fuertes cambios en su comportamiento fotofísico al incorporarse a los microdominios hidrófobicos formados en las micelas<sup>(183,184)</sup>.



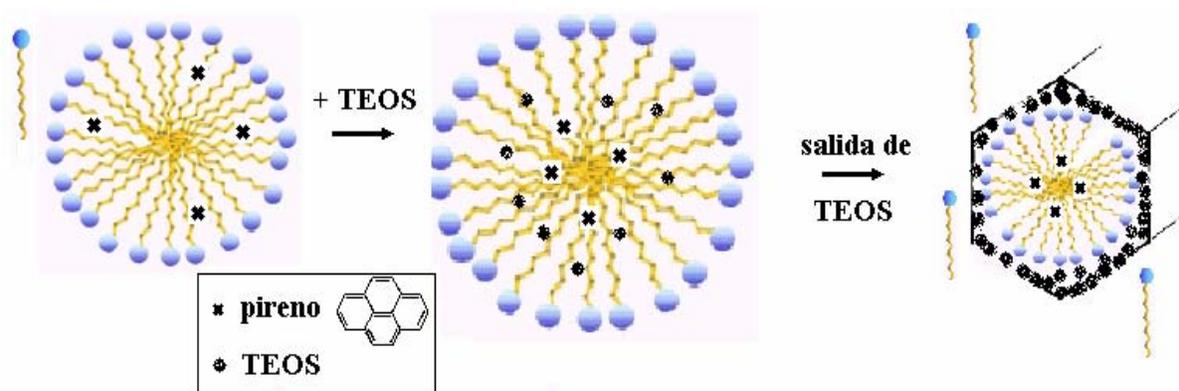
**Figura 3.70. Espectros de emisión del pireno excitado a 336 nm en diferentes ambientes [CTAB/Pi] = 2200.**

Las mediciones de fluorescencia se realizaron en estado estacionario a una  $\lambda_{\text{exc}} = 336$  nm. De los espectros resultantes se determinaron las intensidades de fluorescencia y el cociente de intensidades ( $I_1/I_3$ ), en donde la banda  $I_1$  corresponde a la transición  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=0)$

y la banda  $I_3$  a  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=1)$ <sup>(185)</sup>. Además, se realizaron mediciones de los tiempos de vida del estado singlete excitado del pireno.

Como primer paso se estudió la micropolaridad de las micelas de CTAB en tres diferentes medios de reacción (acuoso, básico, y en presencia de TEOS), con dos diferentes concentraciones molares relativas [CTAB/Pi] de 2200 (concentración alta) y 40 (concentración baja).

Se sabe que los valores de la relación ( $I_1/I_3$ ) son directamente proporcionales a la polaridad del medio que rodea a la sonda fluorescente (Anexo 3, Figura A.13). Los espectros de emisión del pireno, en diferentes ambientes, con [CTAB/Pi] = 2200, se ven en la [Figura 3.70](#). Se obtiene que las intensidades observadas para el sistema precursor acuoso, no sufren ningún cambio por efectos de la adición de NaOH, pues la hidrofiliidad del medio no cambia. Sin embargo, al agregar el TEOS, siendo no polar, parte de él penetra en la micela ocasionando una pequeña disminución en la relación ( $I_1/I_3$ ) y consecuentemente, en la polaridad del medio intramicelar, por lo que pireno se desplaza más hacia el interior de la micela, al mismo tiempo que el TEOS dentro de la micelar sale a la periferia de ella, disminuyendo el volumen de la misma como se ve en la [Figura 3.71](#).

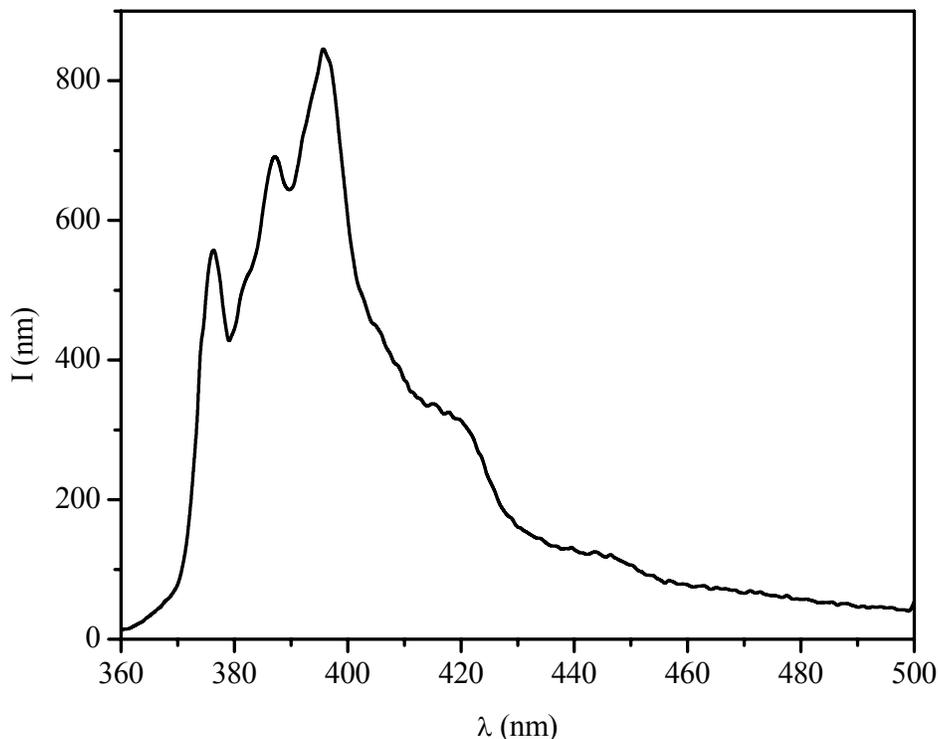


**Figura 3.71.** Posible posición del pireno en las micelas y en la estructura de MCM-41.

La densidad de carga positiva en la parte exterior de la micela aumenta por el encogimiento de ésta y, para compensarlo, crece ahora generando cilindros. El valor de la relación ( $I_1/I_3$ ) permanece constante a diferentes tiempos después de la adición del TEOS, y se puede decir

que el pireno localizado en el corazón micelar durante el transcurso de la reacción no detecta ningún cambio.<sup>(23,186)</sup>

Ya dentro de la red del sólido MCM-41 el espectro de emisión del pireno se presenta en la [Figura 3.72](#). Se observa que el valor de la relación ( $I_1/I_3$ ) ha decrecido a 0.80, lo que indica que finalmente en el gel de MCM-41 el pireno queda muy cerca del centro de la micela.



**Figura 3.72.** Espectro de emisión del pireno dentro de la red de MCM-41.

Para relaciones  $[CTAB/Pi] = 40$ , se observa la formación de un excímero alrededor de 475 nm [Figura 3.73](#). Esta intensidad de la banda del excímero ( $I_E$ ) está relacionada con la facilidad con la que una molécula en el estado excitado  $\pi^*$  interacciona con otra en el estado basal  $\pi$  para formar una nueva especie fluorescente ( $\pi/\pi^*$ )<sup>(18)</sup>. Básicamente se conocen dos parámetros que causan la formación del excímero<sup>(187)</sup>: a) el aumento en la concentración de pireno y b) el atrapamiento del pireno en los poros pequeños, cuando éste se adsorbe en la sílice.

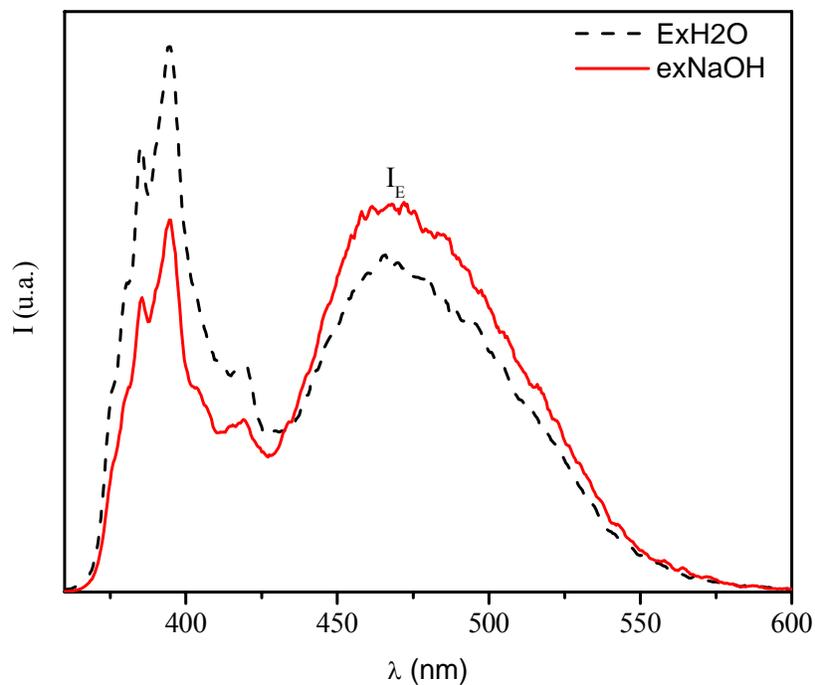


Figura 3.73. Espectros de emisión del pireno ( $\lambda_{exi}=336\text{ nm}$ ) con una relación  $[CTAB/Pi]$  de 40. (-----)medio acuoso, (—)medio básico

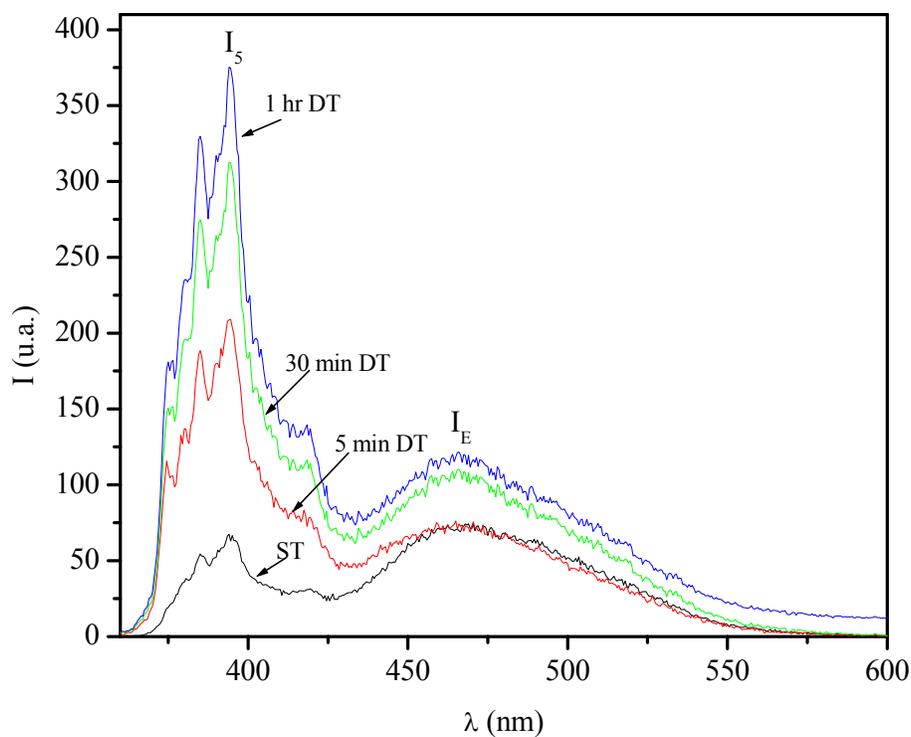


Figura 3.74. Espectros de emisión del pireno ( $\lambda_{exi}=336\text{ nm}$ ) con una relación  $[CTAB/Pi]$  de 40 a diferentes tiempos de reacción.

En la [Figura 3.74](#) se puede observar cómo varía la relación ( $I_S/I_E$ ). Este cociente está relacionado de manera directa con la microviscosidad del ambiente de la sonda<sup>(188)</sup>. Cuando se agrega TEOS a la solución alcalina (NaOH) de micelas de CTAB, se observa un aumento en ( $I_S/I_E$ ), indicio de un incremento muy rápido en la microviscosidad (la viscosidad en un espacio muy pequeño alrededor del pireno); después de 5 minutos, este cociente se hace lentamente asintótico, debido a que los oligómeros de sílice que rodean a la micela condensan y la microviscosidad aumenta.

Con base a los resultados descritos arriba, utilizando pireno como sonda fluorescente en la formación de MCM-41 se puede proponer que cuando se agrega la fuente de sílice (TEOS) a la solución alcalina de CTAB se efectúa un intercambio del anión bromuro  $\text{Br}^-$  por los oligómeros aniónicos de la solución, provenientes de la polimerización de la fuente de sílice (TEOS). Estos resultados apoyan a, y están en buena concordancia con, los resultados de RPE utilizando sondas de espín.

### 3.5.3. Mecanismo de Formación de Materiales tipo MCM-41

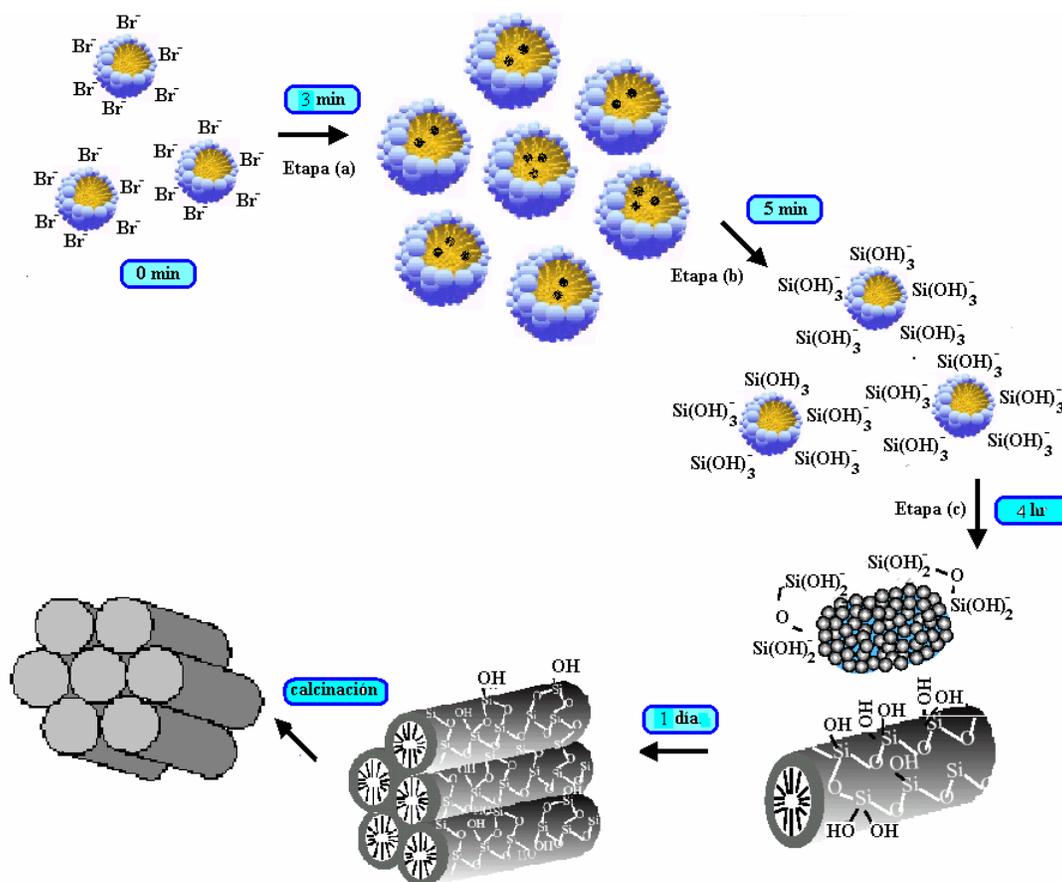
Con base a los resultados de difracción de rayos X, resonancia paramagnética electrónica y fluorescencia obtenidos en este trabajo, se propone un mecanismo de formación del sólido mesoporoso MCM-41, que incorpora algunos puntos inéditos de interés al mecanismo aceptado comúnmente en la literatura hasta ahora. Este se ilustra esquemáticamente en la [Figura 3.75](#).

Se tiene la solución inicial, compuesta por moléculas de tensoactivo CTAB y de moléculas de las sondas espectroscópicas, y antes de la adición de la fuente de sílice (TEOS), se forman micelas directas esféricas.

Las dos etapas principales en la formación de MCM-41 son:

Etapas (a).- Rápidamente, en un lapso de 3 a 5 minutos después de la adición de TEOS, y debido al momento dipolar bajo del TEOS y de sus todavía pequeños oligómeros, estas

especies penetran en la micela esférica, generando una emulsión con el medio hidrófobo interno de la micela, aumentando substancialmente el diámetro de la misma (con un  $d_{100}$  de 6.7 nm) ( $d_{inicial} < d_{5min DT}$ ). Al mismo tiempo, la parte de TEOS que quedó afuera de la micela comienza a generar grupos  $Si(OH)_3^-$ , formándose una capa embrionaria de gel de sílice amorfo en la periferia cargada positivamente de las micelas, las que adoptan ahora una forma cilíndrica y que se disponen de manera relativamente ordenada.



**Figura 3.75. Representación esquemática del proceso de formación del material mesoporoso MCM-41**

Etapa (b).- En esta etapa, que va de los 5 hasta los 90 minutos después de la adición del TEOS, la emulsión de TEOS con el tensoactivo se rompe y los oligómeros de TEOS cargados negativamente y situados en el interior de la micela migran hacia la interfase positiva con el medio acuoso, en donde se depositan sobre el gel de sílice embrionario de la etapa precedente, generándose una envolvente de gel de sílice más gruesa y mejor formada

que la inicial; simultáneamente, los cilindros micelares adoptan espacialmente un arreglo hexagonal ya bien ordenado. Esta salida de los oligómeros de TEOS hacia la interfase acuosa provoca al mismo tiempo que una fracción substancial (~20%) de las moléculas de CTAB de la micela salga también hacia el medio acuoso. Finalmente, se forma el MCM-41 hexagonal.

Estos dos aspectos del proceso descrito tienen dos consecuencias importantes: la primera es que debido a la decremento del número de las especies moleculares presentes en la micela, tanto de CTAB como de oligómeros de sílice, el diámetro de la micela disminuye en buena medida, ( $d_{\leq 5\text{minDT}} < d >_{5\text{minDT}}$ ); la segunda es que la fracción de moléculas del tensoactivo en el medio acuoso, es decir, la fracción de tensoactivo “libre”, se incrementa.

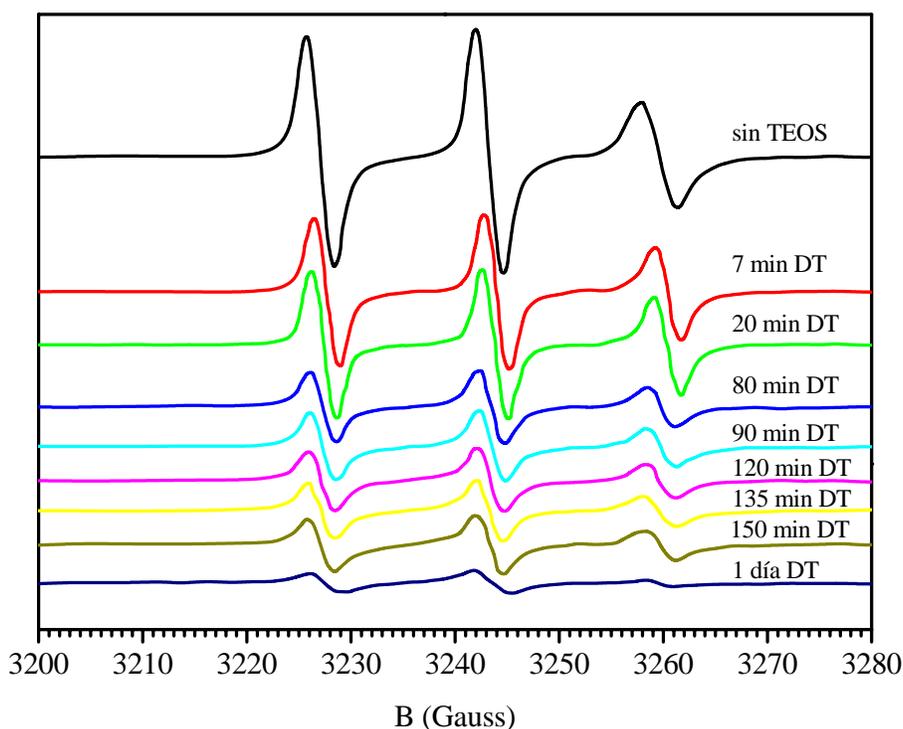
En el período comprendido entre 90 minutos a 1½ días, las proporciones relativas de los tres componentes (libre, micelary sólido suave) se mantienen prácticamente constantes y sólo se observan ciertos reacomodos de los poros en el sólido.

El sólido formado después de 1.5 días a 25°C es de hecho una mesofase ordenada hexagonal, pero no es todavía capaz de resistir la eliminación del tensoactivo, indicando que la condensación de sílice no se ha realizado completamente bajo estas condiciones como se puede constatar con los resultados de DRX para el material MCM41-1.

### 3.6. EPR de etiquetas de espín dentro del sólido SBA-15

Se presenta a continuación un estudio del mecanismo de formación del sólido SBA-15 utilizando la sonda CAT-16. Esta síntesis se realiza a valores de pH extremadamente bajos ( $\approx 2.0$ ) que hacen prácticamente imposible la utilización de sondas tipo nitrosilo, pues éstas se transforman en hidroxilaminas diamagnéticas<sup>(189)</sup>.

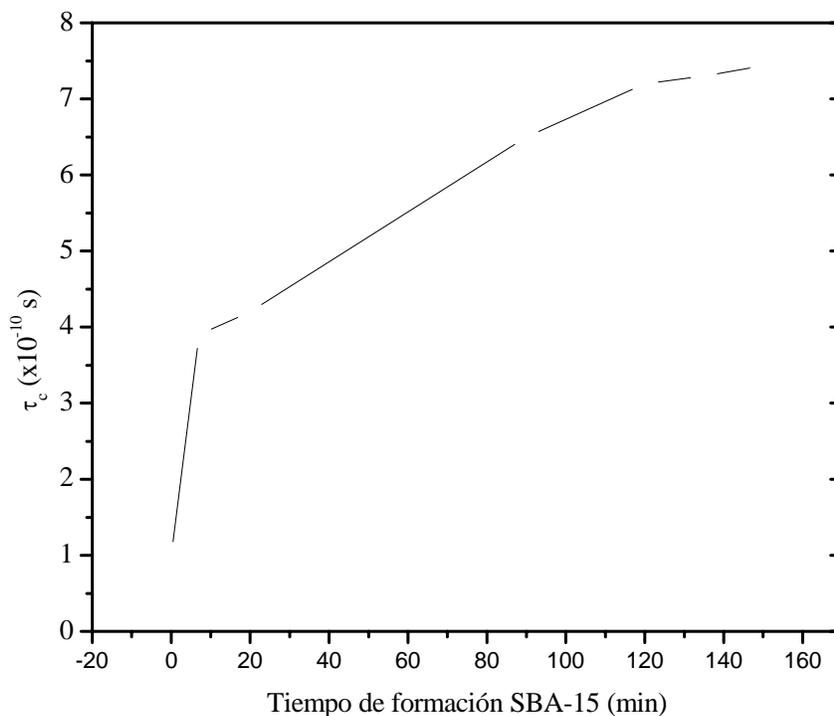
Para superar este problema, el ácido clorhídrico se reemplazó con ácido orto-fosfórico, que es un ácido más débil, lográndose que la mayor parte de las moléculas de la etiqueta de espín sobrevivan a la reacción. El uso de  $H_3PO_4$  aumenta el tiempo de reacción<sup>(50)</sup> pero no afecta la estructura del producto final, como lo muestran los resultados anteriores, discutidos previamente en la sección 3.2, obtenidos durante la caracterización del SBA-15.



**Figura 3.76.** Evolución de la forma de línea de los espectros de RPE de CAT-16 durante la formación de SBA-15.

En la [Figura 3.76](#) se muestran los espectros de RPE de la sonda CAT-16 para el caso de la síntesis de SBA-15 en función del tiempo posterior a la adición de TEOS. Durante los primeros 20 min, se observa una buena movilidad de las moléculas de la sonda, con una disminución moderada en la intensidad de las bandas del espectro. En el espectro a los 80 min no se observa una modificación drástica de las formas de línea pero sí una disminución substancial en la intensidad de ellas.

En la [Figura 3.77](#) se muestra cómo varía el tiempo de correlación ( $\tau_c$ ) de la sonda con respecto al tiempo después de adicionar TEOS. Como se ve, durante los primeros 10 min hay un fuerte incremento en el  $\tau_c$ , es decir, una gran disminución en la movilidad de la sonda. Esta disminución continúa, con una pendiente menos pronunciada, en el intervalo entre 10 y 120 min; después de esto la movilidad permanece prácticamente constante, con un valor aproximado de  $\tau_c$  correspondiente a  $7 \times 10^{-10}$  s.

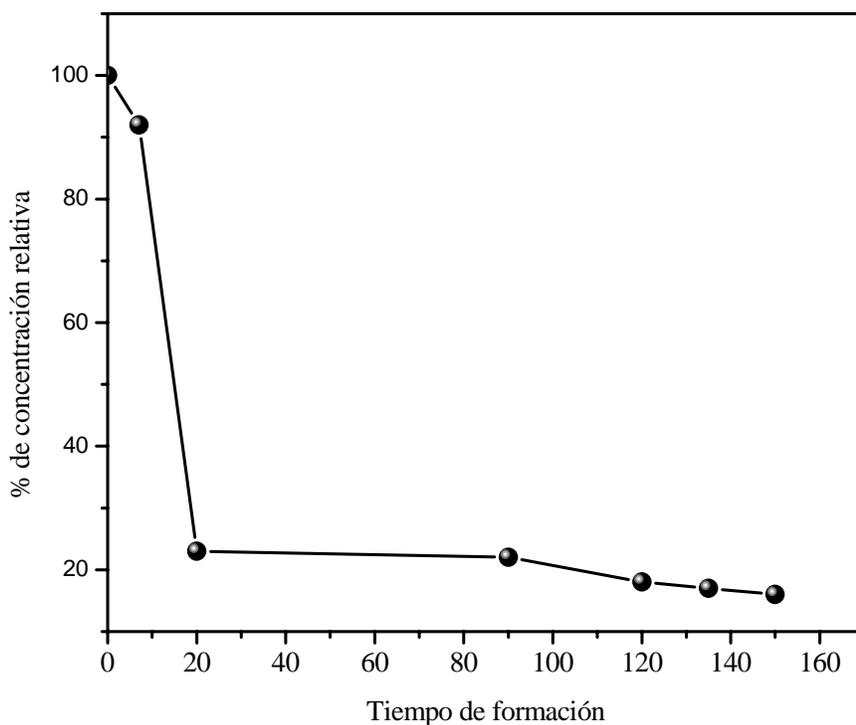


**Figura 3.77. Variación de  $\tau_c$  con respecto al tiempo de formación del SBA-15.**

El cálculo de la concentración relativa de la sonda con respecto al tiempo de formación en el ambiente micelar del SBA-15 se hace de acuerdo con la siguiente fórmula <sup>(190)</sup>:

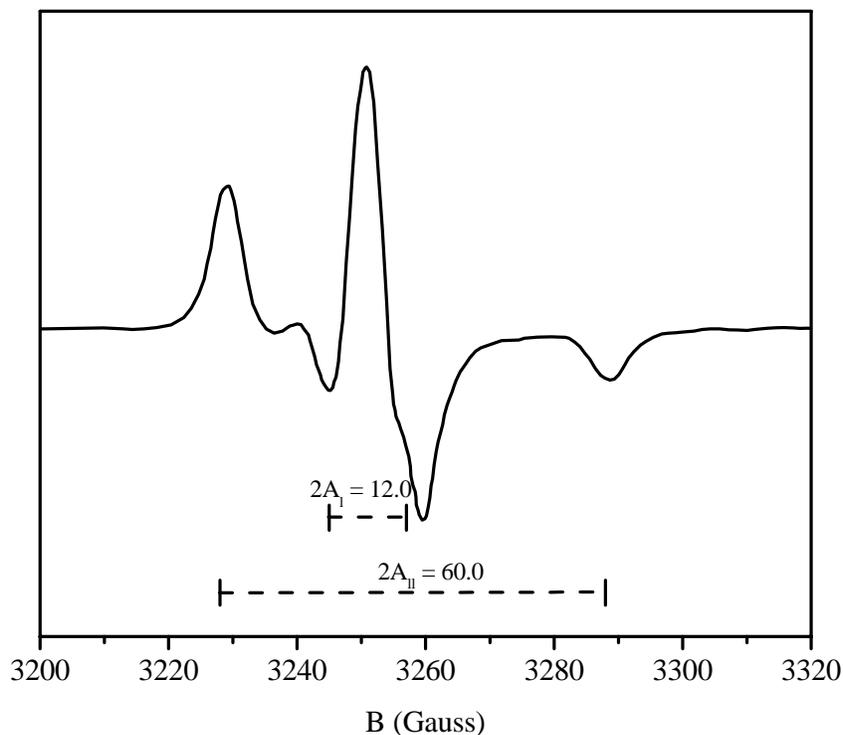
$$\frac{[\Delta H_{-1}^2 h(-1)]_{tiempo}}{[\Delta H_{-1}^2 h(-1)]_{sin TEOS}};$$

los resultados se muestran en la [Figura 3.78](#). En los primeros 20 minutos de formación la concentración relativa disminuye un 80 %. Luego, permanece prácticamente constante, hasta los 90 min y finalmente, se tiene una pequeña disminución adicional del 10 %, alcanzada a los 150 min, porcentaje que representa la concentración de la sonda, que por quedar atrapada en el SBA-15 ya no reacciona con el ácido, evitando su destrucción. Este porcentaje de sonda que sobrevive, explica y justifica la necesidad de tener una presencia de  $H_3PO_4$ , el que permite conservar un 20% de las moléculas de sonda paramagnética y hacer así posible el seguimiento de la reacción de formación de SBA-15 en medio ácido.



**Figura 3.78** Concentración relativa de CAT-16 dentro de SBA-15.

En la [Figura 3.79](#) se presenta el espectro de RPE del CAT-16 en SBA-15 después de calentar por 2 hr a  $50^{\circ}C$ . Los parámetros extraídos del espectro son  $2A_{\parallel} = 68.0$  G y  $2A_{\perp} = 14.0$  G, que guardan un cierto paralelismo con los del sólido MCM-41.



**Figura 3.79.** Espectro de RPE del CAT-16 en SBA-15 calentado por 2 hr a 50°C.

Resumiendo globalmente los resultados descritos en esta sección, este estudio de la formación del sólido mesoporoso SBA-15 encuentra cuantitativamente que aún después de la obtención del gel final de SBA-15, continúa existiendo un 20% restante de las moléculas de CAT-16 utilizadas, y que éstas se encuentran atrapadas en las micelas del copolímero P104. Además, este trabajo muestra, sin necesidad de recurrir a técnicas sofisticadas de doble resonancia o de spin echo, utilizando la forma más simple de la RPE, que la parte PEO (polioxietileno) del copolímero tribloque se concentra preferentemente en el medio acuoso, mientras que la parte PPO (polioxipropileno) prefiere permanecer en la región hidrófoba, teniendo albergada junto con ella a la sonda CAT-16. Finalmente, se ha confirmado que la formación de materiales de tipo SBA-15 se realiza en los primeros 20 min después de la adición de TEOS.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

☀ En el caso de los materiales tipo MCM-41, la modificación del método de síntesis, consistente en la introducción de un período de envejecimiento por 3 días a 40°C, y que modifica el carácter de los oligómeros presentes en la solución coloidal, permite obtener materiales con estructura hexagonal reproducible altamente ordenada y más estable que las normalmente observadas. El envejecimiento de la solución produce materiales que al ser calcinados, sufren una disminución del parámetro de red de tan sólo 2.2%.

☀ Se muestra que al utilizar P104 como tensoactivo para la síntesis de materiales mesoporosos SBA-15 se obtiene un material texturalmente muy homogéneo, con un volumen de microporos de 0.057 cm<sup>3</sup>/g. Este relativamente pequeño valor es de importancia, pues los microporos, aún siendo desordenados, aseguran la comunicación necesaria entre los mesoporos ordenados.

☀ Para el material SBA-15, se demuestra la existencia de poros tubulares ondulantes que se pueden llenar por adelantado y vaciarse con retraso, con respecto a poros cilíndricos de sección constante. El ciclo de histéresis da evidencia directa (adsorción por adelantado) o indirecta (simple bloqueo de poros) de estos dos últimos fenómenos. Además, los resultados de los cálculos PSDF se aproximan a los obtenidos con el tratamiento NLDFT, por lo que es necesario considerar el potencial de adsorción para inferir tamaños de poro confiables, especialmente cuando éstos son inferiores a 10 nm.

☀ Se obtienen monolitos de SBA-16 con buena calidad óptica y se muestra la presencia de grandes cavidades esféricas comunicadas con sus vecinas por medio de cuellos estrechos provocando una condensación capilar gobernada por las dimensiones de los cuerpos esféricos y una evaporación capilar controlada por el tamaño de los cuellos.

✿ La utilización de sondas espectroscópicas adecuadas: paramagnéticas (CAT 16 y 12DXSAS) y fluorescentes (pireno), así como de métodos de DRX, permite poner de manifiesto algunos puntos inéditos de interés referentes al mecanismo de formación comúnmente citado en la literatura para el sólido MCM-41:

(a).- En medio básico NaOH, (pH=14) se encuentra que durante los primeros 5 min después de la adición de TEOS, éste penetra en la micela, emulsionándose con el medio hidrófobo interno de ella, por lo que aumenta su diámetro, pues  $d_{100}$  alcanza un valor de 6.7 nm.

(b).- El ajuste de los espectros RPE experimentales y calculados muestra la existencia, durante los primeros 30 min, de dos componentes diferentes en el medio de reacción: uno “libre”, indicativo de moléculas de CTAB en el medio acuoso al exterior de las micelas, y otro “micelar” indicativo del CTAB que las constituye. A partir de 4 hs, el ajuste permite finalmente la detección de un tercer componente, denominado “sólido suave”, con una baja movilidad ( $\tau_c=8.7 \times 10^{-9}$  s) y con una abundancia de 16% la que aumenta a 25% a las 24 hs, a expensas del de los dos primeros.

## REFERENCIAS

- 1) Mahalingam R., Badamali S., Selvam P., *Chem. Lett.*, (1999) 1141.
- 2) Calleja G., Van Grieken R., Garcia R., Malero J., Iglesias J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **182-183** (2002) 215.
- 3) Miled O., Grossob D., Sanchezb C., Livage J., *J Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 1751.
- 4) Zhao D., Yang P., Chmelka B., Stucky G., *Chem. Mater.* **11** (1999) 1174.
- 5) Wang Z., Haasch R., Lee G., *Langmuir* **21** (2005) 1153.
- 6) Moller K., Bein T., *Chem. Mater.*, **10** (1998) 2950.
- 7) Zhu J., Kónya Z., Puentes V., Kiricsi I, Miao C., Ager J., Alivisatos A, and Somorja G., *Langmuir* **19** (2003) 4396.
- 8) Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., *Nature* **359** (1992) 710.
- 9) 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. and Schlenker J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- 10) Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J., and Crowder, C., *Nature* **331** (1988) 698.
- 11) Dessau R. M., Schienker J. L., and Higgins J. B. *Zeolites* **10** (1990) 522.
- 12) Esterman M., McCusker L. B, Baerlocher C., Merrouche A., and Kessler H., *Nature* **352** (1991) 320.
- 13) Moore P., Shen J., *Nature* **306** (1983) 356.
- 14) Vartuli J., Kresge C., Leonowicz M., Chu A., McCullen S., Johnson I., Sheppard E., *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2070.
- 15) Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P., Gier T., Sieger P., Chmelka B. F., Schüth F., Stucky G. D., *Chem Mater.* **6** (1994) 1176.
- 16) Stucky G. D., Monnier A., Schüth F., Huo Q., Margolese D. I., Kumar D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F., *Mol. Cryst. Liq.*, **240** (1994) 187.
- 17) Cheng C. F., Luan Z., Klinowski J., *Langmuir*, **11** (1995) 2815.
- 18) Dunn B. and Zink J. I., *Chem. Mater.* **9**. (1997), 2280.

- 19) Breyer T., Breitbarth F., Vogelsberger W., *J. Colloid Interface Sci.* **266** (2003) 153.
- 20) Zhang J., Carl P., Zimmermann H., Goldfarb D., *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 5382.
- 21) Caldararu H., Caragheorghopol A., Savonea F., Macquarrie D., Gilbert B., *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 6032.
- 22) Ruthstein S., Frydman V., Goldfarb D., *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 9016.
- 23) Sicard L., Lebeau B., Patarin J., Zana R., *Langmuir* **18** (2002) 74.
- 24) Tanev P. T., Chibwe M. and Pinnavaia T. J., *Nature*, **368** (1994) 321.
- 25) Corma A., Navarro M. T. and Pérez Pariente J., *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.
- 26) Baun P.V. Osenar and Stupp I., *Nature*, **380** (1996) 325.
- 27) Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schüth F. and Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317.
- 28) Chen C-Y, Burkett S. L., Li H-X and Davis M. E., *Microporous Mater.*, **2** (1993) 27.
- 29) Antonelolli D. M., Ying J. Y., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **1** (1996) 523.
- 30) Antonelli D. M., Nakahira A. and Ying J. Y., *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3126.
- 31) Antonelli D. M., A. and Ying J. Y., *Chem Mater.*, **8** (1996) 874.
- 32) Behrens P., *Adv. Mater.* **5** (1993) 127.
- 33) Barton T.J., Bull L.M., Klemperer W.G., Loy D.A., McEnaney B., Misono M., Monson P.A., Pez G., Scherer G.W., Vartuli J.C., Yaghi M., *Chem. Mater.* **11** (1999) 2633.
- 34) Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- 35) Soler-Illia G., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., *Chem. Rev.*, **102** (2002) 4093.
- 36) Meier W.M. & Olson D.H. (1988) "Atlas of Zeolite structure types", Butterworths, London.
- 37) Stucky G. D. MacDougall J. E. *Science* **247** (1990) 669
- 38) Lok B. M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6092.
- 39) Parise J. B., *Chem. Commun.* (1985) 606.
- 40) Brinker C. J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990
- 41) Brinker C. J., Scherer G.W., *J. Non. Cryst. Solids* **70** (1985) 301.

- 42) Hench L.L. and West J. K. *Chemical Reviews* **90** (1990) 33.
- 43) Mackenzie J. D. *J. Non. Cryst. Solids* **1** (1982) 1.
- 44) Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D., US Patent No. 3 556 725, 1971.
- 45) Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 988.
- 46) Branton P. J., may P. G., Sing K. S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1993) 1257.
- 47) Cassiers, K.; Linssen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F *Chem. Mater.* **14** (2002) 2317.
- 48) Chen L., Horiuchi T., Mori T., Maeda K., *J. Phys. Chem. B.*, **103** (1999) 1216.
- 49) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J. Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 6024.
- 50) Zhao D., Feng J., Huo Q, Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science*, **279**, (1998) 548.
- 51) Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F., Fajula F., *Langmuir* **17** (2001) 8328.
- 52) Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S, *Angew, Chemie Int.Ed.* **38** (1999) 56.
- 53) Agreeen P. Linden M. Rosenholm J.B. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5943.
- 54) Sanchez C and Ribot F. *New. J. Chem* **18** (1994) 1007.
- 55) Beck J.S., Vartuli J.C., Kennedy G. J, Kresge C.T., Roth W.J, Schramm S.E., *Chem. Mater.* **6** (1994) 1816.
- 56) Steel A., Carr S.W, Anderson M.W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 157.
- 57) Monnier, A., Schuth, F., Huo Q., Kumar D., Margolese, D., Maxwell, R.S., Stucky G.D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke, M., Chmelka B.F., *Science*, **261** (1993) 1299.
- 58) Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1993) 680.
- 59) Fukushima, S. Inagaki, *Mater. Sci. Eng A* **217-218** (1996), 116.
- 60) Firouzi A., Kamar D., Bull L. M., Besier T., Sieger P., Huo Q., Walker S. A., Zasadzinski J. A., Glinka C., Nicolol J., Margolese D., Stucky G. D. and Chmelka B. F., *Science*, **267** (1995) 1138.
- 61) Ikeda S., *Surfactants in solution Vol. 2*, (Eds. K.L. Mittal. B. Lindman) Plenum, New York 1984.
- 62) Firouzi A., Atef F., Oerli A. G., Stucky G. D., Chmelka B. F, *J. Am. Chem Soc.*, **119** (1997) 3596.
- 63) Regev O., *Langmuir* **12** (1996) 4940.
- 64) Patarin J., Lebeau B., Zana R., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **7** (2002) 107.

- 65) Ruthstein S., Frydman V, Kababya S., Landau M., and Goldfarb D. *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 1739
- 66) Zhang J., Luz Z., Goldfarb D., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 7087.
- 67) Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Mollo L., Fubini B., Ottaviani M., *J. Colloid Interface Sci.* **201** (1998), 105.
- 68) Zhang J., Luz Z., Zimmermann H., Goldfarb D., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 279.
- 69) Ottaviani M., Galarneau A., Desplandier-Giscard D., Di Renzo F., Fajula F., *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 1.
- 70) Zhang J., Goldfarb D., *Micropor. Mesopor. Mater.* **48** (2001) 143.
- 71) Sicard L. Lebeau B., *Langmuir* **18** (2002) 74.
- 72) Frasc, J.; Zana, R.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Langmuir* **15** (1999) 2603.
- 73) Frasc, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Zana, R. *Langmuir* **16** (2000) 9049.
- 74) Agren P. Linden M., *J. Phys. Chem. B* **103**, 1999, 5943.
- 75) Jun S., Kim J., Ryoo R., Ahn Y., Han M., *Microporous. Mesoporous Mater.* **41** (2000) 119.
- 76) Ryoo R., Jun S., *J. Phys. Chem. B.*, **101** (1997) 317.
- 77) Kim J., Jun S., Ryoo R., *J. Phys. Chem. B.*, **103** (1999) 6200.
- 78) Cassiers, K.; Linssen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F *Chem. Mater.* **14** (2002) 2317.
- 79) Sung P. S. and Cang Y., *J. of Sol-Gel Sc. Tec.*, **2** (1994) 881.
- 80) Sanchez C., Livage S., Henry M., *J. Non-Cryst. Solids.*, **100** (1988) 65.
- 81) Livage J., Henry M. and Sanchez C., *Progr. Sol St. Chem.*, **18** (1988) 4.
- 82) Dislich H., *Angew, Chemie Int. Ed.*, **10**, (1971) 363.
- 83) Zelinski B. and Uhlmann D. R., *J. Phys. Chem. Solids.*, **45**, (1984) 1069.
- 84) Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, (1985) 631.
- 85) Dislich H. and Hinz P., *J. Non-Cryst. Solids.*, **48**, (1982) 11.
- 86) Barrera-Solano C., Jimenez-Solis C., N. de la Rosa-Fox and Esquivias L., *J. of Sol-Gel Sc. Tec.*, **2**, (1994) 347.
- 87) Orange G., Magnier C. and Vilmin G., *J. of Sol-Gel Sc. Tec.*, **2**, (1994) 403.
- 88) Barboux P., Tarascon J. M., Greene L. H., Hull G. W. and Bagley B. G., *J. Appl. Phys.*, **63**, 8, (1988) 2725.

- 89) Vaqueiro P. and Lopez-Quintela M. A., *Chem. Mater.*, **9**, (1997) 2836.
- 90) Mukherjee S. P., *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, (1980) 477.
- 91) Mackenzie J. D., Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, (1985) 688) 174.
- 92) Dislich H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, (1985) 599.
- 93) Poncelet O., Sartain W.J., Hubert-Pfalzgraf L.G, Folting K., and Caulton K.G., *Inorg.Chem.*, **28** (1989) 263.
- 94) Hubert-Pfalzgraf L.G, Poncelet O., Papiernik R., Boulmaan S., and Siro, Eurogel'91, Elsevier Science Publishers B.V. (1992).
- 95) Livage J., Henry M., Sanchez C., *Solid State Chemistry* **18** (1988), 259.
- 96) Sanchez C., Livage J., Henry M., and Babonneau F., *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 65.
- 97) Livage J., Henry M., (1988) *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds. J.D. Mackenzie , and D.R. Ulrich Wiley, New-York.
- 98) Alquier C., Vandenborre M.T, and Henry M., *J. Non-Cryst. Solids* **79** (1986) 383.
- 99) Aelion R., Loebel A., and Eirich F., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 1605.
- 100) Chen K.C., Tsuchiya T., and Mackenzie J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **81**. (1986) 227.
- 101) Menger, F.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, (1991) 1086.
- 102) Kunitake, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 709.
- 103) Menger, F.M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1086.
- 104) Kropman, M.F.; Bakker, .J. *Science* **291** (2001) 28.
- 105) Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **2**, (1981) 601.
- 106) Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D., *Chem. Mater.* **8** (1996) 1147.
- 107) Huo Q., Leon R., Petroff P.M., Stucky G.D., *Science* **268** (1995) 1324.
- 108) Israelachvili, J.N.; Mitchel, D.J.; Ninham, B.W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **72** (1976) 1525.
- 109) Franses, E. I., Puig J.E., Talmon Y., Miller W.G., Scriven L.E., Davis H.T. J. *Phys. Chem.* **84** (1980) 1547.
- 110) Wanka G., Hoffmann H., and Ulbricht W., *Macromolecules* **27** (1994) 4145.
- 111) Narayan K. Raman, Mark T. Anderson, and Brinker C. J., *Chem. Mater.* **8** (1996) 1682.
- 112) Grun M., Unger K., Matsumoto A., Tsutsumi K., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999) 207.
- 113) Grun M., Lauer I., Unger K., *Adv. Mater.* **9** (1997) 254.

- 114) Hammond W., Prouzet E., Manhati S. D., Pinnavaia T. J., *Micropor. Mesopor. Mater.* **27** (1999), 19.
- 115) Sauer J., Marlow F., Schuth F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 1.
- 116) Basu P., Ballinger T. H., Yates Jr. J. T. *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988) 1321.
- 117) Zhao X. S., Lu G. Q., Whittaker A. K., Millar G. J., and Zhu H. Y., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6525.
- 118) Kleitz F., Schmidt W., Schuth F., *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001), 95.
- 119) Keene M.T.J., Gougeon R.D.M., Denoyel R., Harris R.H., Rouquero J., Llewellyn P. L., *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 2843.
- 120) Chen C. Y., Li H. Y., Burkett S. L. and Davis M. E., *Microporous Mater.*, **2** (1993) 27.
- 121) Feuston B. P. and Higgins J. B., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994), 4459.
- 122) Ishikawa T.; Matsuda M.; Yasukawa A.; Kandori K.; Inagaki S.; Fukushima T.; Kondo S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, (1996) 1985.
- 123) Jentys A.; Pham N. H. Vinek H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996), 3287.
- 124) Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W.T., Haller G.L., and Neimark A.V., *J. Phys. Chem. B.* **101**, (1997), 3671.
- 125) Chenite A., LePage Y., Sayari A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1015.
- 126) Gregg S. J. Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity 2da edición Academic Press, London 1995.
- 127) Ravikovitch P.I., Domhnail S.C.O., Neimark A.V, Schueth F., and Unger K.K., *Langmuir* **11**, (1995), 4765.
- 128) Voegtlin A.C., Matijasic A., Patarin J., Sauerland C., Grillet Y., and Huve L., *Microporous Materials*, **10** (1997), 137.
- 129) Schmidt R., Hansen E.W., Stocker M., Akporiaye D., Ellestad O. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 4049.
- 130) Kruk M., Jaroniec M., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R., and Ko Ch. H., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 292.
- 131) Kruk M., Jaroniec M., Sayari A., *Langmuir*, **13** (1997) 6267.
- 132) Lastoskie C., Gubbins K. E., Quirke N., *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 4786.
- 133) Morishige K. and Nakamura Y., *Langmuir*, **20** (2004) 4503.
- 134) Ravikovitch P., Neimark A., *Colloids Surf. A Phys. Eng. Asp.*, **187-188** (2001) 11.
- 135) Kruk M., Jaroniec M., Sayari A., *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997) 583.
- 136) Feng J., Huo Q., Petroff P. M., Stucky G. D., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, (1997), 620.

- 137) Long R. Q. and Yang R.T., *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 2232.
- 138) Holland B. T., Walkup Ch., and Stein A., *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 4301.
- 139) Ernst S., Selle M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27** (1999), 355.
- 140) Zhou W., Klinowski J., *Chem. Phys. Lett.*, **292** (1998), 207.
- 141) Sayari A., *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 1840.
- 142) Lukens W.W., Schmidt-Winkel P., Zhao D., Feng J., Stucky G., *Langmuir*, **15** (1999), 5279.
- 143) Cho E., Kwon K.W., and Char K., *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 3837.
- 144) Kleitz F., Schmidt W., Schuth F., *Micropor. Mesopor. Mater.* **65** (2003) 1.
- 145) Margolese D., Melero J. A. Christiansen S. C., Chmelka B. F., and Stucky G.D., *Chem. Mater* **12** (2000) 2448.
- 146) Ryoo R., Ko Ch.H., Kruk M., Antochshuk V., and Jaroniec M., *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000) 11465.
- 147) Ravikovitch P.I. and Neimark A.V., *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 6817.
- 148) Van der Voort P., Ravikovitch P.I., Jong K. P., Benjelloun M., Bavel E., Janssen A.H., Neimark A.V., Weckhuysen B.M, Vansant E.F., *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 5873.
- 149) Broekhoff J. C., Boer J. H., *J. Catal.*, **9** (1967) 15.
- 150) Broekhoff J. C., Boer J. H., *J. Catal.*, **10** (1967) 368.
- 151) Ojeda M. L., Esparza J. M., Campero A., Cordero S., Kornhauser I., Rojas F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 1859.
- 152) Fan J., Yu C., Wang L., Tu B., Zhao D., Sakamoto Y., Terasaki O., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 12113.
- 153) Esparza J. M., Ojeda M. L., Campero A., Domínguez A., Kornhauser I., Rojas F., Vidales A. M., Lopez R. H., Zgrablich G., *Colloids Surf. A Phys. Eng. Asp.* **241** (2004) 35.
- 154) Liu Ch., Wang J., Chen J., *J. Colloid Interface Sci.*, **209** (1999) 368.
- 155) Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F., Ryoo R., Choib M., and Fajula F., *New J. Chem.*, **27** (2003) 73.
- 156) Sakamoto Y., Kaneda M., Dong O. Zhao Y., Kim J., Stucky G., Shin H. & Ryoo R., *Nature*, **408**, (2000), 449.
- 157) Ravikovitch P.I., Neimark A.V., *Langmuir* **18**, (2002), 1550.
- 158) Van Der Voort P., Benjelloun M., Vansant J. *Phys. Chem. B* **106**, (2002) 9027.
- 159) Peter I. Ravikovitch and Alexander V. Neimark *Langmuir* **18**, (2002), 9830.

- 160) Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **84** (1988), 785.
- 161) Dipankar M., Banerjee H D, Goswami M.L.N and Acharya H.N., *Bull. Mater. Sci.*, **27**, (2004), 367
- 162) Morita M., Rau D., Kajiyama S., Sakurai T., Baba M., Iwamura M., *Materials Science-Poland*, **22**, (2004), 5.
- 163) Lutz T., Estournes C., Merle J.C., Gille J.L., *J. Alloys and Compounds* **262-263** (1997), 438.
- 164) Perez-Robles J F, Garcia-Rodriguez F J, Yanez-Limon J M, Espinoza-Beltrain F J, Vorobiev Y V and Gonzalez-Hernandez J *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1991), 729.
- 165) Jones S M, Friberg S E and Farrington H C *Phys. Chem. Glasses* **37** (1996), 111.
- 166) Paulose P. I., Gin J., Vinoy T., Gijo J., Unnikrishnan N. V., Warriar M. K., *Bull. Mater. Sci.*, **25** (2002) 69.
- 167) Luan Z., Xu J., He Y., Klinowski J. and Kevan L., *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 19595.
- 168) Kornatowski J., Wichterlova B., Jirkovsky, J., Loffler E., Pilz W., *J Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, (1996), 1067.
- 169) Chao K., Wu C., Chang H., Lee L., Hu S., *J. Phys. Chem. B* **101**, (1997) 6341.
- 170) Eckburg J. J., Chato J. C., Liu K. J., Grinstaff M. W., Swartz H. M. Suslick K. S., Auteri F. P., *J. Biomechanica Eng.* **116**, ( 1996), 193.
- 171) Marsh D. (1985) Spectroscopy and the dynamic of molecular Biological system Ed. Barley P. Academic Press Inc.) London.
- 172) Schneider D. J. and Freed J. H. (1989) V. 1 Biological Magnetic Resonance Spin Labeling. Theory and Applications L.J. Berliner and Reuben Eds, Plenum Press New York.
- 173) Rhodes Ch., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **100** (2004) 149.
- 174) Hoff A. J. (1989) Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry, Amsterdam Elsevier.
- 175) Fred L.H. (1976) Spin labeling: theory and applications. Academic Press New York.
- 176) <ftp://ftp.ccmr.cornell.edu/pub/freed>.
- 177) Cauvel A., Brunel D., Di Renzo F., Garrone E., Fubini B., *Langmuir* **13** (1997) 2773.

- 178) Llewellyn P. L., Schuth F., Grillet Y., Rouquero F., Rouquero J., and Unger K.K., *Langmuir* **11**, (1995), 574.
- 179) Baes, C. F. and Mesmer R.E., (1976) *The Hydrolysis of Cations*, Wiley New York.
- 180) Dent-Glasser L.S. and Lachowski E.E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 343.
- 181) Colin A.F. and Guoyi F., *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9709.
- 182) Taquín R., Craig V., Wanless E., Biggs S., *Adv. Colloid Inter. Sc.* **103** (2003) 219.
- 183) Kalyanasundaram K. Thomas J.K. ., *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2039.
- 184) Huang M., Dunn B., Zink., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (1977) 3739.
- 185) Karpovich D., Blanchard G., *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 3951.
- 186) Sicard L., Frasch J., Soulard M., Lebeau B., Patarin J., Davey T., Zana R., Kolenda F., *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45** (2001) 25.
- 187) Chandar P., Somasundaran P., *Langmuir* **3** (1987) 298.
- 188) Turro N., Kuo P., *Langmuir* **2** (1986) 438.
- 189) Rozantsev, E.G. (1970) *Free Nitroxyl Radicals*; Plenum Press: New York.
- 190) Bromberg L. E. Barr D., *Biomolecules* **1**, (2000) 325.
- 191) Carrington A. and MaLachlan A.D. (1969) *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row New York.
- 192) Biswas R., Kuhne H., Bruduig G.W. and Gopalap V. *Science Progress* **84**, (2000), 45.
- 193) Borbat P. P., Costa-Filho A. J., Earle K. A., Moscicki J. K., Freed J. H. *Science* **291** (2001) 266.
- 194) A. Alonso, W. P. dos Santos, S. J. Leonor, J. G. dos Santos, and M. Tabak., *Tabak Biophysical Journal* **81** (2001), 3566.
- 195) Dragutan I., Dragutan V., Caragheorgheopol A. Zarkadis A. K., Fischer H., Hoffmann H., *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **183-185** (2001) 767.
- 196) Knowles, P. F., Marsh, D. and Rattle, W. W. E. (1976). *Magnetic Resonance of Biomolecules*. London, John Wiley & Sons.
- 197) Fajer, P. G., Ed. (2000). *Electron Spin Resonance Spectroscopy Labeling in Peptide and Protein Analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, John Wiley & Sons.
- 198) Hemminga, M. A. *Chem. Phys. Lipids* **32** (1983) 323.
- 199) Vasavada K. V., Schneider D. J., Freed J. H., *J. Phys. Chem.* **86**, (1986), 647.

- 200) Ottaviani M.F., *J. Phys. Chem.* **91**, (1987), 779.
- 201) Lakowicz J. R. (1983) Principles of Fluorescence Spectroscopy Plenum Press New York & London.
- 202) Rendell D., (1987) Fluorescence of Phosphorescence John Wiley & Sons.
- 203) Behera G. B., Mishra B. K., Behera P. K., Panda M., *Adv. Colloid Inter. Sci.* **82**, (1999), 1.
- 204) Ilharco L. M., Martinho J. M., and Martins C. I., *J. Chem. Ed. Chem. Wisc. .edu*, **75**, (1998), 1466.
- 205) Keeling-Tucker T. and Brennan J. D., *Chem. Mater.* **13** (2001), 3331.
- 206) Winnik F. M., *Chem. Rev.* **93** (1993), 587.
- 207) Bromberg L. E., and Barr D. P., *Biomacromolecules* **1**, (2000), 325.
- 208) Nivaggioli T., Alexandridis P., Hatton T. A., Yekta A. and Winnik M. *Langmuir* **11**, (1995), 730

## ANEXO 1

## A.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

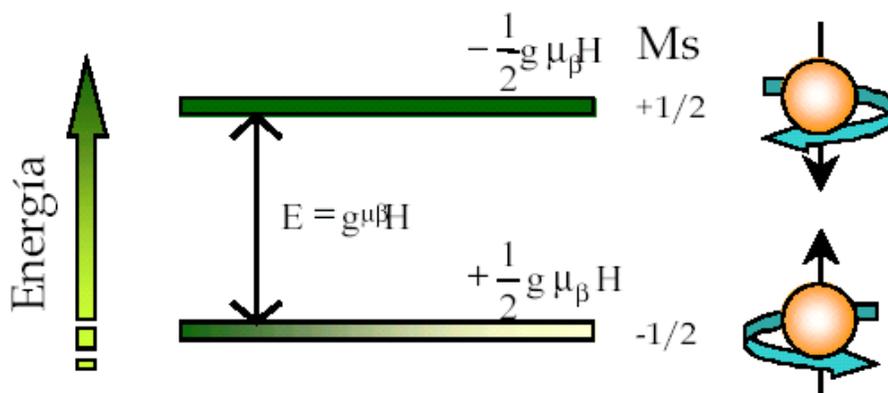
En esta sección presentamos algunos puntos básicos sobre la teoría de la espectroscopía RPE<sup>(191)</sup> y como ésta es utilizada para determinar la orientación y parámetros dinámicos de los oligómeros en su transformación a macromoléculas, utilizando sondas llamadas etiquetas de espín.

## A.1.1. Teoría básica

La técnica de RPE se basa en someter la muestra a la acción de un campo magnético estático  $H$  y se aplica simultáneamente un pequeño campo magnético oscilante  $h$ , en la región de microondas (GHz), perpendicular a  $H$ . De esta forma, la absorción resonante tiene lugar cuando la frecuencia del campo alterno aplicado es igual a:

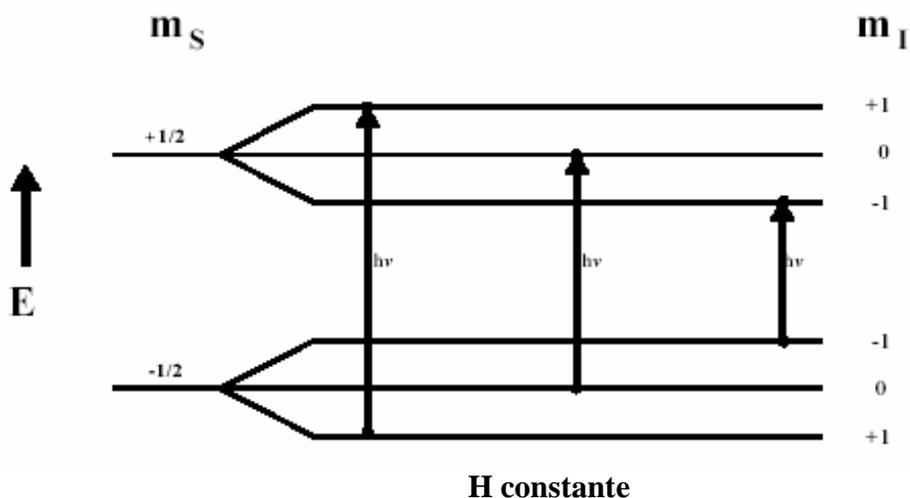
$$E = \hbar\omega = \pm g\mu_B H \quad (1.1)$$

que corresponde a una transición en los niveles energéticos adyacentes para los que  $\Delta M_s = \pm 1$ . Este proceso físico es el que se muestra en la [Figura A.1<sup>\(191\)</sup>](#) para el caso  $S=1/2$ :



*Figura A.1. Diagrama de niveles de energía para un sistema de espín  $S = 1/2$*

Las etiquetas de espín de nitrosilos utilizadas para la espectroscopia RPE son radicales estables que tiene un electrón desapareado. Como el núcleo del nitrógeno  $^{14}\text{N}$  tiene un espín nuclear  $I = 1/2$  hay tres estados de espín nuclear ( $m_I = -1, 0, 1$ ), y dos estados de espín del electrón ( $m_S = \pm 1/2$ ) si el electrón desapareado está en un campo magnético estático. Esto nos da como resultado 6 posibles niveles de energía para el electrón desapareado como se muestra en la figura 2.21. No todas las transiciones son posibles debido a las reglas de selección de la mecánica cuántica. Para el radical nitrosilo las reglas de selección requieren que  $\Delta m_S = \pm 1$  y  $\Delta m_I = 0$  y por lo tanto se limita a tres transiciones permitidas para un electrón desapareado (Figura A.2)<sup>(171)</sup>.



**Figura A.2.** Diagrama de niveles de energía, transiciones permitidas para un número de espín del electrón  $m_S=1/2$  y número de espín nuclear  $m_I=+1, 0, 1$ .

La intensidad de la señal RPE es determinada por la de la absorción de microondas. Esta es determinada por la población de espines de los niveles de energía inferior y superior para un sistema de espín de dos niveles. La relación de la población de espín esta gobernada por la distribución de Boltzmann.

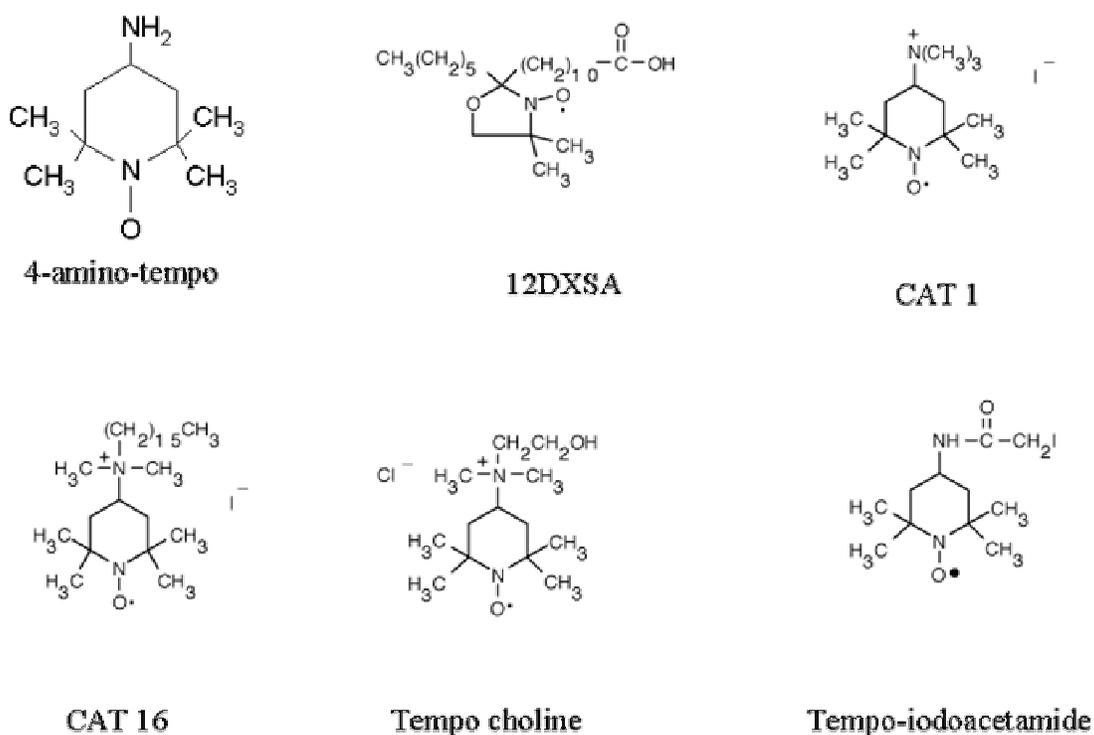
$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1. 2)$$

Donde N es el número de espines en un nivel dado, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

### A.1.2. Etiquetas de espín

Según lo indicado previamente, para obtener un espectro del RPE de una muestra es necesario que estén presentes electrones desapareados. Las moléculas que se emplearon en este trabajo no tienen electrones desapareados y por lo tanto no dan ninguna señal RPE. Por consiguiente es necesario utilizar etiquetas de espín que son radicales libres estables que pueden ser ligados covalentemente a macromoléculas de interés.

Las etiquetas de espín se utilizan como grupo sonda que proporcionan información acerca de la orientación, la estructura, la dinámica y el ambiente de la molécula a la cual se une. <sup>(192-194)</sup>



*Figura A.3. Representación de varias etiquetas de espín*

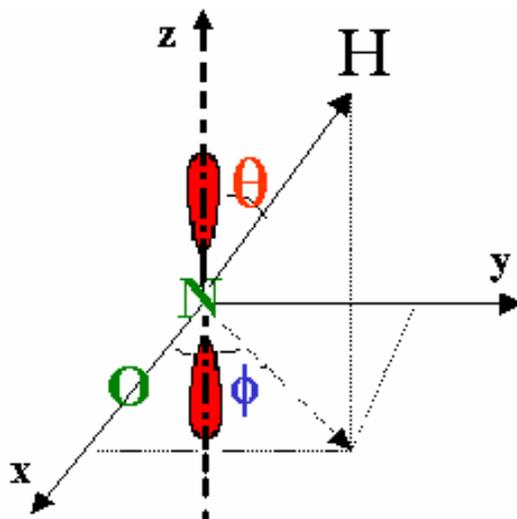
La característica principal de los radicales nitrosilos es que tienen un grupo NO, en donde el nitrógeno está enlazado a dos sustituyentes alquílicos (que frecuentemente son parte de un anillo saturado de cinco o seis átomos de carbono). Los grupos metílicos en ambos lados del grupo NO estabilizan el radical mientras que la estructura del anillo proporciona rigidez. El grupo nitrosilo tiene un electrón desapareado en el orbital p<sub>z</sub> del enlace de N-O

que sirve como sonda paramagnética. En la [Figura A.3](#) se muestran algunas etiquetas de espín de nitrosilos que pueden ser utilizadas como sondas<sup>(195)</sup>. La sonda de espín informa exactamente sobre la orientación y el movimiento de la macromolécula a la cual está enlazada.

Es importante que antes de usar una etiqueta de espín como sonda para los estudios de la orientación o la dinámica en una molécula dada, se determine si la etiqueta afecta la estructura de las moléculas o su capacidad de funcionar normalmente. Puesto que los efectos de modificar la molécula pueden variar con el sitio y la etiqueta usados, esta determinación se debe hacer para cada sitio y etiqueta utilizados. Los métodos usados para determinar el efecto del etiquetado se deben adaptar a la estructura y a la función de la molécula que es etiquetada.

### A.3. Etiquetas de espín en monocristales

Los espectros RPE de radicales nitrosilos dependen de la orientación con respecto al campo magnético externo  $H$ . Para especificar la orientación del nitrosilo a este campo, es conveniente definir un sistema de coordenadas que se basa en la estructura del nitrosilo ([Figura A.4](#)). El sistema de coordenadas centrado en el átomo de nitrógeno con el eje  $z$  que pasa a través de los lóbulos del orbital  $p_z$ , el eje  $x$  pasa a través de los núcleos de los átomos de nitrógeno y de oxígeno del nitrosilo, y el eje  $y$  es normal a los ejes  $x$  y  $z$ .



**FIGURA A.4.** Sistema de coordenadas para nitrosilos

Puesto que el electrón desapareado del radical nitrosilo se localiza principalmente en el orbital  $p_z$  la interacción del electrón y del núcleo es dependiente de la orientación de este orbital con respecto al campo magnético externo<sup>(196)</sup>.

El hamiltoniano de espín de radicales nitrosilo expresado en unidades de energía está dado por:

$$\hat{H} = \mu_H \vec{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} + \hat{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{S} \quad (1.3)$$

El primer término del segundo miembro de la igualdad describe la interacción Zeeman. Esta interacción es anisotrópica, tal como se indica por el tensor del factor  $\mathbf{g}$ . El segundo término está dado la interacción hiperfina del electrón desapareado en el orbital atómico  $p_z$  del nitrógeno del grupo nitrosilo NO con el núcleo de  $^{14}\text{N}$  (espín nuclear  $I = 1$ ). Esta interacción también es anisotrópica y esta dada por el tensor hiperfino  $\mathbf{A}$ .

Los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{A}$  describen las interacciones Zeeman e hiperfinas respectivamente y pueden ser representados de la siguiente manera:

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

El comportamiento anisotrópico de los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{A}$  se puede ilustrar aplicando un campo magnético  $\mathbf{H}$  a lo largo del eje  $z$  de la etiqueta de espín en un monocristal anfitrión con lo que se calcula el espectro RPE. El Hamiltoniano de espín ec. 1.3 se convierte entonces en

$$\hat{H} = \mu_H g_{zz} H \hat{S}_z + A_{zz} \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (1.6)$$

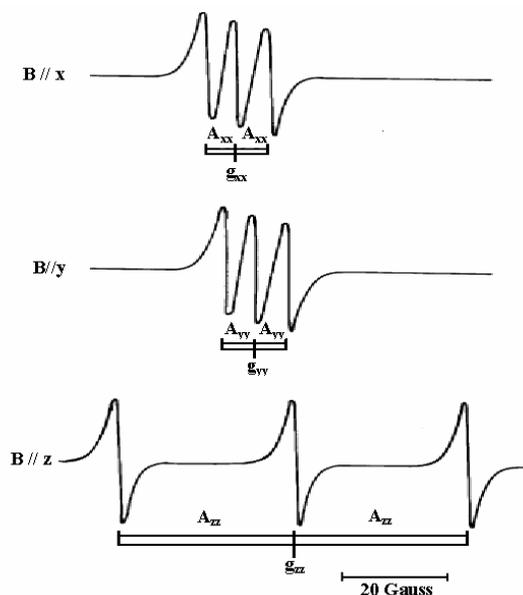
este Hamiltoniano de espín se resuelve produciendo los niveles de energía

$$E(m_s, m_I) = \mu_H g_{zz} m_s + A_{zz} m_I m_s \quad (1.7)$$

el número cuántico del espín del electrón  $m_s$  toma los valores de  $+1/2$  y  $-1/2$ , considerando que  $m_I$  puede tomar valores 1, 0, y -1. De la ec. 1.7 y tomando en cuenta las reglas de transición mencionadas anteriormente, puede verse que el espectro RPE consiste de tres líneas de resonancia con igual altura y separación entre ellas dadas por

$$\Delta E = h\nu_0 = \mu_H g_{zz} H + A_{zz} m_I \quad (1.8)$$

Análisis similares pueden realizarse cuando el campo magnético  $\mathbf{H}$  es orientado a lo largo de los ejes x o y como se ilustra en la [Figura A.5](#).



**Figura A.5.** Espectro de una molécula de nitosilo con el campo magnético  $B$  en la dirección de los ejes principales  $x$ ,  $y$  y  $z$  en una frecuencia de microondas de 9.5 GHz

En la [Figura A.5](#), puede verse porque los componentes de los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{A}$  son diferentes y que los espectros de RPE dependen fuertemente de la orientación de  $\mathbf{H}$ . Esto hace que etiquetas de espín de nitrosilos sean muy convenientes y poderosas como sondas para estudiar la estructura y dinámica de moléculas.

Los espaciamientos entre las tres bandas de los espectros mostrados en la [Figura A.6](#) son dependientes de la interacción hiperfina. Cuando el campo magnético estático es paralelo a los ejes  $x$  o  $y$  del nitrosilo, el espaciamiento hiperfino es alrededor de 14 G ( $2A_{xx}$  o  $2A_{yy}$ ).

Para el caso donde el campo magnético estático es paralelo al eje z del nitrosilo, el espaciamiento es  $2A_{xx} \sim 70$  G.

### 1.7.5. Espectro de polvo<sup>(175,197)</sup>

Para una descripción cuantitativa de los espectros de RPE con una orientación general de  $\mathbf{H}$  una solución de primer-orden de ec 1.1 lleva a

$$\Delta E = h\nu_0 = \mu_H g(\theta, \phi)H + A(\theta, \phi)m_I \quad (1.9)$$

donde

$$g(\theta, \phi) = g_{xx}\text{sen}^2\theta\text{cos}^2\phi + g_{yy}\text{sen}^2\theta\text{cos}^2\phi + g_{zz}\text{cos}^2\theta \quad (1.10)$$

y

$$A(\theta, \phi) = (A_{xx}\text{sen}^2\theta\text{cos}^2\phi + A_{yy}\text{sen}^2\theta\text{cos}^2\phi + A_{zz}\text{cos}^2\theta)^{1/2} \quad (1.11)$$

La Figura 1.23 muestra los espectros de RPE que se obtienen para la etiqueta de espín de nitrosilo implantada en monocristales anfitriones. Para muestras que no son orientadas en monocristales, pero que consisten en una distribución isotrópica aleatoria de moléculas, se obtiene un espectro de polvo, el cual es una superposición de espectros de todas las orientaciones de  $\mathbf{H}$  con respecto al sistema de ejes principales fijados a la molécula {x, y, z}.

Debido a la complejidad de las ecuaciones 1.10 y 1.11, se requiere la utilización de programas de ajuste numérico. Sin embargo, para un caso simple de un radical ( $S = 1/2$ ) con un sólo tensor  $\mathbf{g}$  axialmente simétrico (esto es  $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$  y  $g_{zz}=g_{\parallel}$ ) y despreciando la interacción hiperfina, puede obtenerse una expresión analítica del espectro de polvo de la ec. 1.11 modificada como:

$$h\nu_0 = \mu_H (g_{\perp}\text{sen}^2\theta + g_{\parallel}\text{cos}^2\theta)H \quad (1.12)$$

y el valor de resonancia dependiente del ángulo  $H(\theta)$  es

$$H(\theta) = \frac{h\nu_o}{\mu_H (g_{\perp} \sin^2 \theta + g_{\parallel} \cos^2 \theta)} \quad (1.13)$$

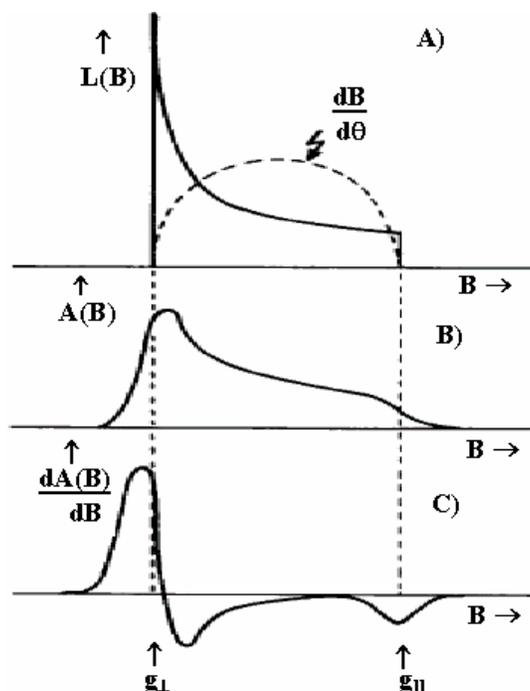
La forma de línea de sólido  $L(B)$  esta dada por la proporcionalidad

$$L(H) \propto \left( \frac{dH(\theta)}{d\theta} \right)^{-1} \sin \theta \quad (1.14)$$

la cual resulta en

$$L(H) \propto \frac{1}{[B(\theta)]^2 (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cos \theta} \quad (1.15)$$

esta función se ilustra en la [Figura A.6A](#). En situaciones reales, el mecanismo del ensanchamiento de línea (por ejemplo espaciamentos hiperfinos del protón sin resolver) ensanchan la función de forma de línea.



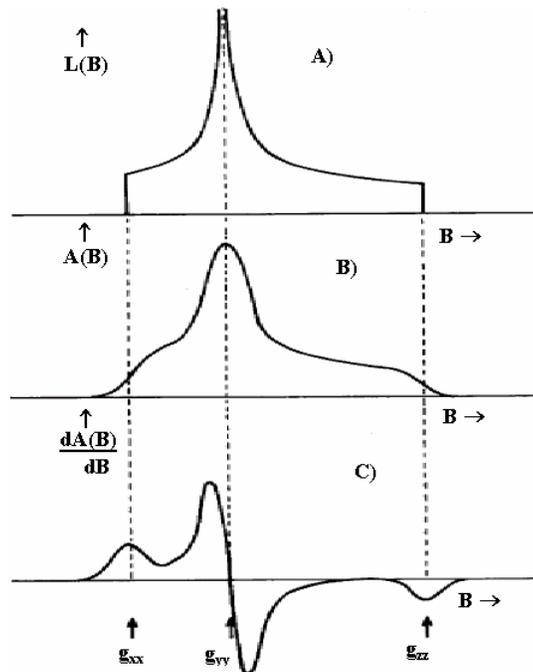
**Figura A.6. Forma de línea teórica para una distribución aleatoria de un radical simple ( $S=1/2$ ) con un tensor  $g$  simétrico axialmente y sin interacción hiperfina A). Función de forma de línea de polvos no ensanchada (B) Espectro de absorción ensanchado (C)  $dA/dH$  del espectro de RPE de polvos. Los valores principales de los tensores  $g$  son  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$**

Si  $f(H)$  es la función del ensanchamiento de línea, la forma de línea de absorción ensanchada  $A(H)$  se da por la integral de convolución

$$A(B) = \int f(B')L(B-B')dB' \quad (1.16)$$

Este resultado produce el espectro de polvo de absorción en Figura A.6B. El espectro de RPE es la primera derivada de este espectro (Figura A.6C). Se nota que  $g_{\perp}$  puede obtenerse del extremo derecho en la Figura A.6C. El punto en el cual la banda a la derecha cruza la línea base nos proporciona un valor aproximado para  $g_{\perp}$ .

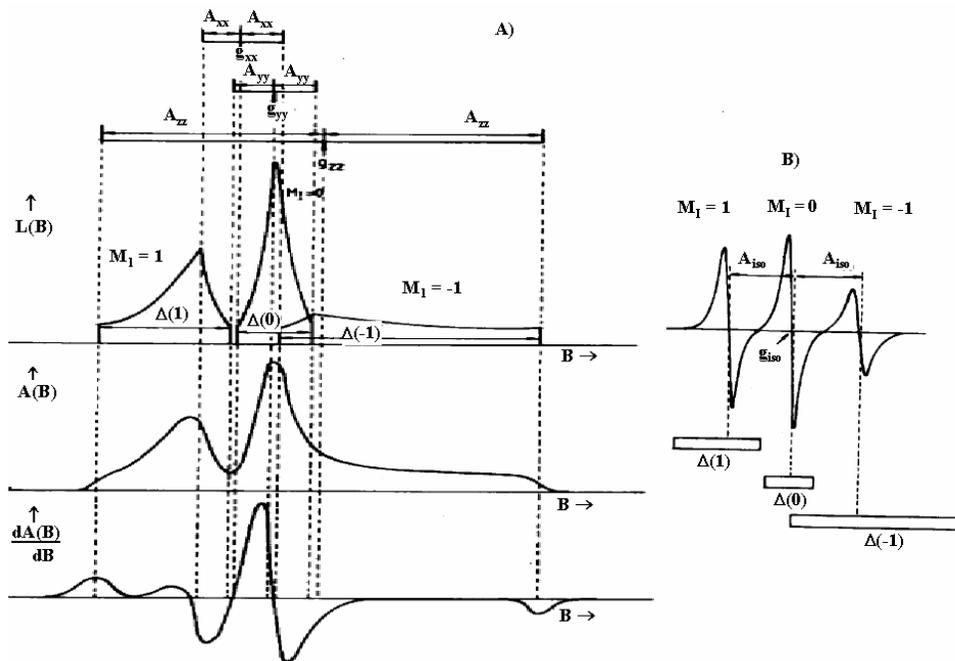
En la [Figura A.7](#) se ilustra la forma de línea esquemática de una muestra de polvo de un radical con  $g_{xx} < g_{yy} < g_{zz}$ . Como podemos notar de nuevo el espectro de polvos permite la determinación de los componentes del tensor  $g$ . La figura A.7 representa la parte del espectro para  $M_I = 0$  del espectro de RPE del nitrosilo.



**Figura A.7.** Forma de línea para una distribución aleatoria de radical simple ( $S=1/2$ ) con componentes del tensor  $g$   $g_{xx} < g_{yy} < g_{zz}$  y sin interacción hiperfina (A) Espectro de absorción de polvos sin ensanchamiento (B) Espectro de absorción ensanchado (C)  $dA(B)/dB$  del espectro RPE de polvos

Este mismo principio se puede aplicar para  $M_I = \pm 1$ , como se ilustra en [Figura A.8](#). Esto demuestra que el espectro de polvo de un radical nitosilo es la suma de tres formas. Aunque este principio simple no predice cuantitativamente la forma de línea de polvos, la característica principales pueden entenderse bien cualitativamente.

En principio, el espectro de polvos [Figura A.8A](#) contiene la misma información que el espectro en un monocristal [Figura A.5](#). Sin embargo la banda central del espectro de polvos de grupos de nitosilo en la banda-X- (9.5 GHz) coinciden en parte y dan información sobre  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ , así como  $g_{xx}$ , y sobre  $g_{yy}$ . Sólo  $A_{zz}$  puede medirse directamente del extremo exterior en el espectro de polvo, y  $g_{zz}$  se obtiene al dividir en dos esta distancia



**Figura A.8.** Forma de línea orientados al azar (A) y reorientados rápidamente (B), de un radical nitosilo a 9.5 GHz. Para el cálculo de los componentes del tensor  $g$  y  $A$ ,  $\Delta(m_I)$  indica anisotropías del espectro para  $m_I = 1, 0$  y  $-1$ . Los valores isotrópicos de los tensores  $g$  y  $A$  son  $g_{iso}$  y  $A_{iso}$

### 1.7.6 Espectros RPE de etiquetas de espín móviles<sup>(198)</sup>

Cuando las moléculas del nitosilo dan vueltas rápidamente de una manera isotrópica como es el caso para un líquido, el Hamiltoniano de spin ec. 1.3 es dependiente del tiempo, pero

es, sin embargo, posible separar el Hamiltoniano en dos partes, una parte estacionaria  $H_0$  y una parte dependiente del tiempo  $H_1(t)$

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_t(t) \quad (1.17)$$

donde

$$\hat{H} = \mu_H g_{iso} \vec{H} \cdot \hat{S} + A_{iso} \hat{I}_z \cdot \hat{S} \quad (1.18)$$

y

$$\hat{H}(t) = \mu_H \vec{H} \cdot [g(t) - g_{iso}] \cdot \hat{S}_z + \hat{I} \cdot [A(t) - A_{iso}] \cdot \hat{S} \quad (1.19)$$

La ec. 1.20 contiene la parte anisotrópica de los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{A}$ . Los valores isotrópicos de el tensor  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{A}$ ,  $g_{iso}$  y  $A_{iso}$  están dados por

$$g_{iso} = 1/3(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (1.20)$$

y

$$A_{iso} = 1/3(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) \quad (1.21)$$

donde el movimiento molecular con un tiempo de correlación rotacional  $\tau_c$  es bastante rápido, así que

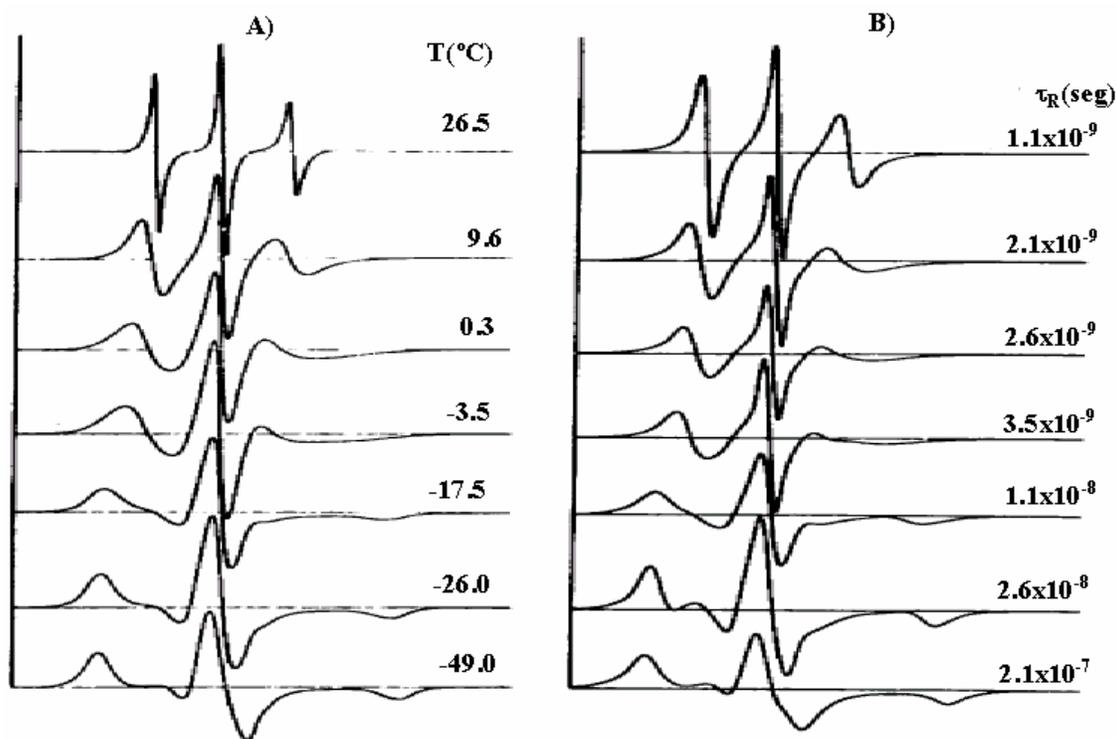
$$|\hat{H}_1(t)|\tau_c \leq 1$$

H puede ser considerado como una perturbación dependiente del tiempo. Tal perturbación actúa en forma similar al campo coherente de radiación de microondas que induce las transiciones entre los estados de espín electrónico. La diferencia principal es que el movimiento de la molécula del nitrosilo es aleatorio, y por consiguiente  $H_1(t)$  no sólo induce transiciones entre los estados de espín del electrón, sino también induce transiciones entre el estado de espín nuclear y modula los niveles de la energía.  $H_1(t)$  y es por consiguiente, responsable de los efectos de relajación y ensanchamiento de línea.

Las posiciones de la banda son fácilmente calculadas de la ec. 1.18, produciendo un espectro RPE con tres bandas con espaciamento  $A_{iso}$  y con centro determinado por  $g_{iso}$ . El

espectro de RPE de la muestra líquida en el caso de movimiento isotrópico rápido se muestra en Figura A.8B.

Si el movimiento es muy rápido, es decir  $\tau_c < 10^{-11}$  s, el espectro puede consistir de tres líneas de igual altura. Cuando el movimiento es progresivamente más lento, se ensancha la línea en el espectro, mientras las posiciones de la línea permanecen constantes. Esta es la llamada región de movimiento rápido (ver Figura A.9).

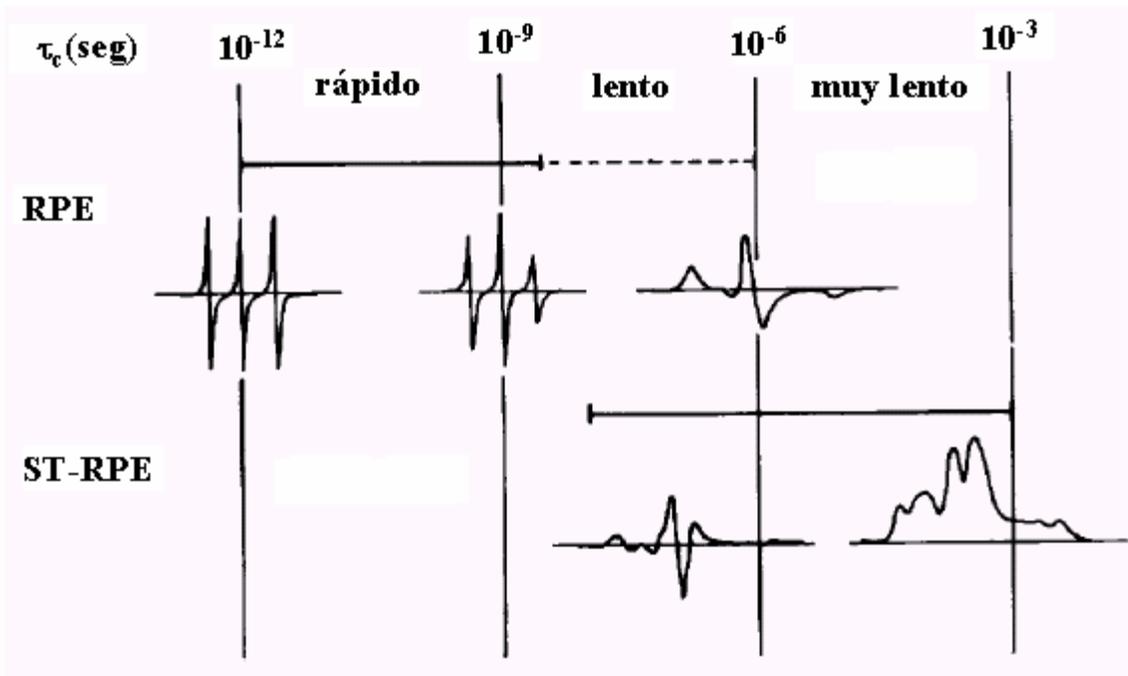


**Figura A.9. Espectro RPE (A) Experimentales (B) Simulados**

Para valores de  $\tau_c > 3 \times 10^{-9}$  s se observan distorsiones en la posición y forma de línea. Esta región se llama región de movimiento lento. En la región de movimiento muy lento ( $\tau_c > 10^{-7} - 10^{-6}$  s), se puede observar un espectro de RPE típico de polvos rígidos convencional. En esta región, sin embargo, los resultados de transferencia de saturación (TS-RPE) producen espectros capaces de detectar el movimiento molecular siendo el límite final de  $\tau_c$  aprox.  $10^{-3}$  s. Esto es porque la TS-RPE es capaz de detectar la transferencia de saturación del spin dentro del intervalo del tiempo de relajación de espín-red  $T_1$ . Los diversos intervalos de movimiento molecular y el resultado de la isotropía de espectros RPE y ST-

RPE se muestran en la [Figura A.10](#). Usando la integral del espectro TS-RPE, el límite de movimiento puede llevarse más allá, hasta un  $\tau_c$  de aproximadamente  $10^2$ s.

Los espectros RPE de las etiquetas de espín dependen de la orientación molecular y son por lo tanto sensibles a los movimientos moleculares, que causan la reorientación. Los movimientos se pueden categorizar en tres regiones: movimiento molecular rápido donde el tiempo de correlación rotacional  $n$  ( $\tau_r$ )  $< 1 \times 10^{-9}$  seg, movimiento molecular lento  $2 \times 10^{-9} < (\tau_r) < 1 \times 10^{-6}$  seg y un movimiento molecular muy lento ( $\tau_r$ )  $> 1 \times 10^{-6}$  seg.<sup>(199)</sup>



*Figura A.10. Representación esquemática espectros RPE en varias regiones de movimiento.*

### 1.7.7. Sistemas isotropicos<sup>(200)</sup>

#### A) Movimiento molecular rápido

Para el movimiento isotrópico rápido las líneas de RPE pueden calcularse con la forma lorentziana y anchuras de banda pico a pico  $\Delta H(m_I)$  y están dadas por

$$\Delta B(m_I) = A + Bm_I + Cm_I^2 \quad (1.22)$$

Para una línea con forma lorentziana, la altura de pico a pico  $h$  varía con el cuadrado inverso de la anchura de  $B$  de modo que los parámetros  $B$  y  $C$  de la ec. 1.22 pueden ser expresados en términos de los cocientes de la altura  $h_{m_l}$  de las líneas

$$B = \frac{1}{2} \Delta B(0) \left( \sqrt{\frac{h_o}{h_{+1}}} - \sqrt{\frac{h_o}{h_{-1}}} \right) \quad (1.23)$$

$$C = \frac{1}{2} \Delta B(0) \left( \sqrt{\frac{h_o}{h_{+1}}} + \sqrt{\frac{h_o}{h_{-1}}} - 2 \right) \quad (1.24)$$

(la línea  $m_l = 1$  es la línea a bajo campo en el espectro de RPE)

En el espectro de RPE en la banda X, los valores de  $\tau_c$  en el intervalo de  $5 \times 10^{-11}$  a  $10^{-9}$  s son, por la teoría de relajación

$$\tau_c = -1.22 \times 10^{-9} B \quad (1.25)$$

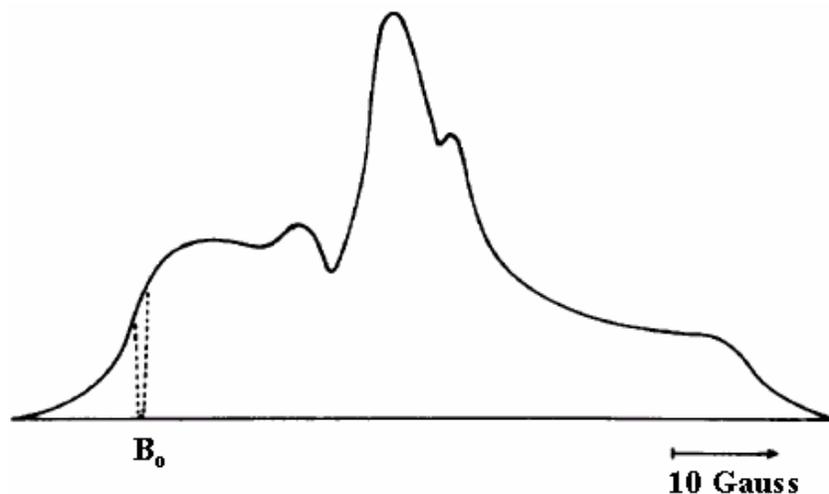
$$\tau_c = -1.19 \times 10^{-9} C \quad (1.26)$$

Las ecuaciones 1.25, 1.26 permiten dos determinaciones independientes del tiempo de correlación rotacional para movimiento isotrópico de los espectros de RPE experimentales. Las diferencias entre los valores de  $\tau_c$  calculados por las ecuaciones 1.25 y 1.26 pueden ser originadas por el movimiento anisotrópico, efectos de ordenamiento molecular, o movimiento lento ( $\tau_c > 3 \times 10^{-9}$  s), en vez de una región de movimiento rápido.

## B) Movimiento molecular lento

Para las etiquetas de espín tipo nitrosilo en la región de movimiento lento ( $\tau_c > 3 \times 10^{-9}$  s), los  $H_1(t)$  en la ecuación 1.17 fluctúan muy rápidamente y la teoría de relajación, basada en un esquema de perturbación, no es válida. En este movimiento no hay ninguna expresión teórica directa para calcular  $\tau_c$ . Es necesario simular espectros RPE, ya que las posiciones y el ancho de banda dependen de  $\tau_c$ . La [Figura A.11](#) ilustra la forma de línea de absorción del

movimiento lento de un radical simple ( $S = 1/2$ ) con sólo un tensor  $\mathbf{g}$  axialmente simétrico (es decir  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$   $g_{zz} = g_{\parallel}$ ) y sin ninguna interacción hiperfina. En la región de movimiento rápido  $\Delta \times \tau_c$ , dónde  $\Delta$  es la anisotropía del espectro en la [Figura A.11](#) expresado en unidades de frecuencia, se obtiene una línea afilada.



*Figura A.11. Dibujo esquemático de la forma de línea de absorción de nitrosilos orientados al azar*

Para  $\Delta \times \tau_c$  crecientes la línea empieza a ensancharse hasta  $\Delta \times \tau_c \cong 1$ . Para valores de  $\Delta \times \tau_c > 1$  la línea cambia a bajo campo y se hace cada vez más asimétrica y eventualmente se aproxima a la de un espectro de polvo rígido, dado por las ecs. 1.15 y 1.16. En la [Figura A.9](#) se muestran algunos espectros de RPE calculados para una etiqueta de espín tipo nitrosilo.

El valor de  $\tau_c$  puede determinarse comparando los espectros de RPE experimentales y calculados.

### C) Movimiento molecular muy lento

Para tiempos de correlación rotacional  $\tau_c > 10^{-7} - 10^{-6}$  s, la espectroscopia de RPE convencional da la forma de línea de polvo rígido que es insensible a la velocidad del movimiento molecular. Sin embargo, es posible obtener formas de línea que son sensibles a

$\tau_c$  en esta región, lo que se lleva a cabo bajo condiciones de saturación de la RPE. Esta técnica de RPE no-lineal se llama espectroscopía de transferencia de saturación (TS)

El efecto de saturación y movimiento molecular muy lento de la forma de línea puede ser cualitativamente explicado en el siguiente experimento. Consideremos la forma de línea de polvo rígido de etiquetas de espín de nitrosilos orientados al azar (ver Figura A.8A). Cada punto en la forma de la línea representa un número de etiquetas de espín con una orientación específica en el polvo. Supongamos que se aplica un campo magnético a un valor  $H_0$  y aplicamos a la muestra un pulso resonante fuerte de radiación de microonda. Entonces un agujero puede ser quemado en la forma de línea a la posición del campo  $B_0$ . Esto proviene de aquellas etiquetas de espín que tienen una orientación  $(\theta, \phi)$  que satisface la condición resonancia ec. 1.9. La anchura del agujero es determinada por la función de la forma de línea  $f(B)$  de la ec. 1.16. Esto se ilustra en la Figura A.11, donde se asume que la radiación de microonda es bastante fuerte para una saturación completa. Después de cambiar la radiación de microonda, el agujero se llenará exponencialmente a una velocidad  $T_1$ , y el espectro de polvo puede ser regresado a su forma original.

## ANEXO 2

### Evaluación de Movilidad y Parámetros de Polaridad

Para obtener información y evaluar los tiempos de correlación para el movimiento y la constante de acoplamiento hiperfino de los radicales en la presencia de TEOS se realizó el análisis de RPE utilizando el programa desarrollado por Schneider y Freed<sup>(175-176)</sup>.

Se debe considerar un movimiento de difusión rotacional Browniano para modular los parámetros magnéticos. Por consiguiente, el tiempo de correlación,  $\tau_c$ , es el tiempo característico para la difusión rotacional y se relaciona con el coeficiente de difusión rotacional,  $D$ , según la relación<sup>(175)</sup>:

$$\tau_c = 1/6D$$

El programa empleado resuelve la ecuación de Liouville estocástica (la dependencia en el tiempo del operador de densidad de espín), en el cual el hamiltoniano de espín no sólo incluye la interacción Zeeman (espín electrónico)-(campo-magnético) y la interacción hiperfina (espín-electrónico)-espín-nuclear), sino también contiene un potencial de restauración para las muestras orientadas y el acoplamiento de intercambio de Heisenberg (interacción espín electrónico)-(espín electrónico isotrópico). Por consiguiente, los parámetros de entrada principales para ser usados en el cálculo de los espectros descritos en este trabajo son:

- i) Componentes del tensor  $g$  para el acoplamiento Zeeman entre el espín electrónico de espín y el campo magnético y los componentes del tensor  $A$  para el acoplamiento hiperfino entre el espín nuclear y el espín electrónico. El ensanchamiento de las líneas RPE por las interacciones espín-espín permite la determinación de los parámetros  $g_i$  y  $A_i$ . Los valores de los parámetros  $g_i$  y  $A_i$  iniciales se tomaron de la literatura. Entonces, un procedimiento de tanteo ensayo-y-error permitió la evaluación de los componentes  $g_i$  y  $A_i$  que produjeron el mejor ajuste entre las formas de línea computalizadas y las líneas experimentales.

- ii) Componentes del tensor de difusión D. Suponemos un movimiento de difusión rotacional Browniano. La exactitud en la evaluación de estos parámetros (normalmente 2-3%) disminuye fuertemente en el caso de ensanchamiento espín-espín o ensanchamiento por intercambio. Se supone la rotación más rápida alrededor del eje z (correspondiendo a la dirección del orbital  $p_z$  que contiene el electrón desapareado, para los radicales en la solución y a las superficies. Por consiguiente, el parámetro de movilidad principal evaluado por el programa es  $t_c \equiv t_{\perp}$ .
- iii) la frecuencia de intercambio espín-espín Heisenberg  $\omega_{ex}$ . El aumento en  $\omega_{ex}$  corresponde al aumento en la concentración local del radicales
- iv) La anchura de línea intrínseca  $1/T_{2,0}$ , la cual informa acerca del ensanchamiento dipolar inhomogéneo

La mayoría de los espectros a temperatura ambiente acerca de las diversas condiciones experimentales es característica de la condición de movimiento llamada movimiento rápido ( $t_c < 2-3 \times 10^{-9}$  s), en la cual las tres líneas hiperfinas usuales de nitrógeno sufren cambios en sus anchuras relativas, debido a las variaciones del medio ambiente y la misibilidad. En este caso, las anchuras de cada componente hiperfino  $\Delta H(m_n)$ , puede calcularse por medio de la expresión simplificada

$$\Delta H(m_n) = A + Bm_N + Cm_N^2$$

donde A contiene contribuciones que se obtienen por la anisotropía de los tensores g y A y de condiciones que dependen de los movimientos, tales como la relajación rotacional de espín y la estructura hiperfina no resuelta. Los términos B y C también contienen los componentes anisotrópicos de los tensores g y A y de las densidades de espín, en términos de dos tiempos de correlación para el movimiento,  $t_B$  y  $t_C$ , respectivamente. La condición  $t_B \neq t_C$  se asume para implicar el movimiento Browniano anisotrópico. Por consiguiente, los valores de  $t_B$  y  $t_C$  pueden calcularse fácilmente, asumiendo que las anchuras de la línea de los tres  $m_N$  son conocidas.

## ANEXO 3

## A.3. Espectroscopía de fluorescencia

A.3.1 Fundamento<sup>(201,202)</sup>

Al incidir radiación electromagnética de la longitud de onda adecuada sobre las moléculas se puede producir una absorción de energía que origina una transición desde el estado electrónico fundamental hasta un estado electrónico excitado.

El espectro de absorción electrónico de una molécula orgánica consta de una serie de bandas con mayor o menor estructura. Estas bandas son el resultado de transiciones entre diferentes estados electrónicos. Si una molécula A en su estado fundamental es irradiada con luz de longitud de onda correspondiente a una de las energías de transición de la molécula, ésta puede absorber un fotón y pasar a un estado excitado. El proceso se representa por:



Donde A\* corresponde a la molécula excitada.

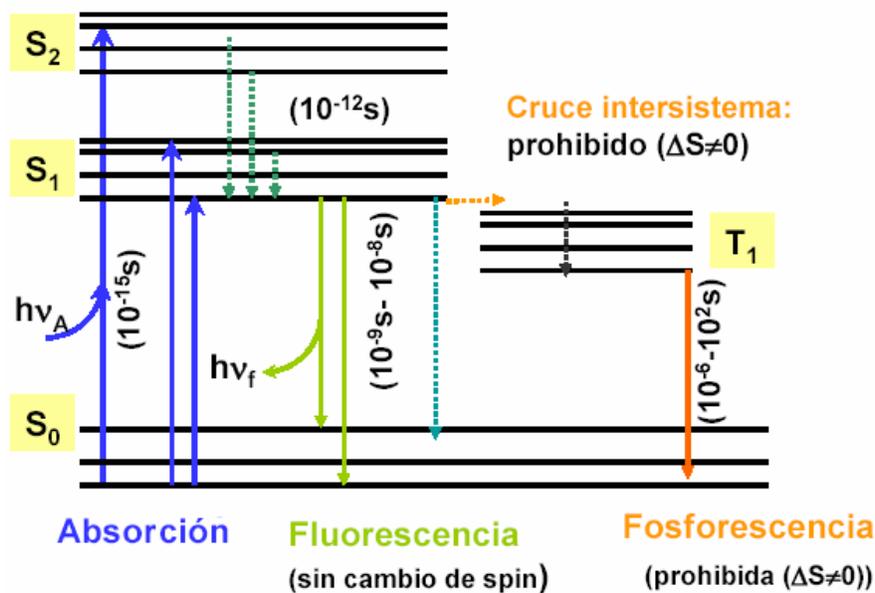


Figura A.12. Diagrama esquemático de los niveles de energía (Diagrama de Jablonski)

La energía de excitación de un estado electrónico excitado, ya sea singulete o triplete, se pierde a través de diferentes procesos de desactivación. La [Figura A.12](#) muestra un diagrama esquemático de los niveles de energía para una molécula diatómica.

Los procesos de desactivación, tanto radiativos como no radiativos, dependen de la estructura de la especie excitada (desactivación unimolecular), de la presencia de especies capaces de recibir la energía de excitación o que afectan los parámetros que controlan las transiciones no radiativas.

Las radiaciones fluorescentes emitidas por los compuestos orgánicos suelen estar comprendidas en el intervalo de 300 a 650 nm. El mayor interés radica en las moléculas aromáticas y transiciones en las cuales se hallan implicados electrones. Como se muestra en la figura 1.30 la molécula, para perder el exceso de energía absorbida y volver al estado de mínima energía y por tanto el más estable, tiene varias posibilidades:

- a) **Desactivación no radiante:** pérdida del exceso de energía por colisiones con las moléculas de solvente que la rodean, disipación en forma de calor, etc.
- b) **Fluorescencia:** emisión de un fotón, sin cambio en la multiplicidad del espín.
- c) **Fosforescencia:** emisión de un fotón, acompañado de un cambio en la multiplicidad del espín.

### 1.8.2. Uso de moléculas fluorescentes

En el estudio de las propiedades de sistemas microheterogéneos se ha recurrido al uso de moléculas cuyo comportamiento fotofísico es bien conocido.<sup>(203-205)</sup> Así, los cambios observados en los parámetros fotofísicos son atribuidos a los cambios que experimenta la molécula que se usa como sonda. De esta manera los cambios en la intensidad y el tiempo de vida de la fluorescencia, la posición de las bandas de emisión, la estructura fina y la polarización de la fluorescencia han sido utilizados para extraer información acerca de las características del medio. En algunas moléculas estas propiedades dependen fuertemente de la polaridad y la viscosidad del medio, y por lo tanto se han usado para caracterizar los microentornos donde se solubiliza la molécula fluorescente. De esta manera se han

estudiado diversos sistemas tales como: micelas, vesículas y membranas. El pireno es una de las moléculas más usadas como sonda<sup>(190,206)</sup> debido a la fuerte dependencia de su espectro de fluorescencia y tiempo de vida, de las propiedades del medio donde está solubilizado.

La etiqueta fluorescente del pireno se ha caracterizado bien y se utiliza para examinar la micelación de varios copolímeros. El pireno se utiliza porque tiene bien resuelto el espectro de emisión y excitación. La sensibilidad del espectro de emisión para la polaridad del microambiente y la habilidad para formar excímeros con distinta fluorescencia.

El espectro de emisión del pireno consiste de 5 bandas primarias I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>...I<sub>5</sub>. [Figura A.13](#). La relación de intensidad de I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> depende de la polaridad del microambiente y puede utilizarse para dar información sobre el interior de la micela pues I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> aumenta con el aumento en la polaridad del medio.

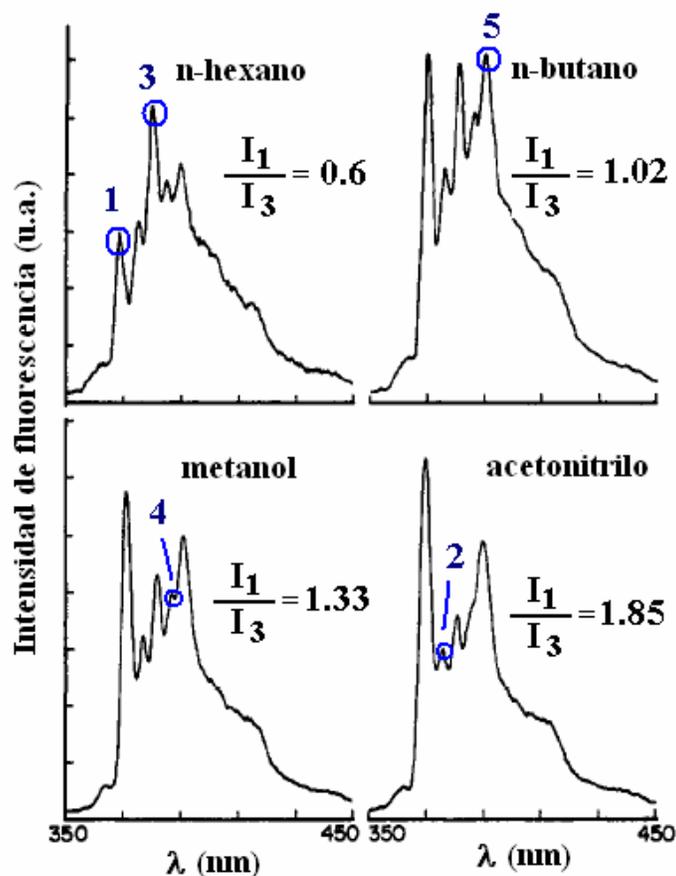


Figura A.13. Espectros de fluorescencia del pireno en diferentes solventes [pireno] = 2 μM, λ<sub>exc</sub> = 310 nm

La adición de pireno puede formar excímeros (aumentando la concentración de pireno), la relación de la intensidad del excímero a monómero  $I_e/I_m$  da información sobre la concentración local del pireno en las micelas. Utilizando pireno como etiqueta se puede estudiar la polaridad del interior de las micelas y la distribución del pireno en las micela.

El sitio solubilizante preciso de la etiqueta en micelas depende tanto de la etiqueta como de la micela empleada. En general las etiquetas hidrofóbicas penetran entran en el núcleo (corazón) micelar; mientras que las etiquetas hidrofílicas se localizan en la superficie micelar.

Además, como ya se mencionó el pireno y sus derivados forman fácilmente excímeros con una constante de velocidad que está controlada por difusión. Un excímero es un complejo formado por una molécula en un estado excitado y otra en su estado basal.



Este complejo es disociativo en el estado basal y por lo tanto la emisión del eximero carece de estructura vibracional y está corrida a longitudes de onda mayores respecto de la fluorescencia normal (475 nm). La relación entre las intensidades de emisión excímero-monómero se ha usado para estudiar propiedades tales como número medio de agregación y microviscosidad de vesículas, liposomas y otros sistemas.

El concepto básico de estos métodos es introducir un fotosensor en el agregado y comparar sus propiedades con aquellas observadas en solución homogénea. Estudios previos de estos sistemas han demostrado que las técnicas fluorescentes son ideales para estudios de solubilización, movilidad, accesibilidad, conformaciones de cadena, y tamaño de microagregados <sup>(183,208)</sup>.