

**ESTUDIO DE MATERIALES POROSOS CON
PROPIEDADES ESTRUCTURALES PARA ATRAPAR
COLORANTES ORGÁNICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)
PRESENTA
ORLANDO MARTÍNEZ ZAPATA

Junio de 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

Tesis Doctoral:

Estudio de materiales porosos con propiedades estructurales para atrapar colorantes orgánicos

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química) presenta:

Q. Orlando Martínez Zapata

Asesor:

Dr. Juan Méndez Vivar

México D.F., junio de 2011

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la labor formativa de la **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA** y las facilidades otorgadas durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, por el apoyo económico (No. de Registro: 198165), otorgado durante el desarrollo de mis estudios de doctorado.

A mi asesor **Dr. Juan Méndez Vivar** por su infinita paciencia, comprensión, motivación, trabajo en mi formación y en esta tesis.

Mi sincera gratitud a los **MIEMBROS DEL JURADO** por el tiempo que dedicaron durante la revisión de la tesis, con aportaciones valiosas para la mejora del trabajo:

Presidente: Dr. Roberto Alexander Katz, UAM-I.

Secretario: Dra. Margarita Viniegra Ramírez, UAM-I.

Vocal: Dr. Miguel Torres Rodríguez, UAM-A.

Vocal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, UNAM-IIM.

Vocal: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata, IPN-ESIQIE.

A los **DOCTORES Y MAESTROS** que me permitieron compartir sus conocimientos y colaboraron en las publicaciones derivadas de ésta tesis:

Dr. Pedro Bosch Giral (Difracción y dispersión de rayos X).

M. C. María de los Ángeles Aguilar Santamaría (Pruebas de cito y genotoxicidad).

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales (Fisorción de nitrógeno).

Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz (Resonancia Magnética Nuclear).

Al Laboratorio de Docencia de CBI de la UAM-I por las facilidades y confianza brindadas en la utilización de los equipos, en especial al **M. C. Ulises Morales Ortiz**, al **Dr. Rubén Arrollo Murillo** y sus laboratoristas.

Agradezco con afecto, al **Dr. Andrés Cedillo Ortiz** por su invaluable ayuda y consejos.

Dedicatorias

A la Dra. Beatriz Zapata Rendón: en quien encontré desde muy temprana edad, el camino de la química.

A mis padres con amor: Mercedes Zapata Rendón y Orlando Martínez Padilla

Con un amor profundo a Carlos Calderón Aramburu.

A mis hermanos: Orly Martínez Zapata y Daniel Martínez Zapata.

A toda mi familia.

A todos mis amigos.

Índice

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	2
1.2. Hipótesis	5
1.3. Generalidades	5
<i>1.3.1. Sólidos porosos</i>	<i>5</i>
<i>1.3.2. Zeolitas</i>	<i>6</i>
<i>1.3.3. Proceso sol-gel</i>	<i>8</i>
<i>1.3.4. Óxidos mixtos</i>	<i>11</i>
<i>1.3.5. Encapsulación de colorantes orgánicos en matrices inorgánicas</i>	<i>11</i>
<i>1.3.6. Adsorción de colorantes</i>	<i>15</i>
1.4. Objetivo general	19
<i>1.4.1. Objetivos específicos</i>	<i>19</i>
Capítulo 2. Metodología experimental	20
2.1. Síntesis de xerogeles	20
<i>2.1.1. Síntesis del xerogel A (MA)</i>	<i>21</i>
<i>2.1.2. Síntesis del xerogel X (MX)</i>	<i>21</i>
<i>2.1.3. Síntesis del xerogel Y (MY)</i>	<i>21</i>
2.2. Obtención de óxidos mixtos amorfos	24
2.3. Encapsulación <i>in situ</i> de colorantes orgánicos	24

2.4. Incorporación mecánica de los colorantes en los xerogeles (m)	26
2.5. Extracción Soxhlet	26
2.6. Síntesis de xerogeles y óxidos mixtos empleando mesitileno como agente expansor de la porosidad (MAME, MXME, MYME)	26
<i>2.6.1. Síntesis de MX con diferentes porcentajes en masa de mesitileno</i>	<i>27</i>
2.7. Capacidades máximas de adsorción	28
Capítulo 3. Técnicas de análisis	29
3.1. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	29
3.2. Fisisorción de nitrógeno	29
3.3. Difracción de rayos X (DRX)	31
3.4. Difracción de rayos X a alta temperatura	31
3.5. Función de distribución radial (RDF)	31
3.6. Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS)	31
3.7. Resonancia Magnética Nuclear	32
<i>3.7.1 Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si y ²⁷Al con la Técnica de Giro en Ángulo Mágico (²⁹Si y ²⁷Al MAS NMR)</i>	<i>32</i>
<i>3.7.2 Resonancia Magnética Nuclear bidimensional de ²⁷Al con la Técnica de Giro en Ángulo Mágico, usando Coherencias Cuánticas Múltiples (²⁷Al 3MQMAS NMR)</i>	<i>32</i>

3.8. Espectroscopia UV-Visible de sólidos (reflectancia difusa)	33
3.9. Espectroscopia UV-Visible (líquidos)	33
3.10. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA y DTA)	34
3.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
Capítulo 4. Resultados	36
4.1. Caracterización por espectroscopia infrarroja (FT-IR)	36
<i>4.1.1. Efecto de la temperatura en MX</i>	<i>38</i>
4.2. Estudios por espectroscopia UV-Visible	39
<i>4.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa</i>	
<i>(estudios preliminares)</i>	<i>39</i>
<i>4.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa</i>	<i>40</i>
<i>4.2.4. Retención del color en la matriz MX</i>	<i>48</i>
4.3. Fisisorción de N₂	49
4.4. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)	56
<i>4.4.2. Incorporación del ácido carmínico</i>	<i>57</i>
<i>4.4.3. Incorporación del azul de metileno</i>	<i>60</i>
<i>4.4.4. Incorporación del verde de malaquita</i>	<i>60</i>
<i>4.4.5. Incorporación del azul índigo</i>	<i>60</i>
<i>4.4.6. Incorporación de la alizarina</i>	<i>65</i>

4.5. Estudios de rayos X	68
4.5.1. <i>Patrones de difracción de rayos X (DRX) para colorantes catiónicos</i>	68
4.5.2. <i>Función de distribución radial (RDF) para colorantes catiónicos</i>	69
4.5.3. <i>Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS) para colorantes catiónicos</i>	72
4.5.4. <i>Función de distribución radial (FDR) para colorantes aniónicos</i>	77
4.5.5. <i>Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS) para colorantes aniónicos</i>	78
4.5.6. <i>Difracción de rayos X usando una cámara de alta temperatura</i>	81
4.6. NMR	75
4.6.1. <i>²⁹Si MAS NMR</i>	82
4.6.2. <i>²⁷Al MAS NMR</i>	83
4.6.3. <i>²⁷Al 3MQMAS NMR</i>	85
4.7. Microscopia electrónica de barrido	87
4.8. Isotermas de adsorción	80
Capítulo 6. Discusión	94
5.1. Sobre la caracterización de los xerogeles	94
5.2. Encapsulación de colorantes catiónicos	99
5.3. Encapsulación de colorantes aniónicos	102
6.4. Adsorción de colorantes orgánicos	104

Capítulo 6. Estudio de citotoxicidad y genotoxicidad del óxido mixto MX propuesto para la remediación de efluentes contaminados por colorantes orgánicos	105
6.1. Introducción	105
6.2. Metodología experimental	106
<i>6.2.1. Preparación del óxido mixto MX</i>	<i>106</i>
<i>6.2.2. Pruebas de citotoxicidad y genotoxicidad del óxido mixto MX</i>	<i>106</i>
<i>6.2.3. Exposición de los cultivos de linfocitos al aluminosilicato</i>	<i>106</i>
<i>6.2.4. Cosecha</i>	<i>106</i>
<i>6.2.5. Evaluación de la citotoxicidad: Índice mitótico</i>	<i>107</i>
<i>6.2.6. Evaluación de la genotoxicidad</i>	<i>107</i>
6.2. Resultados	108
<i>6.2.6. Índice mitótico</i>	<i>108</i>
<i>6.2.7. Alteraciones cromosómicas</i>	<i>109</i>
<i>6.2.8. Ensayo cometa</i>	<i>110</i>
6.3. Discusión	111
6.4. Conclusiones	111
7. Conclusiones	112
8. Perspectivas	113
Bibliografía	114
Anexo 1. Función de distribución radial	127
Anexo 2. Dispersión de rayos X a ángulos pequeños	128

Resumen

El presente trabajo comprende la síntesis vía el proceso sol-gel de tres *xerogeles* (geles secos) usando la estequiometría de zeolitas tipo A, X y Y. Los *xerogeles* se prepararon a partir de alcóxidos metálicos de silicio (tetraetilortosilicato), aluminio (trisebutóxido de aluminio) y magnesio (metóxido de magnesio). Los *xerogeles* llamados MA y MY, presentan una composición química de una faujasita A y Y, respectivamente. El *xerogel* llamado MX, tiene la composición química de una faujasita X y demostró ser amorfo en el intervalo de 25 a 1000 °C. Únicamente en este material se logró encapsular satisfactoriamente 1% en mol de los colorantes: cloro 3, 7-bis(dimetilamino)-fenazationio (azul de metileno, colorante básico), el 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina (verde de malaquita, colorante básico) y el 1,2-dihidroxi-antraquinona (alizarina, colorante ácido). Mientras que el ácido 7- α -D-Glucopiranosil-9, 10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9, 10-dioxo-2-antroxeno carboxílico (ácido carmínico, colorante ácido) se depositó en la superficie de MX. Sin embargo, el 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indolo-3-ona (azul índigo, colorante tipo disperso) no se retuvo en la matriz. Se calcularon las capacidades máximas de adsorción de MX mediante isotermas de adsorción. Estos resultados se describieron empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. Al emplear 80% en masa de mesitileno como un agente expansor de la porosidad y calcinar la muestra a 700 °C se superó la capacidad de adsorción al compararse con un aluminosilicato comercial. Los sólidos amorfos y las matrices adicionadas con los colorantes se caracterizaron empleando diversas técnicas: espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia UV-Visible y de reflectancia difusa, fisisorción de N₂, análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (XRD), función de distribución radial (RDF), dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS), Resonancia magnética de ²⁹Si y ²⁷Al (²⁹Si, ²⁷Al MAS y 3QMAS NMR), microscopia electrónica de barrido (SEM).

Con la finalidad de descartar la posibilidad de que estos materiales tengan un impacto negativo sobre los seres vivos, se estudió la citotoxicidad y genotoxicidad de MX como una propuesta para la eliminación de colorantes orgánicos en efluentes contaminados. Los resultados obtenidos mostraron que el material no es letal, ni daña el material genético y mantiene íntegra la estabilidad del ADN.

1. Introducción

Las condiciones de los llamados procesos de química suave permiten el diseño de materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos. Las reacciones en conjunto de hidrolisis y condensación de alcóxidos metálicos utilizados como precursores en el proceso sol-gel conducen a la síntesis de matrices inorgánicas porosas como los *xerogeles* (geles secos) que al ser calcinados se transforman en óxidos mixtos. La porosidad del compuesto final puede modularse para obtener membranas, matices moleculares, soportes catalíticos, sensores, etc. [1-5]. Por otra parte, el progreso en el uso de estos alcóxidos metálicos en la síntesis de polímeros inorgánicos en condiciones de temperatura ambiente, hacen posible la adición de moléculas sensibles como cromóforos, generando compuestos constituidos por una parte orgánica y otra inorgánica, llamados pigmentos híbridos.

Una propiedad que se puede explorar en la encapsulación de colorantes orgánicos, son los volúmenes grandes de poro en los materiales cristalinos, clasificados como zeolitas, en específico del tipo faujasita (FAU) [6].

Uno de los objetivos de esta investigación fue sintetizar vía el proceso sol-gel materiales amorfos con una composición idéntica al de las faujasitas A, X y Y, con el propósito de emplearlas como matrices para alojar al cloro 3, 7-bis(dimetilamino)-fenazationio (azul de metileno), el ácido 7- α -D-Glucopiranosil-9, 10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9, 10 dioxo-2-antroxeno carboxílico (ácido carmínico), el 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina (verde de malaquita) y el 2-(1,3-dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indolo-3-ona (azul índigo).

En manuscritos previamente publicados por otros autores, se mostró la posibilidad de encapsular especies catiónicas en algunos aluminosilicatos [7-9]. Se estudió la adsorción de alizarina (colorante aniónico) en geles de aluminio [10]. Estos sistemas exhiben una funcionalidad fotofísica y fotoquímica, con grandes capacidades de retención. Se han reportado estudios sobre la estructura química del ácido carmínico [11] y se encontró que se adsorbe irreversiblemente en superficies fractales [12]. Un sistema cromóforo-matriz inorgánica bien conocido, es el pigmento azul Maya donde el azul índigo está incorporado en los poros de la arcilla paligorskita [13].

Existe un interés por el estudio de propiedades fisicoquímicas que presentan los colorantes orgánicos atrapados en diversas matrices inorgánicas. Esto se debe a que los colorantes orgánicos han tenido una gran importancia a lo largo de mucho tiempo, ya que son empleados en la elaboración de pinturas [14], la coloración de los alimentos [15], en la industria plástica, el teñido de fibras [16], etc. Sin embargo, su limitado poder

cubriente y en especial su inestabilidad bajo condiciones ambientales ha ocasionado su desuso. Al involucrar una matriz inorgánica en la inclusión de cromóforos orgánicos se logra reducir la toxicidad [17] y se obtiene un entorno mucho más rígido [18]. Lo último produce una menor migración y un incremento en la estabilidad térmica, fotoquímica y al medio ambiente. La retención de colorantes orgánicos en matrices inorgánicas permite generar mejores pigmentos a los que ya existen que llaman la atención por sus numerosas aplicaciones ópticas [13], en el desarrollo de sensores, moduladores sólidos de láseres [19, 20], etc. Entonces el estudio de los colorantes orgánicos atrapados en matrices inorgánicas genera un abanico enorme de aplicaciones y los buenos resultados dependerán del conocimiento que se tengan del sistema colorante-matriz. Por otro lado, en la actualidad, la creciente preocupación por la contaminación del medio ambiente y la disminución de los recursos naturales no renovables han hecho que diversos laboratorios de instituciones públicas o privadas alrededor del mundo trabajen con una filosofía de una química sustentable, limpia y que aporten soluciones a los problemas graves de contaminación ambiental de nuestros días.

Entonces, resulta interesante estudiar otras formulaciones para la preparación de geles con los que se puedan obtener sólidos que sean una alternativa a en la eliminación de colorantes en efluentes contaminados o puedan ser empleados como nuevos pigmentos.

En la contaminación de efluentes naturales por colorantes orgánicos, el color es el primer indicador de contaminación reconocido en el agua, además de que viene mezclado con altos niveles de electrolitos, mordentes y diversos agentes nocivos. Esto ha marcado una pauta para su regulación [21, 22], aunque en la actualidad se han desarrollado nuevas tecnologías menos contaminantes para la coloración de fibras empleando nanotecnología, procesos electroquímicos, plasma y microondas [23], lamentablemente todavía se siguen vertiendo aproximadamente 70,000 toneladas de colorantes por año directamente a efluentes [24]. Esto se debe al aumento de producción y el alto costo que conlleva el tratamiento de los desechos, causando una ineficiencia en la eliminación de los colorantes utilizados, que suelen impactar de manera directa en la vida acuática [22]. El agua residual colorada se puede tratar por procesos físicos o químicos, estos incluyen la floculación, la electrofloculación, el intercambio iónico, la filtración por membranas, la destrucción electroquímica, el uso de carbón activado y biodegradación. Sin embargo, estos procedimientos son costosos y no pueden ser usados efectivamente para tratar las grandes cantidades de aguas contaminadas con colorante.

La adsorción llega a ser un método efectivo en la rápida disminución de la concentración de colorante disuelto en un efluente. El carbón activado es el adsorbente mayormente utilizado en la remoción de colorantes. Sin embargo, los costos de producción y de regeneración son muy altos. En cambio, existen alternativas como el uso de zeolitas, arcillas pilareadas, polímeros y materiales mesoestructurados con gran área superficial [25]. En conjunto con otras técnicas de remediación como la fotocatalisis se podrían diseñar aplicaciones prácticas para la eliminación de colorantes [26-27].

En resumen, el proceso sol-gel es una alternativa interesante para diseñar materiales porosos que sirvan para estudiar, primeramente, la encapsulación de colorantes orgánicos; esto se debe a las condiciones suaves de síntesis de dichos materiales, dándonos la posibilidad de incorporar *in situ* los cromóforos orgánicos. Además, el proceso sol-gel nos permite controlar propiedades texturales que sirven para obtener sólidos adecuados para la adsorción de colorantes orgánicos como una alternativa a la remediación de efluentes contaminados.

El contenido de esta tesis puede dividirse en dos partes, la encapsulación y la adsorción de colorantes orgánicos. En el primer capítulo se plantean algunos aspectos sobre sólidos porosos, la encapsulación de colorantes orgánicos en aluminosilicatos, en materiales mesoporosos sintetizados por el proceso sol-gel y métodos para su síntesis. También se plantean generalidades sobre la adsorción de colorantes orgánicos en matrices inorgánicas como una opción para la remediación. En el capítulo 2 se presentan las metodologías empleadas en las síntesis de aluminosilicatos y óxidos mixtos amorfos como resultado de la combinación de los conocimientos para sintetizar zeolitas tipo faujasitas y óxidos mixtos por el método sol-gel; la encapsulación y adsorción de colorantes orgánicos. Los capítulos 3 y 4 tratan sobre las técnicas de análisis empleadas y la caracterización de los productos obtenidos por diversos métodos fisicoquímicos. En el capítulo 5 corresponde a la discusión de los resultados. En el capítulo 6 se presenta el estudio de biocompatibilidad de uno de los materiales sintetizados para su posible uso en la adsorción de colorantes orgánicos. El capítulo 7 corresponde a la parte de conclusiones. También se incluyen la bibliografía, perspectivas y anexos.

1.2. Hipótesis

Si las estructuras tipo zeolitas son materiales con porosidad y propiedades electrostáticas factibles para el encapsulamiento y adsorción de una diversidad de moléculas orgánicas, entonces se podrían manipular algunas características de estos materiales para proponer estrategias de síntesis que generen una nueva serie de materiales novedosos con porosidad controlada empleando el proceso sol-gel y que sirvan para el estudio del encapsulamiento y adsorción de colorantes orgánicos.

1.3. Generalidades

1.3.1. Sólidos porosos

Por convención, la IUPAC clasifica los materiales porosos de acuerdo a su tamaño de poro [28,29] (Fig. 1.1):

- (i) **Macroporos, huecos con aperturas que excedan los 50 nm;**
- (ii) **Mesoporos, huecos entre 2 nm y 50 nm;**
- (iii) **Microporos, huecos que no excedan los 2 nm.**

Las zeolitas son ejemplos muy conocidos de sólidos microporosos. Son materiales constituidos por arreglos regulares y canales con tamaño de poro uniforme. Su principal característica es la apertura de la estructura que origina la formación de canales y cavidades de diámetros diferentes que varían entre 0.2 y 1.1 nm [30]. Las moléculas con diámetros comprendidos en este intervalo pueden quedar atrapadas dentro de sus poros, siendo esta propiedad la que hace posible el empleo de las zeolitas como tamices moleculares.

Existe una diversidad de óxidos mesoporosos sintetizados por el proceso sol-gel que son atractivos por su gran pureza, homogeneidad y la baja temperatura de síntesis, siendo su principal ventaja el permitir controlar sus superficies e interfaces en etapas tempranas de preparación [31]. El tamaño del poro puede alcanzar el intervalo de los macroporos como en el caso de vidrios macroporosos (Fig. 1.1).

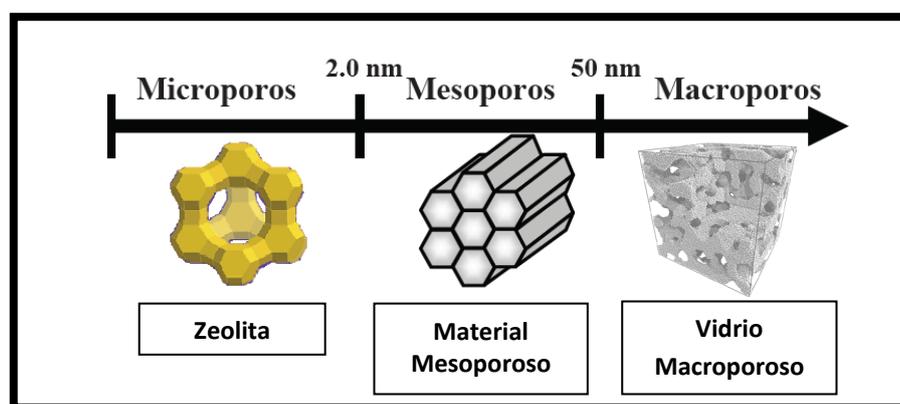
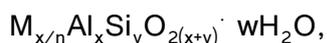


Fig. 1.1. Ejemplos de materiales micro, meso y macroporosos.

1.3.2. Zeolitas

Una zeolita se define como un aluminosilicato cristalino con una estructura compuesta por una red tridimensional tetraédrica que contiene cavidades ocupadas por cationes y moléculas de agua, las cuales poseen una considerable cantidad de movimiento, permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible [32].

Las zeolitas tienen como fórmula general:



donde "M" es un catión. El parámetro R es la razón entre el número de átomos de Si "y" y el número de átomos de Al "x",

$$R=y/x$$

El valor de R varía de 1 a 1.5 si se trata de una zeolita X, pero oscila entre 1.5 y 3 en la zeolita Y. Es necesario señalar la deficiencia de carga local producida por los aluminios la cual se traduce en centros ácidos de brønsted. En la Tabla 1.1 se muestran las formulas químicas de algunas zeolitas entre ellas las del grupo faujasitas.

De esta manera, las zeolitas consisten en estructuras regulares de tetraedros de SiO₂ y AlO₄, que generan un sistema interno de poros y cavidades. Para compensar de cargas producida por el ion de aluminio en la red cristalina, se requiere de un catión que por lo regular puede ser Mg⁺, Ca²⁺ o Na⁺.

Zeolitas tipo faujasita

En la Fig. 1.2 se muestra la estructura de una zeolita tipo faujasita, donde los átomos de silicio y aluminio ocupan los vértices. Cada uno de estos átomos está rodeado por oxígenos, los cuales se encuentran en medio de los segmentos. Esta estructura al repetirse al infinito genera un sistema de cavidades comunicadas entre sí, lo cual resulta en una serie de canales.

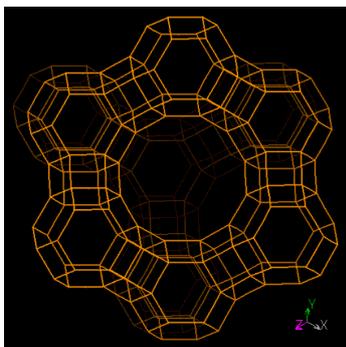
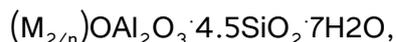


Fig. 1.2. Representación esquemática de la estructura de una zeolita tipo faujasita.

La composición química de las faujasitas está dada por:



poseen volumen de poro grande. Los canales de este grupo de zeolitas presentan diámetros máximos de poro de 0.74 nm [33].

Tabla 1. 1. Clasificación de las zeolitas.

Nombre	Formula	Volumen de poro*
Grupo de las analcimas		
Analcimas	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) ₁₆ H ₂ O	0.18
Wairakita	Ca ₈ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) ₁₆ H ₂ O	0.18
Leucita	K ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)	0.18
Grupo de las natrolitas		
Natrolita	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₉₆) ₁₆ H ₂ O	0.21
Edingtonita	Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀) ₆ H ₂ O	0.35
Thomsonita	Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀) ₂₄ H ₂ O	0.32
Grupo de las filipsitas		
Filipsita	(K,Na) ₅ (Al ₅ Si ₁₁ O ₃₂) ₁₀ H ₂ O	0.30
Garronita	NaCa _{2.5} (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂) ₁₄ H ₂ O	0.41
Gismondina	Ca ₄ (Al ₈ Si ₈ O ₃₂) ₁₆ H ₂ O	0.47
Grupo de las heulanditas		
Heulandita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂) ₂₄ H ₂ O	0.35
Clinoptilolita	Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂) ₂₄ H ₂ O	0.34
Estilbita	Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂) ₃₂ H ₂ O	0.38
Grupo de las mordenitas		
Mordenita	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) ₂₄ H ₂ O	0.26
Ferrierita	Na _{1.5} Mg ₂ (Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂) ₁₈ H ₂ O	0.24
Epistilbita	Ca ₃ (Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈) ₁₆ H ₂ O	0.34
Grupo de las chabasitas		
Chabasita	Ca ₂ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) ₁₆ H ₂ O	0.48
Heroinita	(Ca,Mg,Na,K) _{4.5} (Al ₁₂ Si ₂₇ O ₇₂) ₂₇ H ₂ O	0.36
Zeolita L	K ₆ Na ₃ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂) ₂₁ H ₂ O	0.28
Grupo de las faujasitas		
Faujasitas (X, Y)	Na₁₂Ca₁₂Mg₁₁(Al₁₅₉Si₃₃O₃₈₄)₂₆H₂O	0.53
Zeolita A	Na₁₂(Al₁₂Si₁₂O₄₈)₂₇H₂O	0.47
Zeolita ZK-5	Na₃₀(Al₁₆Si₃₂O₁₉₂)₉₈H₂O	0.45
Grupo de las laumontitas		
Laumontita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈) ₁₆ H ₂ O	0.35
Yugawaralita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₀ O ₅₆) ₁₆ H ₂ O	0.30
Grupo de las pentasil		
Zeolita ZSM-5	Na _n (Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂) ₁₆ H ₂ O	0.32
Zeolita ZSM-11	Na _n (Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂) ₁₆ H ₂ O	0.32

* cm³ de agua /cm³ de cristal

Síntesis tradicional de zeolitas

La síntesis de una zeolita consiste en mezclar tres soluciones acuosas: NaOH, NaAl(OH)₄ y Na₂SiO₃. A medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminio e hidróxido, por goteo, se observará que la solución se tornará turbia, lo que indica la gelificación de la solución.

Durante la cristalización del gel, los iones sodio y los componentes de aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, debido a la depolimerización del gel provocado por los iones hidroxilos (OH⁻) presentes en la mezcla reactiva. La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, esto es: las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura, presión y la naturaleza de los precursores que se introduzcan. En la Tabla 1.2 se resumen las composiciones típicas de algunas zeolitas.

Tabla 1.2. Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas

Tipo de zeolita	Relaciones molares de los reactivos				Temperatura	Tiempo	R
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	°C	Horas	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
A	2	1	2	35	100	2-4	2
X	3.6	1	3	144	100	7	2.5-3.0
Y	8	1	20	320	100	7	3-6
Mordenita	6.3	1	27	61	150	168	9-12

1.3.3. Proceso sol-gel

Un estudio extenso y detallado sobre el proceso sol-gel puede encontrarse en el libro de Brinker y Scherer [1], aquí se citarán solamente los elementos necesarios para el propósito de la investigación.

El proceso sol-gel consiste en la transformación de una suspensión coloidal o sol para formar un gel mediante una polimerización. La química de este proceso, está basada fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo de manera consecutiva [34]. La ruta más común es a partir de precursores metalorgánicos (alcóxidos metálicos) y permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes. Desde un punto de vista experimental, la síntesis se divide en: 1) preparación del gel y 2) postgelación y calcinación.

1) Preparación del gel

Cuando se emplea el proceso sol-gel se pueden agregar impurezas como iones metálicos o moléculas orgánicas tan complejas como colorantes, porfirinas, ftalocianinas [35, 36], proteínas, catalizadores, etc. En cambio, por difusión térmica o por métodos tradicionales de impregnación sólo se pueden producir sistemas poco homogéneos y con baja concentración de la especie atrapada.

La pureza y homogeneidad de los geles formados por el proceso sol-gel dependen de las condiciones en que se lleva a cabo la hidrólisis y esto repercute en el material que se desea obtener (películas delgadas, monolitos, *xerogeles (geles secos)*, *aerogeles (geles secos en condiciones supercríticas)*, fibras, etc); siendo los siguientes parámetros los que influyen en la homogeneidad del gel:

- Reactividad de los precursores (alcóxidos metálicos).
- Naturaleza del disolvente y la solubilidad del precursor en el disolvente.
- La relación $r = \frac{n_{H_2O}}{n_{Al} + n_{Si} + n_{Mg}}$ y la forma en que se adiciona.
- El pH del medio de reacción, el cual está determinado por el tipo de catalizador empleado, ácido o básico.
- Temperatura de reacción.

Considerando que la fórmula general de los alcóxidos es $M(OR)_n$, entonces, se les puede denominar como derivados de alcoholes (ROH) en donde el hidrógeno hidroxílico ha sido remplazado por un metal (M). Otra forma de definir los alcóxidos es considerarlos como derivados de los hidróxidos metálicos, $M(OH)_x$.

La diferencia de electronegatividades entre el elemento metálico y el oxígeno de los alcóxidos provoca diferencias de densidad electrónica que hacen, en la mayoría de los casos muy susceptible al metal (δ^+) a ataques nucleofílicos. Por eso el inicio del proceso es la hidrólisis en la que el agua actúa como nucleófilo.

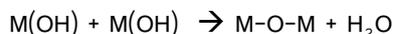
Las siguientes ecuaciones químicas describen el proceso de hidrólisis y posteriormente de condensación:

Reacción de hidrólisis

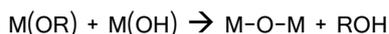


R representa un protón u otro ligante. Si R es un grupo alquilo, entonces -OR es un grupo alcóxi y ROH es un alcohol.

Mientras el alcóxido está parcialmente hidrolizado, pueden ocurrir las siguientes reacciones de policondensación,



o bien



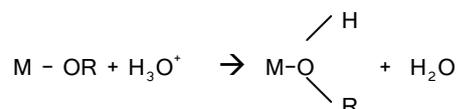
Estos tipos de reacciones pueden continuar con la formación de enlaces metaloxano, M-O-M. Al formarse suficientes de estos enlaces, las especies condensadas se unen para formar una matriz tridimensional denominada gel.

Importancia del catalizador

Las reacciones de hidrólisis y de condensación pueden ocurrir en presencia de un catalizador ácido o básico. Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el ajuste cuidadoso del pH del agua empleada en la hidrólisis. Para esto se usan ácidos como HCl, HNO₃, o bases como NH₄OH, NaOH, influyendo en la velocidad de hidrólisis y de condensación, así como en la estructura de los productos.

Catálisis ácida

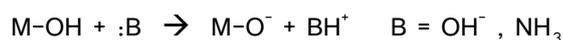
Los grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones H₃O⁺:



Entonces, todos los grupos OR pueden ser hidrolizados, mientras que haya sido agregada suficiente cantidad de agua como reactivo. La velocidad de la hidrólisis se incrementa con el uso de un catalizador ácido.

Catálisis básica

Cuando se utiliza como catalizador una base como NH₄OH ó NaOH, la condensación se realiza por medio de la formación de especies altamente nucleofílicas tales como M-O⁻.



Este reactivo ataca al átomo metálico M, que es más positivo. De esta manera, se forman polímeros ramificados y compactos.

2) Postgelación y calcinación

La segunda etapa (postgelación), tiene lugar después de que la gelación ha ocurrido e incluye el secado y la calcinación, produciendo la evaporación del agua y alcohol.

Si la remoción del líquido de los poros se hace térmicamente y a presión cercana a las ambientales, la muestra se contrae y sinteriza, generándose un *xerogel*. De forma simultánea ocurre una contracción considerable de la estructura, produciéndose una reducción notable de la porosidad y su conectividad. Finalmente si el *xerogel* se calcina a altas temperaturas se formará un material cerámico.

1.3.4. Óxidos mixtos

La preparación de óxidos mixtos a partir del proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos, consiste en: a) la preparación de soles mediante la hidrólisis de los alcóxidos, b) la mezcla de los componentes en las cantidades molares adecuadas, c) la gelación mediante reacciones de polimerización y condensación, d) el secado del gel y e) la calcinación del *xerogel* para formar un óxido metálico mixto. La primera etapa (la preparación de los soles), es la clave para la obtención de soles y geles homogéneos, y en efecto, el manejo adecuado de los precursores permite diseñar la estructura final de los óxidos mixtos.

1.3.5. Encapsulación de colorantes orgánicos en matrices inorgánicas

Una de las matrices más estudiadas en el ámbito de la encapsulación de colorantes son las zeolitas dando hasta ahora la aplicación de muchas de ellas en dispositivos ópticos o la generación de nuevos pigmentos.

En 1994 M. Ehrl *et al.* [37], realizaron la caracterización espectroscópica del azul de metileno, oxazina y tionina (colorantes catiónicos) alojados en zeolitas Na-X (Si/Al= 1.1), Na-Y (Si/Al= 2.9) y SiAl(100) (Si/Al= 100), estudiando el efecto de la ausencia o presencia del agua en las muestras impregnadas con los colorantes a temperatura ambiente y a bajas temperaturas. Con el uso de reflectancia difusa encontraron que en muestras deshidratadas con bajas concentraciones de aluminio y a temperatura ambiente se induce la protonación de los cromóforos catiónicos y la desaparición del efecto *hole burning* en los espectros de absorción UV-Vis. En el caso de la tionina en la faujasita Na-Y

deshidratada, encontraron propiedades “especiales” en el análisis de fluorescencia a baja temperatura, indicando que existe una relación entre el tamaño y la forma de las moléculas y la extensión y forma de las cavidades. De esta forma se pueden adicionar grados de libertad a las moléculas de tionina atrapadas en los poros de la zeolita Y y esto provoca diferentes estados conformacionales.

En 1994 R. Hoppe *et al.* [38], incorporaron tioindigo en cavidades de zeolita tipo Na-X (con Si/Al=1.2) durante la cristalización hidrotérmica de la zeolita y por reacción en estado sólido, lograron incorporar grandes cantidades de tioindigo en las cavidades y canales por ambas técnicas ($>9.9 \times 10^{-5}$ moles de colorante por gramo de Na-X). Por medio de difracción de rayos X del sistema zeolita-tioindigo, encontraron información de la localización de la molécula del colorante, su isomerización e interacción de los dipolos de los cromóforos con los cationes sodio.

En 2003 S. Kowalak y Jaukowka [39] reportaron la síntesis de varios pigmentos análogos al ultramarino; ellos utilizaron mezclas de zeolita tipo Na-A con varias proporciones de polisulfuro de sodio. Los colores de las muestras resultantes se modificaron usando diferentes polisulfuros y alterando las condiciones de calcinación.

M. Doğan *et al.* [40], en 2007, emplearon la arcilla sepiolita, $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ésta se utilizó como adsorbente para remover el colorante violeta de metilo y azul de metileno de soluciones acuosas.

Los mecanismos de adsorción que proponen estos autores en la remoción de colorantes pueden ser resumidos en las siguientes tres etapas:

- Difusión del colorante a través de las capas fronterizas.
- Difusión intra partícula.
- Adsorción del colorante en la superficie del sustrato.

Los autores también encontraron que las velocidades de adsorción de los colorantes en la sepiolita se incrementan al aumentar la concentración inicial de colorante, la fuerza iónica, el pH y la temperatura.

E. Lima *et al.* [40], en el 2009, emplearon alúmina, óxidos mixtos y zeolitas como sustratos para adsorber el colorante esencial de la flor buganvilia (cromóforos betanidínicos). El color púrpura impregnado en la γ -alúmina permaneció por más de 20 meses, sin embargo, las zeolitas no mostraron coloración debido a los tamaños pequeños

de los poros. Ellos concluyen que la adsorción y estabilidad del cromóforo se da en la superficie externa de los óxidos. Específicamente, en la gamma alúmina, el compuesto betanidónico se inmovilizó por la coordinación insaturada en los aluminios como lo esquematizan en la Fig. 1.3.

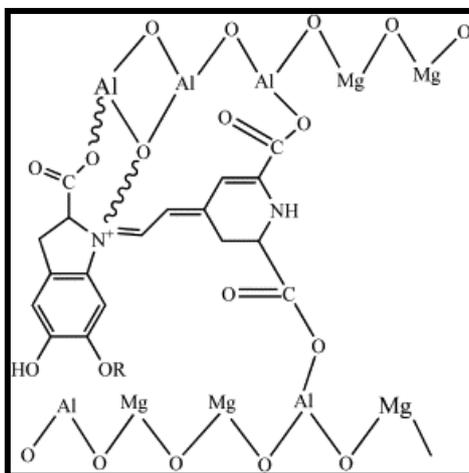


Fig. 1.3. Posible interacción entre la betanidina y la superficie del óxido mixto [40].

Volviendo al proceso sol-gel, éste ha permitido atrapar diversas moléculas con propiedades importantes, obteniendo materiales mixtos. Estas moléculas generalmente se adicionan desde el inicio o cuando la mezcla gelificante se encuentra en la etapa de sol.

A continuación, se hace una breve descripción del empleo de estos materiales aplicados a la encapsulación de colorantes orgánicos.

En 2004 M. Shunsuke *et al.* [41], usaron colorantes orgánicos con estructuras moleculares de gran tamaño como la rodamina 6G con los que llenaron macroporos interconectados de sílice (diámetro de poro 0.48 μm) con el propósito de modular rayos laser. En dicho trabajo se discuten una serie de pruebas hechas al mandar pulsos de rayos laser de doble frecuencia a monolitos de sílice impregnada con el colorante rodamina 6G, La desventaja al emplear este cromóforo radica en la polaridad de los grupos silanol en la superficie, que evita que las moléculas de rodamina puedan entrar fácilmente en la red de SiO_2 .

En el año 2005, L. L. Díaz-Flores *et al.* [42], introdujeron el colorante ácido carmínico en películas y monolitos de SiO_2 , encontrando una estabilidad térmica y óptica de la coloración producida por el ácido carmínico incrustado en la matriz de SiO_2 .

J. Yuan *et al.* [43], reportaron un método para recubrir el pigmento C. I.: amarillo 109, usando los polielectrólitos poli (sodio 4-estireno sulfonato) y poli (cloro dialildimetilamonio), sobre una capa de TEOS. Se mostró, por fotometría,

termogravimetría y microscopía de transmisión electrónica, TEM, que los polielectrolitos, los cambios de pH, la concentración de agua y las cantidades de TEOS provocan modificaciones significativas en la morfología de los pigmentos orgánicos encapsulados con sílice. Dicho trabajo es relevante porque se presenta una propuesta ante las interacciones repulsivas entre ciertos pigmentos y el TEOS. Esto deriva en mayores posibilidades para la encapsulación pigmentos y colorantes. A. Ibarra *et al.* [12] notaron que en una matriz de sílice no bastan los grupos silanol (Si-OH) para la adsorción del colorante ácido carmínico, sin embargo, la modificación de la matriz adsorbente con un contenido de aluminio, $Al(NO)_3$, provoca la adsorción irreversible del ácido carmínico que se ocluye dentro del material amorfo. De manera que se forman fuertes interacciones entre el aluminio y el ácido carmínico (ver Fig. 1.4).

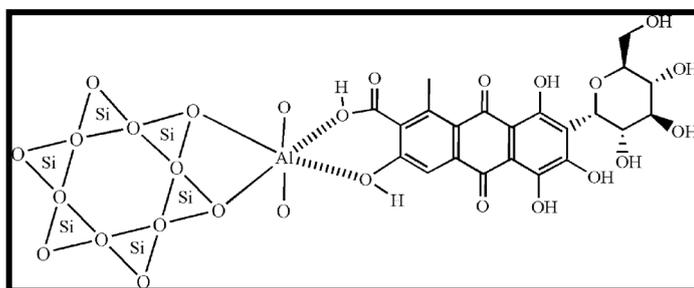


Fig. 1.4. Representación de la adsorción del ácido carmínico en la sílice modificada con aluminio [12].

En 2006 Z. Wu *et al.* [44], prepararon geles híbridos mesoporosos usando mezclas de tetraetoxisilano (TEOS) con n-propiltrietoxisilano (PTES), bis (trimetoxisilano) hexano (TSH), o amino bis (trimetoxisililpropil) (TSPA) como precursores. La adsorción de anaranjado de metilo, rojo de metilo, morado de bromocresol, rojo de fenilo, rojo neutro y azul brillante se estudió para comprender las interacciones entre las superficies de los geles y los colorantes. Por último, hicieron la comparación de la adsorción empleando un medio básico o ácido.

Los procesos de adsorción se explican por las propiedades texturales de los geles sintetizados y las dimensiones de los colorantes. Su interacción con el gel ocurren en estos casos por tres tipos: (1) puentes de hidrógeno, (2) interacciones electrostáticas, (3) interacciones hidrofóbicas. Las grandes cantidades de colorante adsorbido se deben a las grandes áreas superficiales obtenidas y a las interacciones hidrofóbicas. En conjunto con las interacciones electrostáticas generadas al cambiar el punto isoeléctrico del solvente y las especies de colorante involucradas, dan como resultado mecanismos de adsorción complejos.

En el 2007 T. Ren *et al.* [45], reportaron la encapsulación *in situ* del colorante C. I. :triazol azul directo 71 (DB71) en mesoporos de los materiales CMI-1, MCM-41, SBA-15 y AICMI-1. La síntesis se hizo a temperatura ambiente y por microondas. Para realizar una estabilización de los poros de sílice ya sintetizados y evitar las interacciones estereoquímicas de los grupos Si-OH, modificaron el interior de la estructura porosa utilizando una reacción de sililación (que es el desplazamiento de un hidrógeno activo por un grupo organosilil). Ellos observaron que la presencia de los grupos aminopropil en la superficie interna de los canales puede facilitar la penetración de este colorante tipo azo en el interior de los poros. Las especies de aluminio en el material AICMI-1 podrían promover la adsorción de las moléculas del colorante en los nanocanales, de esta forma las especies de aluminio estarían funcionando como conectores entre el colorante y el sustrato inorgánico. En conclusión, ellos reportan la encapsulación de las moléculas de DB71 en los poros de MCM-41, SBA-15 y AICMI-1, pero solamente se pudo adsorber en la superficie externa de MCM-41, producto del efecto del tamaño de los poros de los materiales.

Resumiendo, los factores principales que se deben de tomar en cuenta en la encapsulación de colorantes orgánicos en matrices inorgánicas son: las cargas eléctricas del colorante y de la matriz, el pH, las dimensiones espaciales de los colorantes y de los poros del sustrato y las características texturales de las matrices. También se debe de tener presente que se cuentan con estrategias para introducir colorantes en ciertas matrices modificando la carga de los colorantes con el fin de promover una afinidad a las matrices empleadas. A diferencia con la adsorción, en donde interesa la formación una o varias capas de moléculas adheridas sobre una superficie de un adsorbente, teniendo como factores principales a las fuerzas de dispersión y electrostáticas que participan en el sistema, así como los parámetros estructurales del sólido poroso (porosidad, densidad real, densidad aparente, área específica, distribución del tamaño de poro, etc.)

1.3.6. Adsorción de colorantes

Adsorción de colorantes en efluentes contaminados

La industria textil está relacionada con dos terceras partes del total de la producción de colorantes. Alrededor del 10 al 15% de los colorantes usados son vertidos a efluentes, desechando una gran cantidad de colorantes que vienen acompañados con otros desechos químicos, biológicos y sólidos suspendidos. En los últimos años se ha producido un enorme crecimiento tanto en la instalación de equipos y de plantas remediadoras, así como en el desarrollo de tecnologías alternativas respetuosas con el medio ambiente. Se

usan un gran número de procesos fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales saturadas con colorantes. Lamentablemente estos procesos suelen ser caros y no pueden ser empleados efectivamente para la amplia diversidad de colorantes [46]. Las ventajas y desventajas de algunos métodos que existen para tratar aguas residuales coloridas se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Ventajas y desventajas de métodos usados en la remoción de colorantes provenientes de desechos industriales.

Métodos físicos o químicos	Ventajas	Desventajas
Ozonación	El volumen del efluente permanece constante	Presenta una vida media muy corta (20 min)
Fotodegradación	No genera sedimentos	Formación de subproductos tóxicos
Electroquímicos	No genera residuos peligrosos	Altos costos por consumo eléctrico
Carbón activado	Gran efectividad para varios colorantes	Muy costoso
Gel de sílice	Efectivo para colorantes básicos	Reacciones secundarias en efluentes
Membranas de filtración	Remueve todos los colorantes	Producción de sedimentos
Intercambio iónico	No se pierde el adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes

La adsorción física se ha convertido en un método prominente en el tratamiento de efluentes acuosos y se usa extensamente en procesos industriales con diversos propósitos de separación y purificación. Esto se debe a los bajos costos de inversión, simplicidad en la implementación, fácil operación y es libre de sustancias tóxicas. Las tecnologías basadas en la retención del contaminante en un medio sólido presentan un interés por su fácil manipulación y en algunos casos por la posible recuperación del material. Debido a los altos costos que se generan al usar carbón activado (regeneración). Se han propuesto soluciones a esta problemática empleando desechos de la agroindustria para generar materiales adsorbentes a partir tallos de plantas [47] y la corteza del coco [48]. Los resultados obtenidos bajo condiciones controladas en el laboratorio han mostrado eficiencias de adsorción similares al carbón activado y sin la necesidad de regeneración, igualmente se han empleado zeolitas naturales como la sepiolita y la clinoptilolita tratadas

con aminas cuaternarias para hacerlas más receptivas a la adsorción de colorantes [49]. Se tiene reportado del uso de vidrio pulverizado para la adsorción del ácido carmínico, colorante antraquinónico empleado en la coloración de alimentos [50]. En la Tabla 1.4 se resumen las cantidades de adsorción de varios adsorbentes empleados en la adsorción de colorantes orgánicos.

Tabla 1.4. Comparación de las capacidades de adsorción de varios adsorbentes.

Colorante	Adsorbente	Capacidad de adsorción (mol/g)	Referencia
Azul de metileno	CA de carbón	1.38×10^{-3}	[51]
Azul de metileno	CA-aluminosilicato	3.66×10^{-4}	[52]
Azul de metileno	Zeolita natural	4.50×10^{-5}	[53]
Cristal violeta	Arcilla pilareada	1.19×10^{-3}	[54]
Azul de metileno	MCM-22	1.80×10^{-4}	[25]
Ácido carmínico	Vidrio	8.22×10^{-6}	[50]
Amarillo 176	sepiolita	2.47×10^{-4}	[49]
Verde brillante	Caolín	1.41×10^{-4}	[55]

Plantillas orgánicas

Las plantillas orgánicas son moléculas orgánicas que se agregan a la mezcla de reacción para provocar la formación del sólido alrededor de ellas y que se remueven posteriormente por calcinación y uso de solventes [56,57]. Para que un compuesto funcione como una plantilla orgánica esta debe permanecer inerte en el sistema de reacción. La estrategia se usa para definir el tamaño de poro en el material final. Las plantillas orgánicas tienen un uso en la síntesis de materiales amorfos demostrando que se pueden conseguir superficies con una gran área superficial y confieren homogeneidad en los poros del producto final [58, 59].

Los primeros resultados en el uso de plantillas orgánicas los reportó Barrer en 1970 [60], quien utilizó trimetilamina para generar cavidades gmelinitas y sodalitas como se esquematizan en la Fig. 1.5. En la actualidad, dentro de la lista de moléculas que se pueden utilizar como plantillas están el tetraetilamonio, la pirrolidina, el 1,2-diaminoetano; surfactantes no iónicos como el triton® y el tergitol [61] y no surfactantes como el tetraetilenglicol [62]. Se conocen agentes surfactantes que son conocidos por generar estructuras mesoporosas ordenadas como es el caso del surfactante $C_n(CH_3)_3NBr$ (C_nTAB), donde n es el número de carbonos lineales, que se utilizan en la síntesis de la

familia de materiales M41S. El porcentaje de surfactante adicionado a la mezcla de reacción y la temperatura son factores determinantes de la estructura del producto.

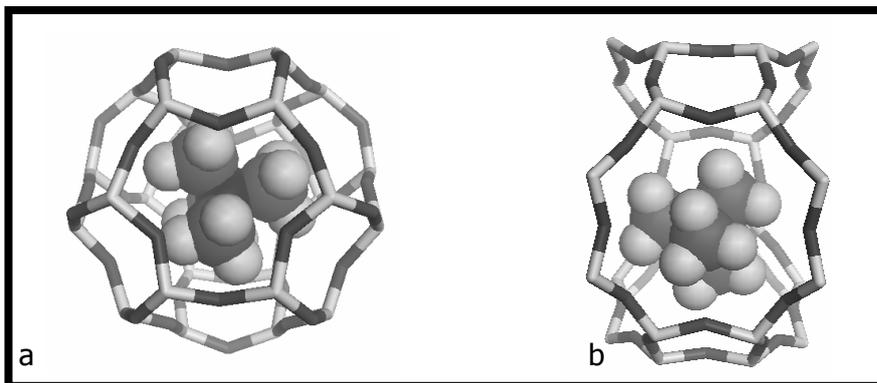


Fig. 1.5. Esquema de la acción que presenta la trimetilamina como precursor de las cavidades a) gmelinitas y b) sodalitas en aluminosilicatos [60].

En aquellos casos en que se desea obtener sólidos con poros de mayor diámetro se pueden emplear las moléculas hidrofóbicas como el mesitileno (1, 2, 3-trimetilbenceno) que al introducirlo en las micelas produce una expansión del área de la micela y consecuentemente un diámetro de poro mayor [62-64]; Ver Fig. 1.6.

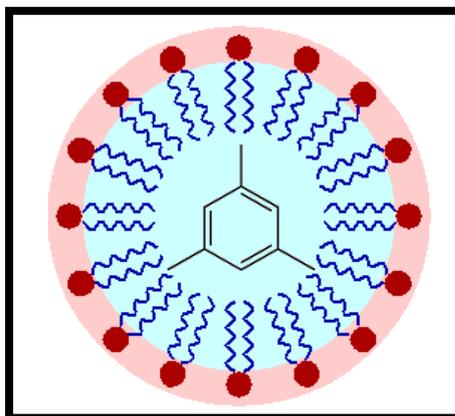


Fig. 1.6. Esquematización de la expansión micelar empleando mesitileno [62-64].

1.4. Objetivo general

Obtener un mejor conocimiento y comprensión de los factores que intervienen en los procesos de encapsulación y adsorción de colorantes orgánicos en materiales mesoporosos obtenidos por el proceso sol-gel.

1.4.1. Objetivos específicos

Modificar el proceso de síntesis hidrotérmico típico de zeolitas del grupo de las faujasitas, proponiendo el empleo de alcóxidos metálicos para generar nuevos materiales adecuados para la encapsulación de colorantes orgánicos.

Realizar una comparación entre la incorporación de colorantes orgánicos *in situ* y mecánica que ayude a comprender los fenómenos de encapsulación y adsorción de colorantes orgánicos *xerogeles* (geles secos) y óxidos mixtos.

Modular de la porosidad empleando un agente expansor orgánico que permita la obtención áreas superficiales y diámetros de poros necesarios para una mayor adsorción de colorantes orgánicos.

Contribuir a las soluciones de los problemas de contaminación de efluentes, estudiando nuevas opciones de materiales adsorbentes.

2. Metodología experimental

2.1. Síntesis *xerogeles*

Se sustituyeron las soluciones de hidróxido de aluminio y silicato de sodio que se utilizan como precursores en la síntesis de zeolitas por alcóxidos metálicos para producir materiales amorfos mesoporosos, manteniendo las mismas condiciones típicas de síntesis que las zeolitas tipo faujasitas.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se usaron sin mayor purificación.

Reactivos:

Alcóxidos:

Tri-sec-butóxido de aluminio, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Al}$ al 97% en peso, Aldrich.

P.M.: 246.33 g/mol.

Tetraetil ortosilicato, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ (TEOS) al 98% en peso, J. T. Baker.

P.M.: 208.33 g/mol.

Metóxido de magnesio, CH_3OMg al 9.8% en peso, Aldrich.

P.M.: 86.38 g/mol.

Solventes:

2-Butanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, Reasol.

P.M.: 74.12 g/mol.

Agua desionizada con conductividad < 18 mΩ.

Hidróxido de sodio, NaOH , al 98.5% en peso, J. T. Baker.

P.M.: 40.00 g/mol.

A continuación se describe la ruta de síntesis de tres *xerogeles* en donde se empleó el procedimiento sol-gel y las rutas de síntesis para obtener zeolitas faujasitas A, X y Y.

Los procedimientos descritos se ajustaron para la obtención de 5 g de producto.

Todo material de vidrio se lavó con jabón detergente, se enjuagó con agua destilada y se secó en una estufa a 150 °C durante la noche.

2.1.1. Síntesis del xerogel A (MA)

Antes de que se mezclaran los alcóxidos metálicos, estos se disolvieron previamente con 2-butanol en una relación volumétrica 1:2. En un matraz de tres bocas se agregaron 6.0 mL (2.28×10^{-3} moles) de TEOS con agitación enérgica constante. Bajo atmósfera de N_2 , se disolvieron 8.4 mL (2.28×10^{-3} moles) de trisebutóxido de aluminio, cuyo volumen se agregó por goteo al sol de TEOS. Se formó una mezcla lechosa. La relación molar Si/Al fue de 1.0. Se agregó por goteo 2.5 mL de una solución acuosa de NaOH (2.28×10^{-3} mol). Ocasionó que la mezcla se volviera a tornarse transparente. El pH fue de 13. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min y posteriormente se llevó a reflujo durante 4 horas a 80 °C. Después de haber transcurrido ese lapso de tiempo, el contenido del matraz se filtró usando papel filtro Whatman número 41 y se lavó tres veces con 30 mL de 2-butanol. La fase líquida presentó un pH final de 11.

2.1.2. Síntesis del xerogel X (MX)

De forma similar que en la síntesis anterior, en un matraz de tres bocas se agregaron 11.6 mL (0.052 moles) de TEOS, agitando enérgicamente durante toda la síntesis. Se le adicionaron 9.7 mL (9.0×10^{-3} moles) de metóxido de magnesio y después se adicionó por goteo 7.0 mL (0.023 moles) de trisebutóxido de aluminio, con las mismas condiciones de la síntesis MA. Al adicionar el trisebutóxido de aluminio se formó una mezcla lechosa. La relación molar Si/Al fue de 2.3. Por último se agregó por goteo 5.0 mL de una solución acuosa de NaOH (9.39×10^{-4} mol), ocasionando la transparencia del sol. El pH fue de 11. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min y posteriormente se llevó a reflujo durante 7 horas a 80 °C. Después de haber transcurrido ese lapso de tiempo, el contenido del matraz se filtró usando papel filtro Whatman número 41 y se lavó tres veces con 30 mL de 2-butanol. La fase líquida presentó un pH final de 7.

2.1.3. Síntesis del xerogel Y (MY)

El material se sintetizó siguiendo los mismos pasos que MX, cambiando solamente las proporciones de los reactivos:

- **3.2 mL (0.013 moles) de TEOS, previamente disueltos en 6.4 mL de 2-butanol.**
- **11.3 mL (0.01 moles) de metóxido de magnesio.**
- **5.0 mL (8.79×10^{-4} moles) de trisebutóxido de aluminio, previamente disueltos en 10 mL de 2-butanol (1:2), Si/Al=14.8.**
- **5.0 mL de una solución acuosa de NaOH (5.27×10^{-3} mol).**

Finalmente los productos se secaron durante 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente se secaron a 250 °C durante 24 horas, se pulverizaron en un mortero de ágata, obteniendo polvos que se reservaron en desecadores para su caracterización y uso. Las cantidades molares y rutas de síntesis empleadas de los tres materiales se resumen en la Tabla 2.1 y Diagrama 1, respectivamente. Cabe señalar que los materiales no fueron calcinados con el propósito de que posteriormente se pudiera realizar una comparación al momento de obtener los materiales adicionados con los colorantes orgánicos que presentan bajas temperaturas de degradación.

Tabla 2.1. Cantidades molares empleadas en la síntesis de los *xerogels* obtenidos usando las rutas de síntesis de zeolitas tipo faujasitas A, X y Y.

Material	<u>TEOS</u> mol	<u>Trisecbutóxido de Al</u> mol	<u>Metóxido de Mg</u> mol	<u>NaOH</u> mol	<u>H₂O</u> mol	<u>Si</u> <u>Al</u>
MA	2.28×10^{-3}	2.28×10^{-3}	-----	2.28×10^{-3}	0.14	1
MX	0.052	0.023	9.0×10^{-3}	9.39×10^{-4}	0.28	2.3
MY	0.013	8.79×10^{-4}	0.01	5.27×10^{-3}	0.28	14.8

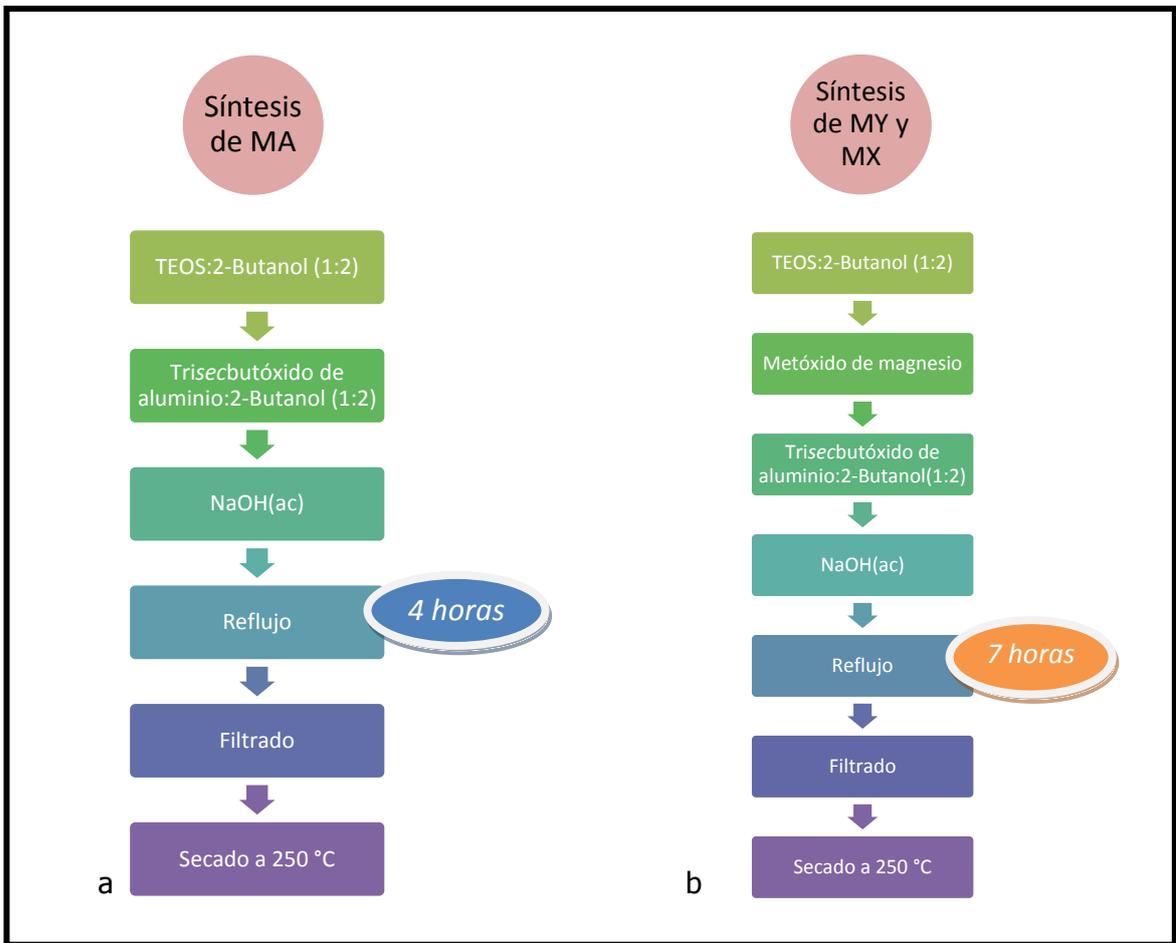


Diagrama 1. Rutas de síntesis de los xerogeles: a) MA, b) MX y MY.

La relación molar de H₂O empleada en la hidrólisis (r) se define como sigue:

$$r = \frac{n_{H_2O}}{n_{Al} + n_{Si} + n_{Mg}}$$

Las diferentes cantidades de r se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Relaciones molares de H₂O en las diferentes rutas de síntesis utilizadas.

Muestra	r
MA	30.7
MX	3.7
MY	11.7

2.2. Obtención de óxidos mixtos amorfos

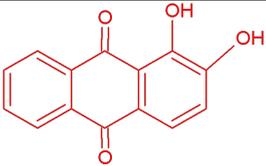
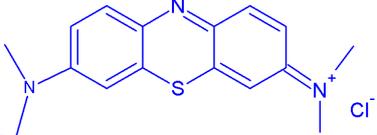
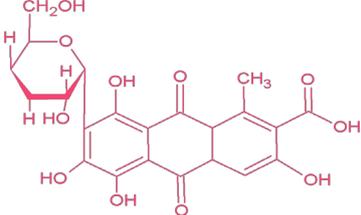
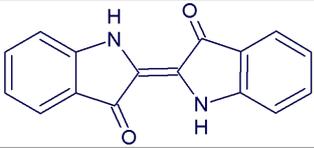
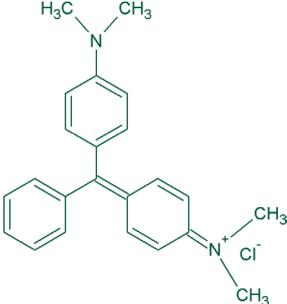
Para la obtención de los óxidos mixtos, los *xerogeles* se calcinaron en una mufla a 500 y 700 °C durante 24 h y 1000 °C durante 1 h, en atmósfera de aire. Estos óxidos se emplearon para la adsorción de colorantes orgánicos.

2.3. Encapsulación *in situ* de colorantes orgánicos

Colorantes:

Todos los colorantes utilizados fueron de grado analítico, se usaron sin mayor purificación y su clasificación se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Colorantes orgánicos empleados en la encapsulación y adsorción de los sólidos amorfos.

Nombre	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Clasificación del colorante	Estructura molecular
1,2-dihidroxiantraquinona (Alizarina, A)	240.21	aniónico (ácido)	
cloro 3, 7-bis(dimetilamino)-fenazationio (Azul de metileno, AM)	373.90	catiónico (básico).	
Ácido 7- α -D-Glucopiranosil-9, 10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9, 10 dioxo-2-antroxeno carboxílico (Ácido carmínico, AC)	492.40	aniónico (ácido)	
2-(1,3-Dihidro-3-oxo-2H-indol-2-ilideno)-1,2-dihidro-3H-indolo-3-ona (Azul índigo, AI)	262.27	disperso	
4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetill-anilina (Verde de malaquita, VM)	364.90	catiónico (ácido)	

Se preparó una solución 1% en mol de colorante en 2-butanol (4.0×10^{-4} M). Esto se hizo empleando un baño ultrasónico para disolver el colorante, se aforó en un matraz volumétrico de 10 mL y se incorporó en la síntesis de los materiales inmediatamente después de agregar el hidróxido de sodio (ver Diagrama 2). Las temperaturas de secado se presentan en la Tabla 2.3 y se establecieron de acuerdo a las temperaturas de degradación térmica de los colorantes reportados en la literatura.

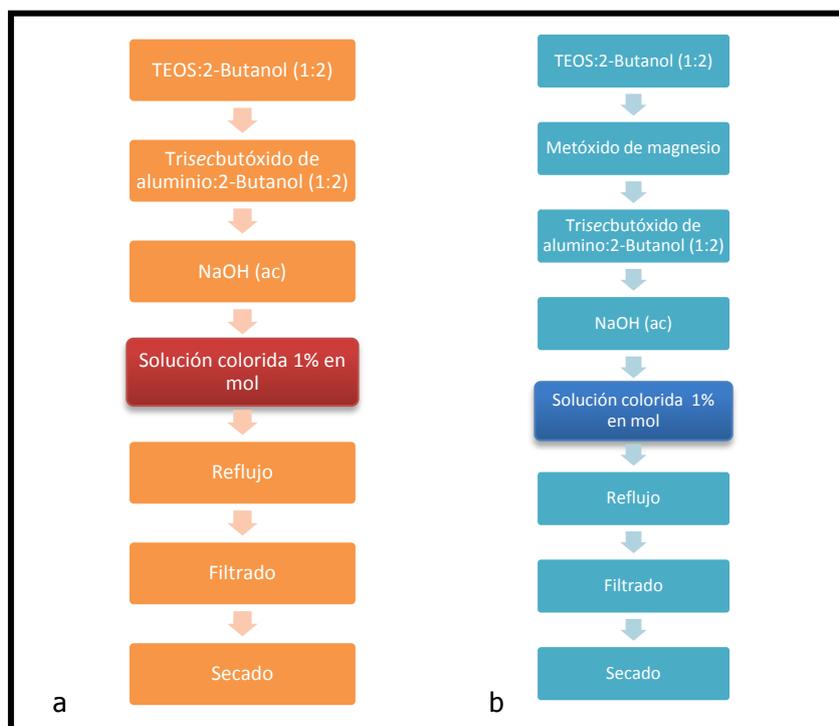


Diagrama 2. Encapsulación in situ con 1% en mol de colorante orgánico en las síntesis de: a) xerogel A (MA), b) xerogel X y Y, (MX y MY, respectivamente).

Tabla 2.3. Condiciones de secado de las muestras según el colorado empleado.

Colorante	Temperatura de secado/°C	Temperatura de descomposición/°C	Referencias
Alizarina (A)	250	290	[65,66]
Ácido Carmínico (AC)	120	138	[66]
Azul de Metileno (AM)	170	190	[66]
Verde de Malaquita (VM)	170	192	[66]
Azul Índigo (AI)	250	390	[65,66]

La fracción de colorante retenido en la matriz se calculó por espectroscopia UV-Vis tomando alícuotas de las soluciones con colorante antes y después de la encapsulación

2.4. Incorporación mecánica de los colorantes en los *xerogeles* (m)

Con el propósito de comprobar la encapsulación *in situ*, se mezcló 0.5 g (99% en mol) del xerogel seco a 250 °C con 1% en mol de colorante en un mortero de ágata hasta obtener un polvo con coloración uniforme.

2.5. Extracción Soxhlet

Para evaluar la fijación de los colorantes en las matrices impregnadas *in situ*, se usó un sistema de extracción Soxhlet. Se colocaron 0.5 g de muestra en cartuchos de celulosa. En un matraz de 250 mL se vertieron 125 mL de 2-butanol como solvente (ver Fig. 2. 1). El tiempo de lavado fue de 24 h, al término se extrajeron alícuotas del solvente y la cantidad de colorante se determinó por espectroscopia UV-Visible.



Fig. 2.1. Sistema de extracción Soxhlet utilizado en el análisis de los pigmentos sintetizados in situ.

2.6. Síntesis de xerogeles y óxidos mixtos empleando mesitileno como agente expansor de la porosidad (MAME, MXME, MYME)

Reactivo:

Agente expansor de la porosidad: **mesitileno, 1,2,3-trimetilbenceno (ME)**, Aldrich.

PM: 120.20 g/mol.

Con las mismas rutas de síntesis para preparar a MA, MX y MY, se incorporó 10% en masa de mesitileno (Fig. 2.2) a la mezcla de reacción, tal como se ilustra en el Diagrama 3. El mesitileno se eliminó por calcinación a 250°C en atmósfera de aire durante 24 h, temperatura superior a la de ebullición del mesitileno que es de 160 °C.

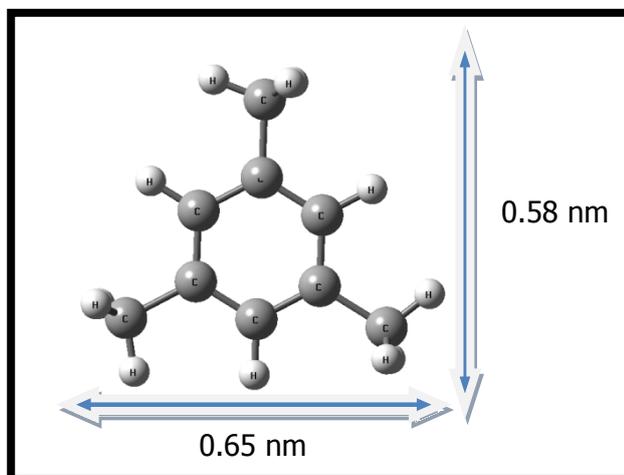


Fig. 2.2. Modelo estructural de la molécula de mesitileno y sus dimensiones.

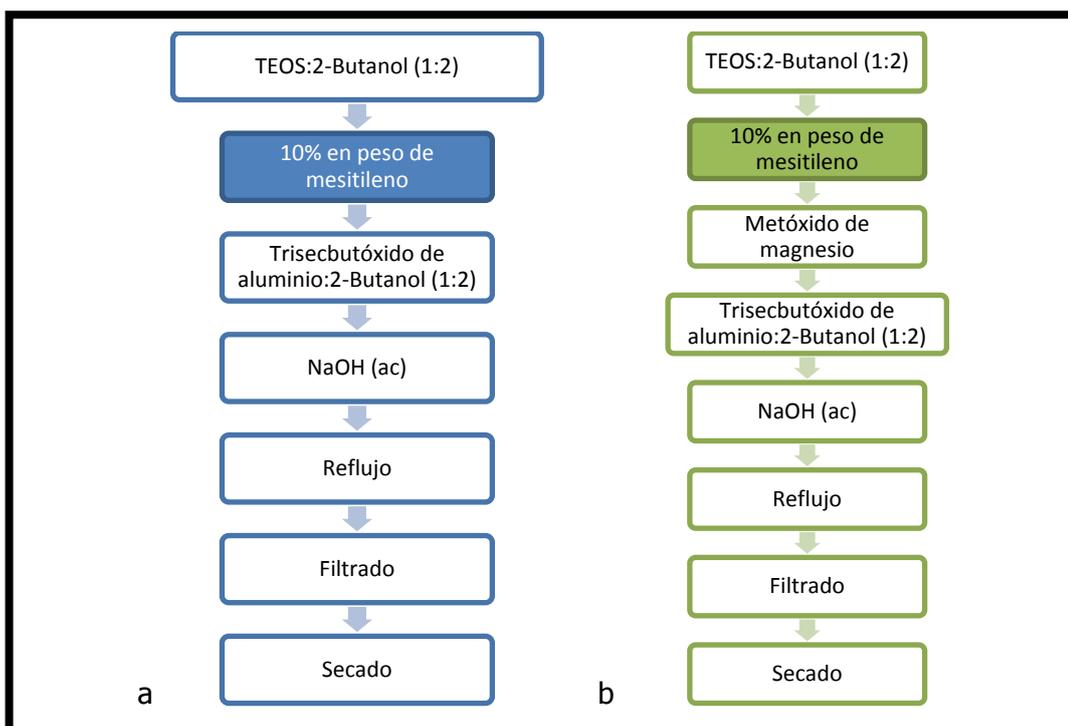


Diagrama 2. Incorporación de 10% en mol de mesitileno las síntesis del: a) xerogel MA (MAME), b) xerogel MX y MY (MXME y MYME).

2.6.1. Síntesis de MX con diferentes porcentajes en masa de mesitileno

Usando la ruta de síntesis de MX, se prepararon diferentes materiales con 10%, 30%, 60% y 80% en masa de mesitileno. Los geles obtenidos se secaron por 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente se calcinaron en una mufla a 500 y 700 °C durante 24 horas en atmósfera de aire.

2.7. Capacidades máximas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron en vasos de precipitados de 20 mL, se agregaron 0.05 g de adsorbente y 10 mL de una solución con colorante disuelto en 2-butanol a diferentes concentraciones iniciales (2.5×10^{-5} – 2.6×10^{-4} M). Las suspensiones se agitaron durante 8 horas a temperatura ambiente y en la oscuridad para evitar la fotodegradación de los colorantes. El contenido de los vasos se separó por centrifugación a 2000 rpm durante 98 min en una centrífuga J-600 sol-bat con la finalidad de recolectar las muestras libres del sólido. Las cantidades de colorante adsorbido por los diferentes adsorbentes, q_t , se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_s}$$

donde C_0 y C_t son las concentraciones molares iniciales y a un tiempo t de colorante en la solución, respectivamente y m_s es la concentración del adsorbente utilizado en 2-butanol en gL^{-1} .

3. Técnicas de análisis

Todas las muestras se trataron térmicamente a diferentes temperaturas en atmósferas estáticas de aire, se pulverizaron en un mortero de ágata y se conservaron en un desecador para su análisis.

3.1. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo de los *xerogeles* se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer FT-IR Spectrum GX usando el aditamento ATR universal de diamante con elemento enfocante de selenuro de zinc marca Smtih Detection. Las mediciones se hicieron promediando 16 ciclos de barridos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Se utilizaron alrededor de 0.001 g muestra que se forzaron bajo una presión de 3 kbars para producir el mayor contacto óptico posible con el diamante, para ello se usó un embolo suministrado por el aparato. Se analizaron los materiales tratados térmicamente a las siguientes temperaturas: 250, 500, 700 y 1000 °C. Los espectros se compararon cualitativamente con los espectros reportados en la literatura.

3.2. Fisisorción de nitrógeno

Determinación del área específica

Una de las características texturales de gran importancia en la caracterización de un adsorbente factible para la eliminación de contaminantes en efluentes es el área ocupada por el adsorbato. Ésta propiedad se calculó utilizando al nitrógeno como adsorbato a baja temperatura (77.4 K) y se usó un área de 1.62 nm para la molécula, comúnmente utilizada para esta técnica. En promedio se usaron 0.09 g de muestra que primeramente se sometió a un proceso de desgasificación a 300 °C durante 12 h y posteriormente se realizó el llenado de los poros con N_2 a diferentes presiones. Las muestras se analizaron en el equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System para obtener las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción se clasificaron de acuerdo a los seis tipos propuestos por la IUPAC [28, 29], ver Fig. 3.1.

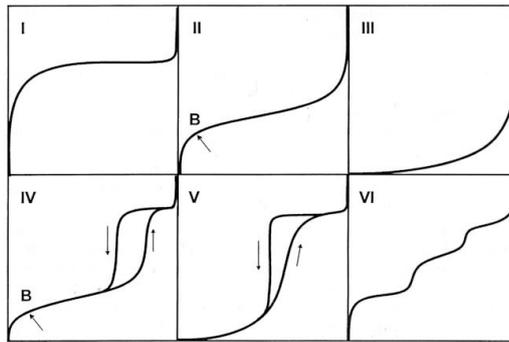


Fig. 3.1. Clasificación de las isothermas de adsorción.

Las isothermas tipo I (también llamada isoterma de Langmuir) es la que se encuentra en sólidos microporosos (zeolitas, carbones activados, etc.). Los microporos se llenan completamente con el gas en una forma parecida a la del líquido a bajas presiones relativas. Una vez llenos estos poros, la cantidad adsorbida no aumenta al aumentar la presión. El tipo II suele corresponder a la adsorción física de gases en sólidos no porosos. Las isothermas tipos III y V presentan muy baja interacción entre la superficie del sólido y el gas que se adsorbe. En el tipo III los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato y en el tipo V existe una interacción potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros un poco mayores que los microporos, siendo sus análisis bastante complejo. La isoterma tipo IV es de gran interés por corresponder a sólidos mesoporosos. En la región de baja presión relativa la isoterma tipo IV presenta la misma forma que el tipo II, pero a presiones superiores experimenta un aumento en la cantidad de gas adsorbido, el cual cesa a presiones cercanas a la de saturación. Cuando se realiza el proceso de desorción, la isoterma sigue un camino diferente al camino de la adsorción, de tal forma que la cantidad adsorbida es siempre mayor a lo largo de la isoterma de desorción para una presión relativa dada, formando así un ciclo de histéresis. La razón de este comportamiento es que la evaporación del líquido condensado en mesoporos no tiene lugar tan fácilmente como su condensación por capilaridad. En las isothermas tipo VI o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas. La forma del escalón depende de la temperatura y del sistema.

Las áreas específicas se calcularon a partir de las isothermas de adsorción con el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Distribución de diámetro de poro

Se refiere al porcentaje que representan los poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. La distribución se obtuvo de la curva de volumen penetrado en función de

la presión. Se evaluó usando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) por medio de la desorción física de nitrógeno.

3.3. Difracción de rayos X (XRD)

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 patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS D500 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.506 \text{ \AA}$) y un haz monocromático. Los compuestos se identificaron de forma convencional usando archivos JCPDS.

3.4. Difracción de rayos X a alta temperatura

El estudio de difracción de rayos X a alta temperatura se realizó usando un equipo D8 Advance de Bruker con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.506 \text{ \AA}$) equipado con una cámara de alta temperatura Anton-Paar HK16 y se usaron porta muestras de Pt-Ra. El análisis se llevó a cabo a alto vacío. La muestra analizada fue la MX y el intervalo de temperatura correspondió de temperatura ambiente a 1000 °C.

Los difractogramas no se suavizaron para no perder información, debido a que existe una pérdida de información al realizarse la termodifracción de manera *in situ*, teniendo poca definición de la posición de los átomos por la agitación térmica. Por esta razón la señal de ruido no fue lo suficientemente baja como se pudiera esperar.

3.5. Función de distribución radial (RDF)

Las funciones de distribución radial se obtuvieron de patrones de difracción de rayos X con una radiación generada por un tubo anódico de $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.71 \text{ \AA}$) que sólo a partir de esta radiación se pueden alcanzar los requerimientos para obtener los valores deseados de los parámetros angulares. La intensidad se midió por medio de un barrido a un intervalo angular de $\Delta 2\theta^\circ = 0.1$ hasta $2\theta = 120^\circ$. Los datos de estos difractogramas se procesaron por el programa RADIAL [67].

3.6. Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS)

Los experimentos de SAXS se realizaron usando una cámara Kratky acoplada a un tubo anódico de cobre cuya radiación $\text{K}\alpha$ fue seleccionada empleando un filtro de níquel. El haz colimado del rayo-X fue lineal y correspondió a un haz "infinitamente alto". Los datos de

SAXS se obtuvieron de un contador lineal, se procesaron con el programa ITP donde el parámetro angular, $h/\text{Å}^{-1}$, definido como $h = (4\pi\text{sen}\theta)/\lambda$, donde θ y λ es el parámetro angular y la longitud de onda del rayo X, respectivamente. El tiempo de medición fue de 9 minutos con el fin de obtener resultados estadísticamente aceptables.

La forma producida por las heterogeneidades responsables de la dispersión de rayos X a ángulos pequeños se estimó a partir del gráfico de Kratky; i.e. $h^2I(h)$ vs h . De ésta curva se evaluó si estas heterogeneidades presentan una forma fibrilar, esférica o laminar. Si la curva obtenida es una parábola, las heterogeneidades muy probablemente sean de conformación esférica, mientras que, si se obtiene una recta, la forma es fibrilar. Por último, si es media parábola, se trata de láminas. A su vez es posible calcular la función de distribución longitudinal, graficando $\text{Log } I(h)$ en función de $\text{Log } h$ que proporciona la dimensión fractal.

3.7. Resonancia Magnética Nuclear

3.7.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al con la Técnica de Giro en Ángulo Mágico (^{29}Si y ^{27}Al MAS NMR)

Se detectaron las esferas de coordinación del Al y Si, así como las diferencias al adicionar colorantes orgánicos. Para esto, se utilizó un equipo Bruker ASX 300. Los espectros de ^{27}Al MAS NMR se obtuvieron a una frecuencia de resonancia de 78.15 MHz con un intervalo espectral de 12 kHz. Los espectros de ^{29}Si MAS NMR se obtuvieron a 59.59 MHz con un intervalo espectral de 3.5 kHz. Mediante esta técnica, se observa la coordinación de los átomos de oxígeno alrededor del Al y Si que conforman la estructura de los sólidos amorfos. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente. Se emplearon como referencia externa las soluciones de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y tetrametilsilano (TMS) para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si , respectivamente. Las señales se asignaron de acuerdo a la información reportada en la literatura. Además, se adquirió la deconvolución de los espectros de ^{27}Al MAS RMN por curvas gaussianas empleando el programa computacional OriginPro 8 SR0[©]. Los espectros se compararon cualitativamente con los espectros reportados en la literatura.

3.7.2 Resonancia Magnética Nuclear bidimensional de ^{27}Al con la Técnica de Giro en Ángulo Mágico, usando Coherencias Cuánticas Múltiples (^{27}Al 3MQMAS NMR)

Se analizó el sólido amorfo MX puro y matrices MX adicionadas con alizarina, seleccionados por haber sido sometidos a una mayor temperatura de secado, siendo los materiales con menor cantidad de residuos orgánicos. Los espectros de ^{27}Al 3MQMAS

NMR se obtuvieron utilizando un equipo Bruker ASX 300 a 7.5 kHz, empleando el sistema de espines homonucleares del Al con una coherencia multicuántica de 3Q (para el espín $I=5/2$) y una secuencia de dos pulsos [68]. Se utilizó como referencia una solución 1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Los espectros se interpretaron realizando la comparación del sólido puro con las muestras adicionales *in situ* y mecánicamente. Los espectros se compararon cualitativamente con los espectros reportados en la literatura.

3.8. Espectroscopia UV-Visible de sólidos (reflectancia difusa)

Se utilizó un equipo Perkin Elmer Lambda 40 y el dispositivo de reflectancia difusa Labsphere RSA-PE-20. Se obtuvieron los espectros de absorbencia en el intervalo de 200 a 800 nm con Spectralon® (politetrafluoroetileno) como blanco de reflectancia. Se emplearon aproximadamente 0.1 g de muestra que se colocó uniformemente en un porta muestras cilíndrico para polvos de cuarzo hasta producir una capa opaca por medio de presión. Los espectros se interpretaron comparando los espectros de los colorantes disueltos en BaSO_4 y los del *xerogel* puro con las muestras adicionadas *in situ* y mecánicamente.

3.9. Espectroscopia UV-visible (líquidos)

Para cuantificar la fracción de colorante retenido en las muestras adicionadas *in situ*, se tomó inicialmente una alícuota de la solución 1% en mol de colorante disuelto en 2-butanol antes de que se agregara a la mezcla de reacción (ver el procedimiento de adición *in situ*). Al término de la síntesis, se recolectó el líquido filtrado para su comparación con la solución inicial. Para ello se midió la fracción de colorante retenido, F de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Donde C_0 es la concentración molar de colorante inicial y C es la concentración molar de la solución obtenida al filtrar el sólido posterior al proceso de síntesis. También se calculó la fracción de colorante retenido al realizar varios ciclos de lavado por extracción Soxhlet. Finalmente se obtuvo la fracción total de colorante retenido en la matriz. Estas cantidades se calcularon por la interpolación en curvas de calibración, partiendo de la Ley de Beer-Lambert que relaciona la absorbencia con la concentración de una muestra. Las mediciones se realizaron en un equipo de UV-Vis lambda 40 en el intervalo de 200-800 nm.

3.10. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA y DTA)

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA empleando una rampa de calentamiento de 25 a los 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min. Se pesaron aproximadamente 3.0 mg de muestra sobre una cama de alúmina- α en celdas de platino. Se utilizó atmósfera de aire con un flujo de 50 mL/min. Las señales de DTA se asignaron de acuerdo a los procesos endotérmicos y exotérmicos, ya sean físicos o químicos tal como se muestran en las Tabla 3.1 y 3.2. Las pérdidas de peso se calcularon con la ayuda de los puntos de inflexión de las primeras derivas.

Tabla 3.1. Caracterización de fenómenos físicos en DTA.

Fenómeno físico	Proceso	
	Exotérmico	Endotérmico
Transición cristalina	×	×
Fusión	--	×
Vaporización	--	×
Sublimación	--	×
Adsorción	×	--
Desorción	--	×
Absorción	--	×

Tabla 3.2. Caracterización de fenómenos químicos en DTA.

Fenómeno químico	Proceso	
	Exotérmico	Endotérmico
Quimisorción	×	--
Desolvatación	--	×
Deshidratación	--	×
Descomposición	×	--
Degradación oxidativa	×	--
Oxidación en atmósfera gaseosa	×	--
Oxidación en atmósfera reductiva	--	×
Reacciones redox	×	×
Reacción en estado sólido	×	×

3.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los estudios micrográficos comparativos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Stereoscan a una distancia de trabajo de 0 mm, es decir, que el lente objetivo permaneció dentro del portamuestra y se aplicó un voltaje acelerador de 20 kV. Los materiales se dispersaron en butanol aplicando ultrasonido por 5 minutos y se recubrieron con una película delgada de oro para apreciar con más detalle la morfología de las muestras y prevenir problemas de carga. Se comparó la muestra MX pura con mesitileno contra una con mesitileno más azul de metileno con el propósito de analizar los cambios en la morfología de la matriz por efecto del colorante.

4. Resultados

4.1. Caracterización por espectroscopia infrarroja (FT-IR)

De acuerdo con las reglas de selección de las señales de FT-IR, estas proveen información a escala molecular sobre las vibraciones de los enlaces que conforman la red estructural de los *xerogeles* sintetizados. En la Fig. 4.1 aparecen los espectros IR en porcentaje de transmitancia ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a los materiales MA, MY y MX previamente secos a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. Las bandas centradas en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ corresponden fundamentalmente a vibraciones de alargamientos de diferentes grupos hidroxilo y están compuestas por una superposición de vibraciones SiO-H (*e. g.* alargamientos de grupos silanoles terminales y de puentes de hidrógeno) [69]. En el espectro de MX ($r= 3.7$) es evidente vibraciones de alargamiento C-H (2924 y 2850 cm^{-1}) asociadas con grupos etóxidos, butóxidos y metóxidos sin hidrolizar [69,70] y que no se observan en MA ($r= 30.7$). Mientras que la saturación de la señal en la muestra MY ($r= 11.7$), impide que se definan dichas bandas. Adicionalmente a las vibraciones correspondientes a los alargamientos OH, las bandas entre $1614-1644\text{ cm}^{-1}$ se asignan a la vibración de deformación de moléculas de agua adsorbidas observándose nuevamente que el material MX y posiblemente el MY sean los más higroscópicos [71]. Las bandas correspondientes a la flexión (simétrica y asimétrica) del C-H aparecen en $1454-1404\text{ cm}^{-1}$ [72]. Entre $1182-1112\text{ cm}^{-1}$ se observan hombros característicos de la vibración C-H en los alcóxidos [71]. Las bandas más intensas aparecen de $1033-992\text{ cm}^{-1}$ y se asignan tanto al alargamiento asimétrico de oxígenos puente que se encuentran en un plano paralelo a enlaces M-M, donde $M=\text{Si, Mg, Al}$ [72-75], así como a los alargamientos asimétricos MO- [74]. La señal entre $720-630\text{ cm}^{-1}$ se asigna al alargamiento Al-O [76]. Las bandas a 450 cm^{-1} se asignan a un modo de flexión M-O-M.

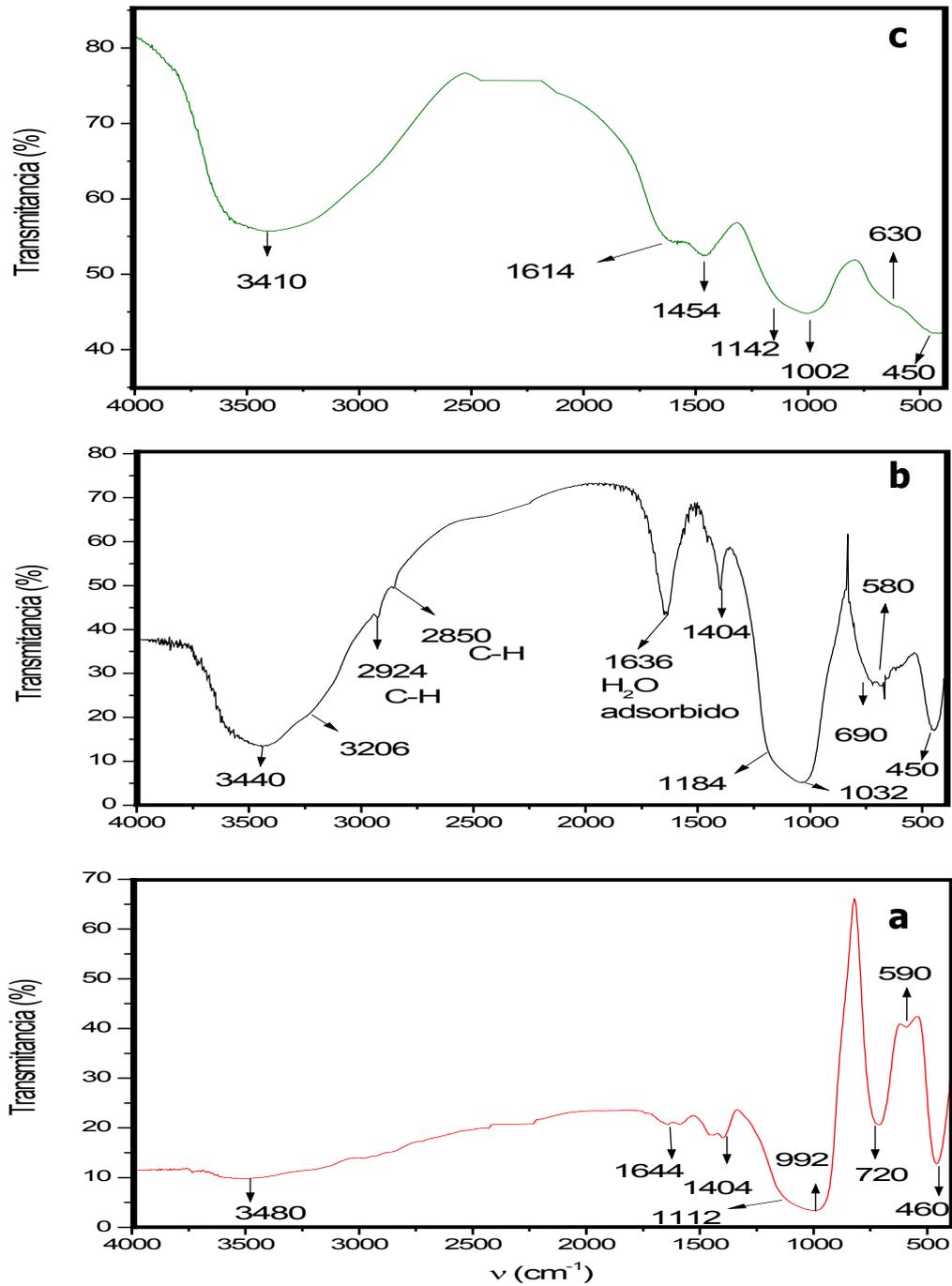


Fig. 4.1. Caracterización por FT-IR de xerogeles secos a 250 °C: a) MA, b) MX y c) MY.

Tabla 4. 1. Asignación de las bandas de los espectros de FT-IR de los materiales calcinados a 250 °C.

Asignación	v (cm ⁻¹)		
	MA	MX	MY
Alargamientos, HO-H, SiO-H y puentes de hidrogeno [69]	3480	3440	3410
Alargamiento C-H [69,70]	-----	2924 y 2850	-----
alargamientos OH [71]	1644	1636	1614
flexión (simétrica y asimétrica) del C-H [72]	1404	1404	1454
vibración C-H en los alcóxidos [69,71]	1112	1184	1142
Alargamiento asimétrico M-O-M [72-75] y alargamiento asimétrico en MO- [69]	992	1032	1002
Alargamiento Al-O [76]	720	690	630
Flexión M-O-M, donde M= Si, Al o Mg [76]	460	450	450

Los espectros de FT-IR de las muestras incorporadas con colorantes no se muestran debido a que no se pudieron asignar bandas de los cromóforos en la matriz, debido a las bandas intensas que presentan los *xerogeles*, así como la saturación de las señales [77,45].

4.1.1. Efecto de la temperatura en MX

En la Fig. 4.2 se presentan los espectros de FT-IR de la evolución de la red del óxido mixto X (MX) calcinado a 500 y 1000 °C. Las bandas se asignan como se muestra en la Tabla 4.2.

A 500 °C se presenta la eliminación de las bandas provocadas por los grupos alcoxi sin hidrolizar y al comparar las Fig. 4.2b y Fig. 4.2a, es notable la deshidroxilación con una disminución significativa en la intensidad relativa de las bandas a 3400 y 1643 cm⁻¹. A 1000 °C (Fig. 4.2b) se observa la eliminación de grupos OH, permaneciendo únicamente las bandas a 1016, 703 y 435 cm⁻¹ asignadas al óxido mixto.

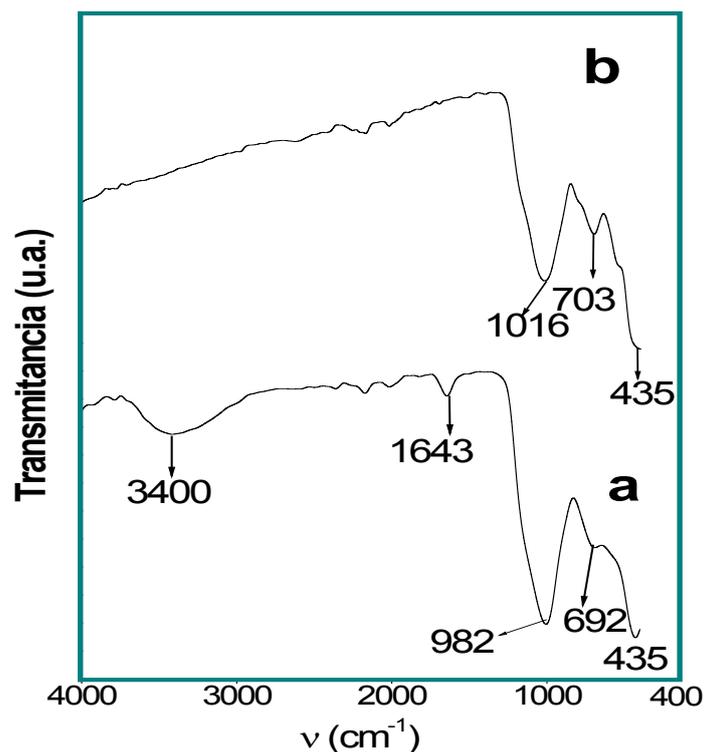


Fig. 4.2. Espectros FT-IR de la muestra MX calcinada: a) 500 °C y b) 1000 °C

Tabla 4.2. Asignación de las bandas de los espectros de FT-IR para la muestra MX calcinado a distintas temperaturas.

Asignación	ν (cm ⁻¹)	
	MX	
	500 °C	1000 °C
Alargamiento MO-H	3400	-----
-OH	1643	-----
Alargamiento asimétrico M-O-M	982	1016
Alargamiento Al-O	692	703
Flexión M-O-M	435	435

Donde M puede ser Si, Al o Mg

4.2. Estudios por espectroscopía UV-Visible

4.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa (estudios preliminares)

Se incorporó *in situ*, empleando las rutas de síntesis MA, MY y MX y 1% en mol de colorante alizarina, posteriormente las muestras se secaron a 250 °C durante 24 h (muestras MAAL, MXAL y MYAL). De las tres matrices impregnadas, únicamente la MXAL presentó una coloración rojiza debido a la presencia de la alizarina. En las dos matrices

restantes, gran parte del colorante se desprendió de los sólidos durante las etapas de filtrado y lavado de los materiales. En la Fig. 4.3a se gráfica el espectro de reflectancia difusa de MAAL que presenta una banda a 511 nm y dos bandas a 331 y 240 nm correspondientes a una pequeña cantidad de alizarina en la matriz, imperceptible para el ojo humano. MXAL presentó un espectro con dos bandas a 498 y 261 nm y un hombro a 311 nm (ver Fig. 4.3b) asignadas a la alizarina retenida en la matriz. En el espectro de la muestra MYAL no se observó ninguna señal característica de la alizarina en la región visible del espectro, tal como se esperaba debido a la ausencia de coloración; ver Fig. 4.3c. Este mismo procedimiento se aplicó con los colorantes verde de malaquita y ácido carmínico, obteniendo resultados similares.

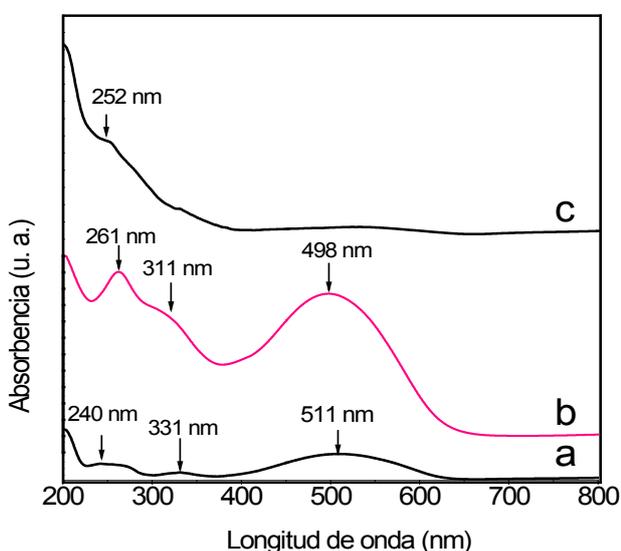


Fig. 4.3. Espectros de reflectancia difusa de muestras *in situ* con alizarina y secadas a 250 °C durante 24 h: a) MA, b) MX y c) MY.

De esta forma, únicamente se seleccionó la ruta de síntesis MX para el estudio de la encapsulación de colorantes orgánicos.

4.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

Se realizó el análisis por reflectancia difusa de diferentes pigmentos obtenidos al incorporar en el material MX 1% en mol (3.9×10^{-6} moles) de alizarina (AL), ácido carmínico (AC), azul de metileno (AM), verde de malaquita (VM) y azul índigo (AI), comparándose las vías de incorporación *in situ* y mecánica, junto con los espectros UV-Visible de los colorantes disueltos en 2-butanol, así como los espectros de reflectancia difusa de los colorantes mezclados en BaSO₄.

En todos los casos, antes de adicionar el colorante, los espectros de reflectancia difusa de MX no presentaron ninguna banda de absorción en la región visible.

Incorporación de alizarina (AL)

El espectro de absorción de la solución de alizarina usada en la incorporación *in situ* de MX, 1% en mol (3.9×10^{-6} moles) disuelto en 2-butanol, se muestra en la Fig. 4.4. Presenta un máximo de absorción a 435 nm, existiendo como monómero. Al obtener el espectro del colorante alizarina por reflectancia difusa (Fig. 4.5d), la longitud de onda máxima se ve desplazada a 449 nm, teniendo aglomerados moleculares de AL [45].

Debido a una similitud en las interacciones que presentan las moléculas de colorante al entorno generado por el óxido mixto ocasionado por los grupos Si-OH que actúan como los de un solvente polar (2-butanol), es razonable emplear los espectros de los colorante disueltos en el alcohol como referencia en la comparación de los espectros de los pigmentos híbridos obtenidos [78].

En el modelo de orbitales moleculares, existen tres tipos de electrones de valencia que dan lugar a transiciones electrónicas en moléculas orgánicas, están involucrados en la formación de enlaces sencillos (σ) y enlaces dobles (π), además de los electrones no enlazantes (n) asociados con los enlaces heteroátomos. Los electrones desapareados no participan en el enlace y ocupan estos orbitales [79].

Cuando los átomos que constituyen a una molécula, en un determinado momento, se localizan a la distancia característica de equilibrio, los orbitales atómicos se combinan linealmente generando orbitales moleculares; el aumento en la atracción electrostática disminuye la energía del sistema. Aquellos orbitales moleculares en donde se concentra una gran densidad electrónica entre los núcleos se les denominan orbitales enlazantes. Aquellos orbitales con una menor densidad electrónica localizada entre los núcleos se les denominan orbitales antienlazantes designados por un asterisco.

Las moléculas con enlaces saturados, sufren únicamente transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, requiriendo una energía de excitación muy grande con la absorción en la región del ultravioleta lejano. Los electrones no enlazantes requieren menos energía para que se lleve a cabo la excitación molecular y así las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ requieren una menor energía y generalmente ocurren en la región visible del espectro electromagnético. Las energías de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ toman valores intermedios que los otros dos tipos y ocurren en la región del ultravioleta cercano y visible. [80]

En la asociación molecular de los colorantes orgánicos, los desplazamientos batocrómicos son referidos a agregados tipo J, llamados de este modo después de que E. E. Jelly los describiera por primera vez en 1936 y que son causados por la estimulación electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que los desplazamientos hipsocrómicos son asociados a los agregados tipo H proveniente de la palabra "hipsocrómico" y son generados por la estimulación $n \rightarrow \pi^*$. En ambos casos, dependiendo del desplazamiento espectral, se tienen diferentes patrones de agregación de las moléculas de colorante, que se ven modificados de acuerdo al medio en el que están dispersas [81].

La muestra impregnada con alizarina *in situ*, secada a 250 °C durante 24 h (MXAL) presenta una banda a 498 nm (ver Fig. 4.5b), en comparación con el espectro de AL en 2-butanol se tiene un desplazamiento batocrómico de $\Delta\lambda = 63$ nm como resultado del confinamiento de agregados moleculares dentro de los poros de la matriz inorgánica. Cuando se realiza la mezcla mecánica (Fig. 4.5c), se obtiene un pigmento color rojizo (MXALm), con un desplazamiento batocrómico menor, de $\Delta\lambda = 52$ nm, atribuido a la interacción de las moléculas de alizarina con la superficie de la matriz.

El número de interacciones de electrones π que se dan entre las moléculas de alizarina (como una consecuencia de la concentración local del colorante dentro de los poros o en la superficie del óxido), al igual que las interacciones electrostáticas entre las formas aniónicas de AL y los cationes Na^+ , sugieren que las moléculas cromóforas están acomodadas en un arreglo de aglomerados tipo J [82,78].

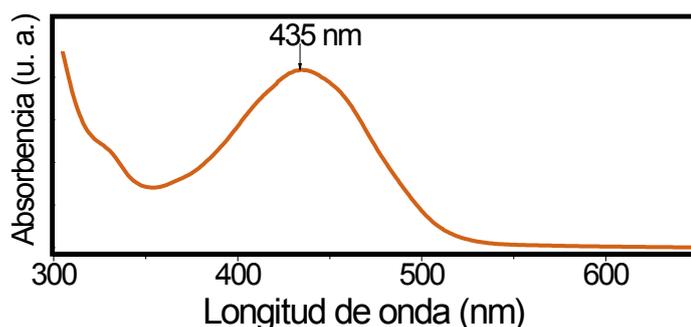


Fig. 4.4. Espectro UV-Vis de alizarina 1% molar (3.9×10^6 moles) en 2-butanol.

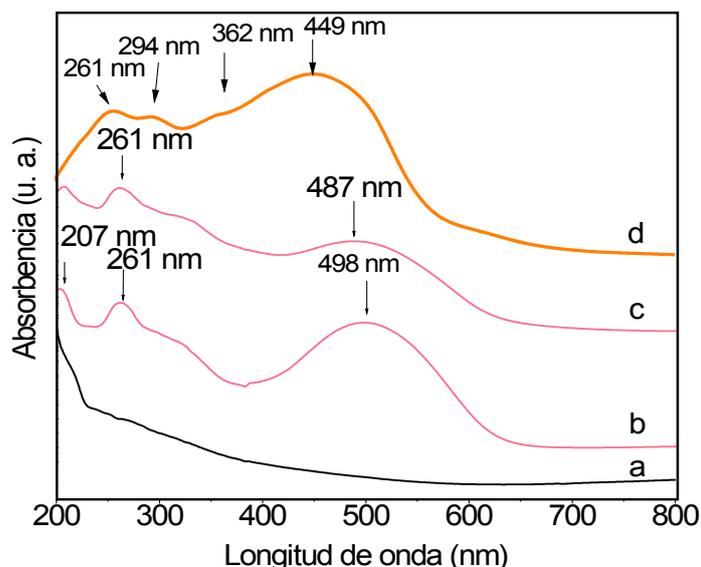


Fig. 4.5. Espectros de reflectancia difusa de muestras secadas a 250 °C durante 24 h, así como del colorante mezclado en BaSO₄: a) MX, b) MX impregnado con alizarina *in situ*, c) MX impregnado con alizarina mecánicamente, d) Alizarina.

Incorporación de ácido carmínico (AC)

El espectro de absorción de la solución de AC 1% molar (3.9×10^{-6} moles) disuelto en 2-butanol se muestra en la Fig. 4.6. Se presenta un máximo de absorción a 498 nm, de la especie monomérica, así como dos hombros a 469 y 532 nm. Al obtener el espectro de AC por reflectancia difusa, se observa un máximo a 538 nm (Fig. 4.7d).

Las muestras impregnadas se secaron a 120 °C durante 24 h con la intención de evitar el oscurecimiento del AC. Al incorporar *in situ*, se obtuvo un pigmento color rosa. Su espectro se observa en la Fig. 4.7b donde aparece una banda pequeña y ancha centrada a 573 nm, mientras que al comparar el espectro anterior con la muestra impregnada mecánicamente que presentó una tonalidad violácea producida por un oscurecimiento del AC. El espectro aparece en la Fig. 4.7c con bandas más intensas atribuidas a la adsorción del colorante en la superficie de la matriz.

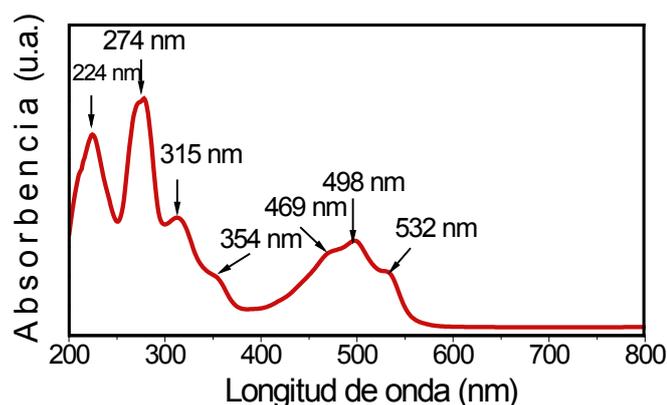


Fig. 4.6 Espectro UV-Visible del ácido carmínico 1% molar (3.9×10^{-6} moles) disuelto en 2-butanol.

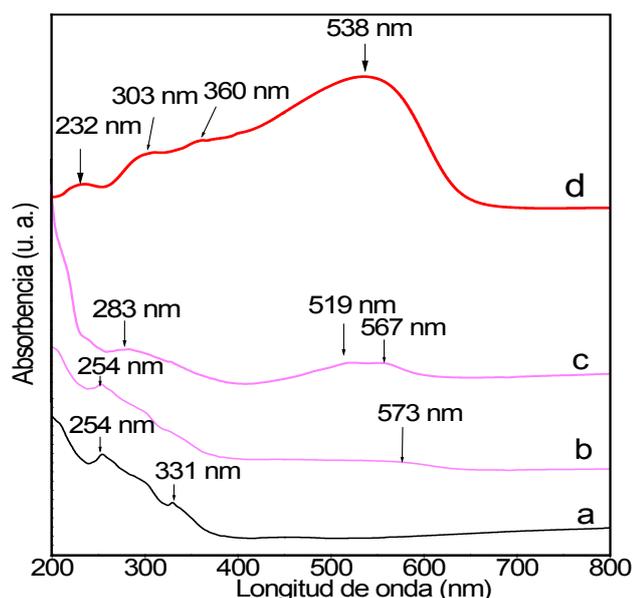


Fig. 4.7. Espectros de reflectancia difusa de muestras secadas a 120 °C, así como del colorante mezclado en $BaSO_4$: a) MX, b) MX con ácido carmínico *in situ*, c) MX impregnado con ácido carmínico mecánicamente, d) ácido carmínico.

Incorporación de azul de metileno (AM)

El espectro de absorción de la solución de AM 1% molar (3.9×10^{-6} moles) en 2-butanol se muestra en la Fig. 4.8, presentando un máximo de absorción a 655 nm (AM^+) y un hombro a 606 nm, predominando la existencia de monómeros [82]. Al obtener el espectro de AM por reflectancia difusa (Fig. 4.9d), la longitud de onda máxima es de 650 nm (especies monoméricas), con un hombro a 604 nm y una banda a 760 nm asignada a la existencia de la especie protonada (AMH^{2+}) [83].

En la Fig. 4.9, se muestran los espectros correspondientes a la muestra MX con el azul de metileno. Aquí la temperatura de secado fue de 170 °C durante 24 h. La adición *in situ*

(MXAM) originó un pigmento azul cuyo espectro se muestra en la Fig. 4.9b, donde se observan dos señales en la región visible: una banda intensa a 656 y un hombro a 603 nm, atribuidas al encapsulamiento de dímeros y monómeros de AM dentro de los poros de MX. El ensanchamiento de la banda es resultado de la interacción de los grupos Si-OH y el Al_2O_3^- en el óxido mixto con los cationes del colorante atrapados [45]. El pigmento obtenido por la vía mecánica también presentó una coloración azul (MXAMm), su espectro presenta una sola banda ancha en la región visible a 608 nm que se puede asignar con lo convenido en los resultados anteriores como una dimerización de las moléculas del colorante en la superficie de la matriz; ver Fig. 4.9c.

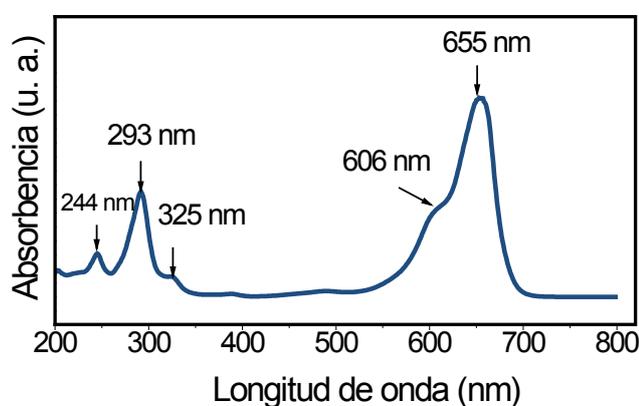


Fig. 4.8 Espectro UV-Visible del azul de metileno 1% molar (3.9×10^6 moles) disuelto en 2-butanol.

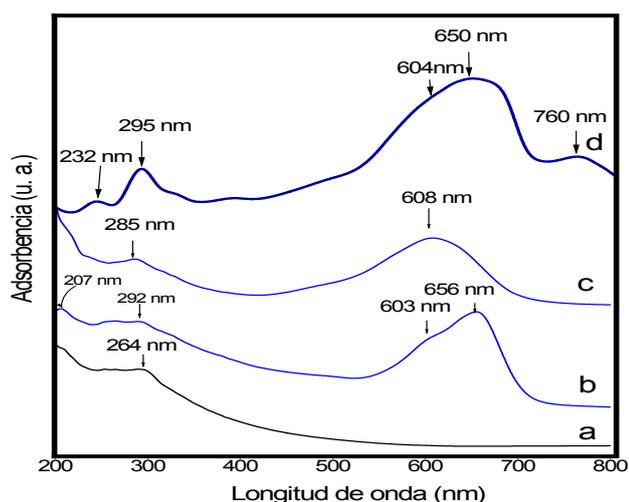


Fig. 4.9. Espectros reflectancia difusa de las muestras secadas a 170 °C durante 24 h, así como del colorante mezclado en BaSO_4 : a) MX, b) MX con azul de metileno *in situ*, c) MX impregnado con azul de metileno mecánicamente, d) azul de metileno.

Incorporación de verde de malaquita (VM)

El espectro de absorción de la solución de VM 1% molar (3.9×10^{-6} moles) en 2-butanol se muestra en la Fig. 4.10. Presenta un máximo a 622 nm y un hombro a 579 nm, predominando la existencia de especies monoméricas (VM^+). Con respecto a los resultados obtenidos del AM podemos deducir del espectro de reflectancia difusa del VM (Fig. 4.11d) que la longitud de onda máxima a 613 nm (desplazamiento hipsocrómico de $\Delta\lambda = 9$ nm), es atribuido a la formación de agregados tipo H. También se observa la aparición de otro hombro a 739 nm asignado a la especie protonada (VMH^+).

Las muestras impregnadas con verde de malaquita, también se secaron a 170 °C bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Los pigmentos presentaron una tonalidad verdosa. Al incorporar *in situ* (muestra MXVM), se obtiene una banda intensa a 612 nm (desplazamiento hipsocrómico $\Delta\lambda = 10$ nm) producida por la encapsulación de aglomerados tipo H de VM dentro de los poros de MX, mientras que el ensanchamiento de la banda se atribuye a la interacción de los dímeros cargados positivamente (VM^+)₂ y las especies cargadas negativamente en MX; ver Fig. 4.11b. La muestra impregnada mecánicamente (MXVMm), presenta una banda y débil a 615 nm con un pequeño desplazamiento hipsocrómico de 7 nm (Fig. 4.11c), asignado a los aglomerados tipo H de (VM^+)₂ adsorbidas en la superficie de la matriz.

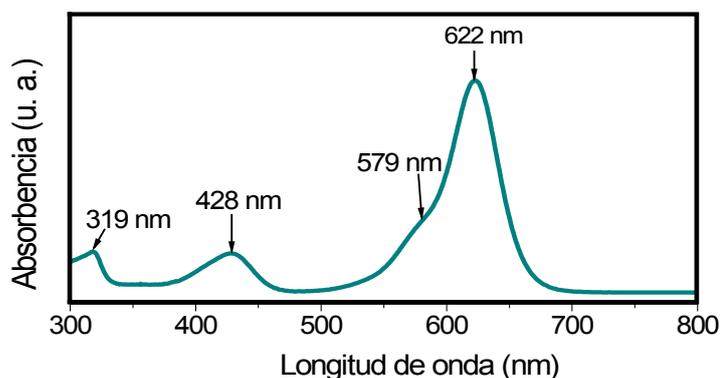


Fig. 4.10. Espectro UV-Visible del verde de malaquita 1% molar (3.9×10^{-6} moles) disuelto en 2-butanol.

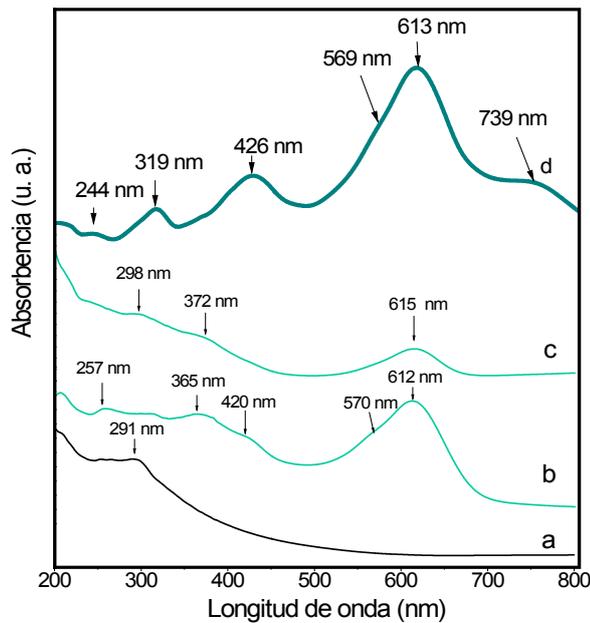


Fig. 4.11. Espectros de reflectancia difusa de muestras secadas a 170 °C durante 24 h, así como del colorante mezclado en BaSO₄: a) MX, b) MX con verde de malaquita *in situ*, c) MX impregnado con verde de malaquita mecánicamente c) verde de malaquita.

Incorporación de azul índigo (AI)

El espectro de absorción de la dispersión de AI 1% molar (3.9×10^{-6} moles) en 2-butanol se muestra en la Fig. 4.12, presenta un máximo de absorción a 708 nm y un hombro a 557 nm. Al obtener el espectro de AI por reflectancia difusa (Fig. 4.13d), la longitud de onda máxima es de 659 nm junto con un hombro a 550 nm.

Las muestras con azul índigo, se secaron a 170 °C, 24 h. La incorporación *in situ* (muestra MXAI) no presentó coloración y ni banda en el intervalo visible del espectro correspondiente al AI; ver Fig. 4.13b. La muestra mecánica (MXAI_m), presenta una banda intensa a 658 nm (Fig. 4.13c), asignada a la adsorción superficial del AI en MX. En este caso el colorante no presenta desplazamiento ni ensanchamiento en la banda a 569 nm mostrando la menor interacción con respecto a los colorantes estudiados, motivo por el cual no se obtuvo un material colorido por vía *in situ*.

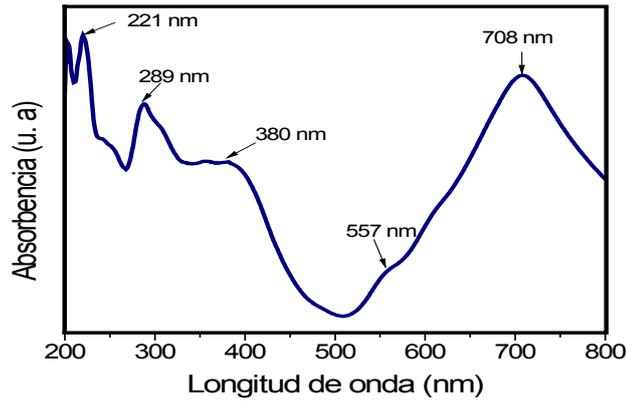


Fig. 4.12. Espectro UV-Visible del azul índigo 1% en mol disperso en 2-butanol.

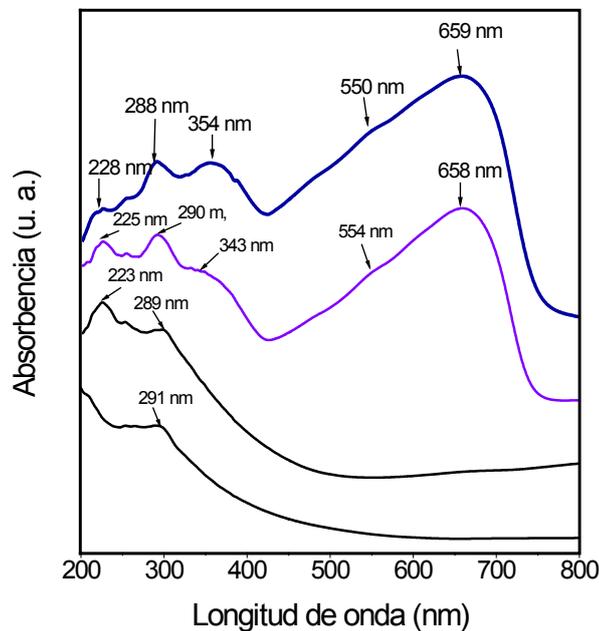


Fig. 4.13. Espectros de reflectancia difusa de las muestras secadas a 170 °C durante 24 h, así como del colorante mezclado en BaSO₄: a) MX, b) MX con azul índigo *in situ*, c) MX impregnado con azul índigo mecánicamente c) azul índigo.

4.2.4. Retención del color en la matriz MX

En la Fig. 4.14 se grafican los resultados por etapas de la retención de los colorantes en los materiales MX adicionados *in situ*. Para ello se midió la fracción de colorante retenido, F_r , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F_r = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

Donde C_i es la concentración molar de colorante inicial y C_f es la concentración molar final. El primer grupo de barras corresponde a la fracción de colorante retenido en MX

después de haber concluido el proceso de síntesis; el segundo grupo de barras representa la fracción de colorante retenido después de la extracción Soxhlet y la fracción total de colorante retenido en la matriz se define como el producto de la fracción retenida después de la síntesis y la fracción de la extracción Soxhlet [44, 84].

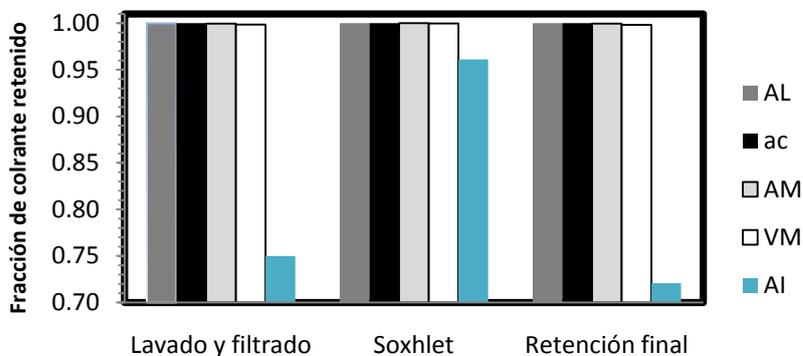


Fig. 4.14. Fracciones de alizarina (AL), ácido carmínico (AC), azul de metileno (AM), verde de malaquita (VM) y azul índigo (AI) retenidas en MX después de la síntesis, extracción Soxhlet y fracción final de colorante retenido.

Dentro de los cinco colorantes utilizados, se encontró que la fracción de colorante retenido varió de 0.72 a 1.0 (ver Fig. 4.14). Para la adición *in situ*, se utilizó 1% en mol de colorante (4.0×10^{-4} M), cantidad que se retuvo en su totalidad cuando se utilizaron colorantes catiónicos y aniónicos. Además, no se determinó la presencia de colorante después del proceso de lixiviación con 2-butanol (Fig. 4.14). Estos resultados se pueden explicar debido a la afinidad de la polaridad de los grupos polares de las moléculas de colorantes con los grupos hidroxilos que se forman durante las reacciones de hidrólisis de los alcóxidos. Mientras que al emplear un colorante tipo disperso como el azul índigo, poco soluble, este no se retiene, permaneciendo la fracción de 0.75 de colorante agregado inicialmente (4.0×10^{-4} M) al término de la incorporación *in situ*. También se calculó una fracción final de colorante lixiviado que incluye la cantidad de colorante retenido después de la incorporación *in situ* y los ciclos de lavado, permaneciendo sólo la fracción de 0.72. La disminución de colorante en MX ocasiona que el sólido presente la coloración marfil que se encontró en la matriz pura.

4.3. Fisisorción de N₂

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las áreas superficiales y distribución de tamaño de poro de sólidos que se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La finalidad de este estudio es determinar cómo influyen la temperatura y la remoción de residuos orgánicos en las propiedades superficiales de los sólidos amorfos,

así como de la modulación de la porosidad al emplear un agente expansor de la porosidad. En la Tabla 4.3 se resumen los resultados de las propiedades texturales de diferentes adsorbatos.

Se realizó el análisis de fisorción de nitrógeno que condujo al cálculo del área específica BET y diámetro promedio de poro BJH de los materiales. En la Fig. 4.15 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los *xerogeles* MA y MX secos a 250 °C durante 24 h, no obstante, cabe señalar que por el tratamiento de desgasificación, las muestras se calcinaron a 300°C para su análisis, esperando un aumento en el área superficial por la eliminación de materia orgánica. Entonces la comparación para estas dos muestras se realizará a los 300 °C.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las muestras MX y MA tratadas térmicamente a a 300 ° presentaron isotermas tipo III, que están relacionadas a interacciones débiles entre la superficie del sólido y el N₂. El fenómeno de desorción corresponde a ciclos de histéresis tipo H3, característico de poros laminares [29]. Las áreas superficiales BET calculadas para MA y MX, fueron de 39.4 y 170.6 m²/g, respectivamente. El cálculo de la distribución del tamaño de poro se hizo con el programa Autosorb for Windows Version 1.20 y los gráficos se muestran en la Fig. 4.16, con distribuciones anchas. MA presenta mayoritariamente mesoporos con tamaños entre 1.6-6.0 nm, mientras que MX presenta mesoporos de 1.6-8.5 nm. Estos resultados corroboran que un área superficial grande propicia una mayor adsorción de los colorantes [44], siendo MX el que ha dado mejores resultados. Sin embargo ambos materiales presentan diámetros promedios de poro suficientemente grandes para la adsorción de las moléculas de los colorantes dentro de ellos.

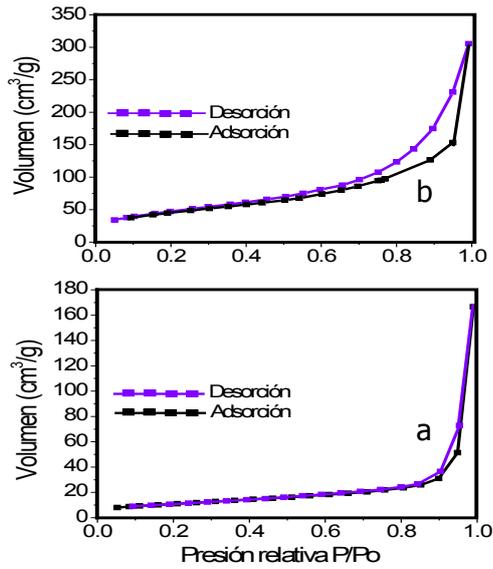


Fig. 4.15. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77.40 K para las muestras calcinadas a 250 °C durante 24 h: a) MA y b) MX.

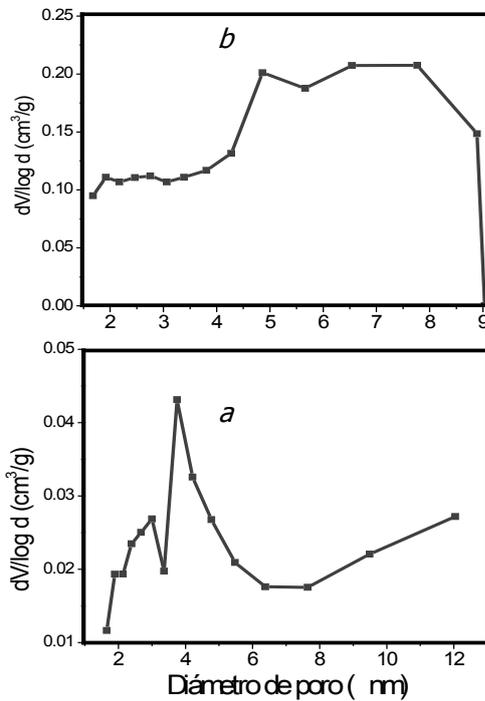


Figura 4.16. Gráficos de distribución del tamaño de poro BJH (desorción): a) MA y b) MX.

De acuerdo con los análisis térmicos y de FT-IR en donde se encontró que a partir de 500 °C se tiene un material libre de residuos orgánicos y una preservación de los grupos

hidroxilos que son condiciones favorables para la adsorción de los colorantes estudiados. En la Fig. 4.17 se muestran las isotermas correspondientes a la evolución térmica del material MX calcinado a 500, 700 y 1000 °C. La isoterma a 500 °C cambia a una tipo IV con un ciclo de histéresis H2, propia de poros con cuello de botella y condensación capilar. [28]. El volumen de N₂ adsorbido es mayor que en la isoterma de la muestra tratada a 250 °C (posteriormente desgasificada a 300 °C), calculándose un área específica BET de 197 m²/g. Esto ocurre por la eliminación de residuos orgánicos dentro de los poros. Se modifica la distribución del diámetro promedio de poro que ahora presenta una distribución monomodal más estrecha, centrada en 8.0 nm (ver Fig. 4.18a). Al calcar a 700 °C se observa una disminución en el volumen de N₂ adsorbido, atribuido a reacciones de condensación, por ejemplo:



Que ocurren tanto dentro como en la superficie de la matriz, provocando que la red estructural llega sea más densa [84, 85], consiguiendo un área específica de 137 m²/g. Se eliminan los poros de mayor tamaño, preservándose los poros pequeños. Entonces, nuevamente se tiene una distribución monomodal estrecha pero centrada a 3.8 nm (ver Fig. 4.18b). Entonces, podría esperarse que no tampoco se favorezca la adsorción de colorantes orgánicos. Cuando la muestra MX se calcar a 1000 °C, se provoca la destrucción de la red porosa, sin que tenga caso el cálculo de la distribución del tamaño de poro, teniendo un área BET de 1.2 m²/g (ver Fig. 4.17c).

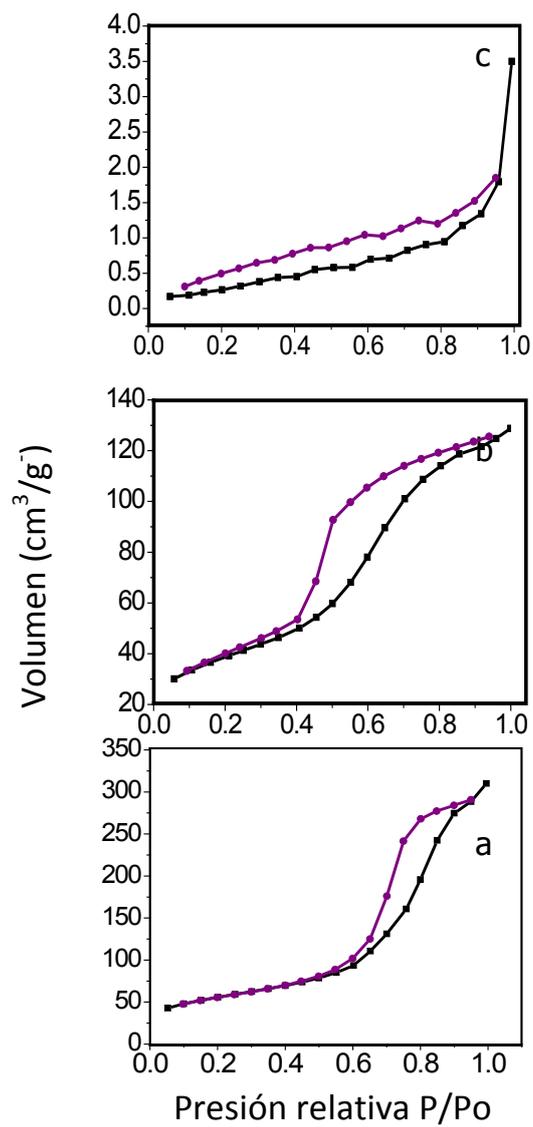


Fig. 4.17. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 del óxido mixto MX, calcinado durante 24 h:
 a) 500 °C, b) 700 °C y c) 1000 °C)

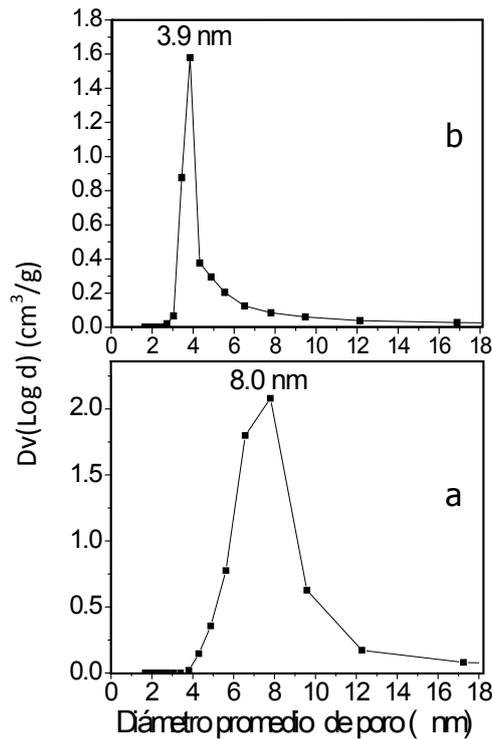


Fig. 4.18. Distribución del tamaño de poro BJH (desorción) de MX calcinado durante 24 h: a) 500 °C y b) 700 °C. Para la muestra calcinada a 1000 °C no se pudo calcular su distribución por la completa densificación del óxido.

Los resultados de fisisorción de N_2 de las muestras sintetizadas con 60 y 80% en masa de mesitileno usado para expandir el diámetro promedio de poro se muestran en la Fig. 4.19 y en la Tabla 4.3. Las muestras MX con 60% en masa de mesitileno, para la eliminación térmica de la molécula expansora, los compuestos se calcinaron a 500 y 700 °C y presentaron isothermas tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos y condensación capilar a presiones relativas altas. Aunque no hubo un aumento del tamaño del poro, si se incrementó el área superficial al compararse con las áreas obtenidas en las muestras MX calcinadas a las mismas temperaturas. Cuando se comparan las áreas superficiales entre estas muestras, se observa que disminuye área superficial a 700 °C por la densificación de la red estructural, sin que disminuya el diámetro promedio de poro [1]. Cuando se incrementa la cantidad de mesitileno a un 80% en masa, se vuelven a obtener isothermas tipo III como en el caso del *xerogel* MX a 250 °C, asignadas a interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato. En la desorción del gas, la evaporación se da en una trayectoria diferente teniendo ciclos de histéresis tipo H3, asociados comúnmente a la adsorción de multicapas del adsorbato sobre agregados de partículas laminares. Al aumentar a un 80% la masa de mesitileno, se observa un incremento en los diámetros promedios de poro, además de obtener distribuciones anchas del tamaño de poro, por la

posible formación de micelas de mesitileno de distintos tamaños atrapadas alrededor del polímero inorgánico. El mayor ensanchamiento del poro se da cuando se agrega 80% de mesitileno y se calcina a 700 °C (Fig. 4.20d), siendo el material que presentaría una mejor capacidad de adsorción de colorantes orgánicos.

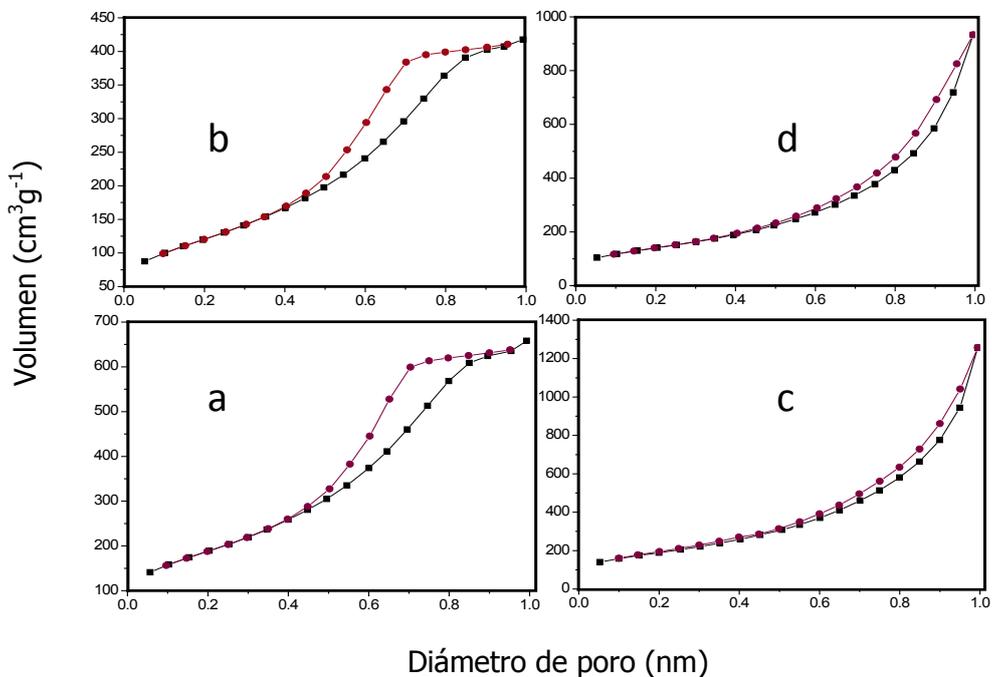


Fig. 4.19. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77.4 K del óxido mixto MX modificado con 60% en masa de mesitileno: a) calcinado a 500 °C y b) calcinado a 700 °C. Modificado con 80% en masa de mesitileno: c) calcinado a 500 °C y d) calcinado a 700 °C.

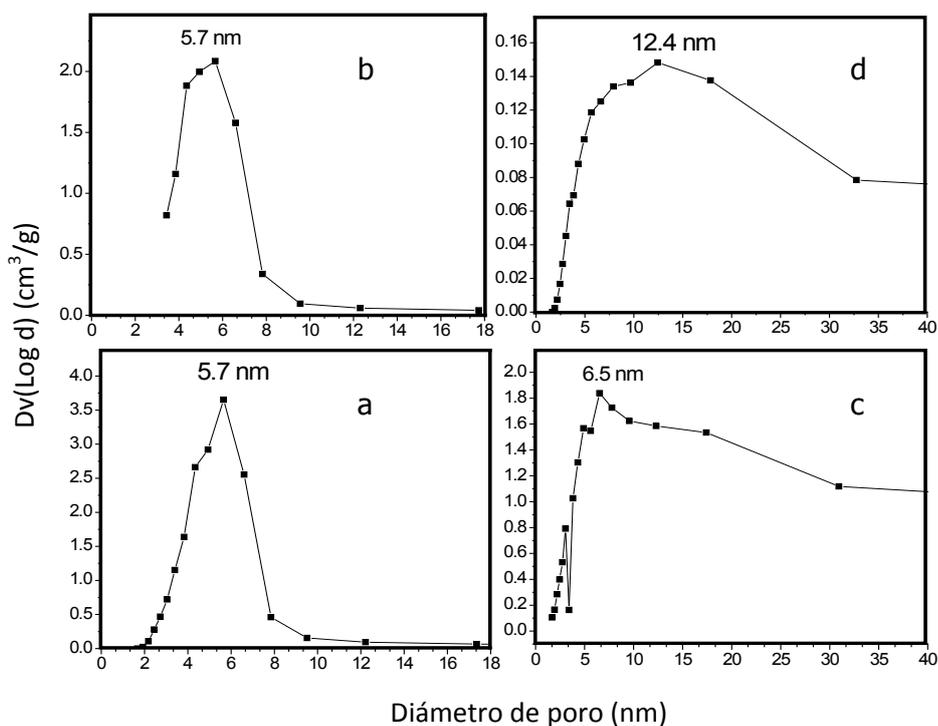


Fig. 4.20. Gráficos de la distribución de tamaño de poro BJH del material MX modificado con 60% en masa de mesitileno: a) calcinado a 500 °C y b) calcinado a 700 °C; modificado con 80% en masa: c) calcinado a 500 °C y d) calcinado a 700 °C.

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	% en masa de mesitileno	Área específica BET (m ² /g)	C	Diámetro de poro promedio (nm)
MA	250	0	39.4	90.5	3.8
MX	250	0	170.6	89.0	6.3
MX	500	0	197.0	182.0	8.0
MX	700	0	137.0	218.0	3.9
MX	1000	0	1.2	16.8	----
XME	500	60	684.4	88.3	5.7
XME	700	60	444.7	69.1	5.7
XME	500	80	688.5	87.6	6.5
XME	700	80	508.3	89.4	12.4
Caolín	700	0	20.0	90.0	----

Tabla 4.3. Propiedades texturales de varios materiales utilizados en la encapsulación y adsorción de colorantes orgánicos.

4.4. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

De la Fig. 4.21 a la 4.25 se muestran los análisis térmicos TGA-DTA con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 50 mL/min. Para los materiales amorfos puros y adicionados con alizarina, verde de malaquita, ácido carmínico, azul de metileno y azul índigo se observa una pérdida de peso considerable para el tratamiento térmico de 25 a 500 °C, después se nota una mínima pérdida de peso. También se analizaron los colorantes puros hasta su total degradación para ser comparados con su incorporación en los *xerogeles*. A continuación se describe el proceso de evolución termoquímica del sólido amorfo puro MX seco previamente a 120 °C (ver Fig. 4.21a), para después señalar los efectos de la adición de los colorantes.

El proceso de la pérdida de peso se atribuye, en primer lugar, a la evaporación de solvente y agua libre contenida en los precursores que coincide con la señal endotérmica del DTA en 80 °C [45,83]. El proceso de pérdida de peso continúa por la combustión de los componentes orgánicos que conforman a los precursores: solvente remanente por oclusión y radicales orgánicos de los alcóxidos utilizados en la síntesis sol-gel. La combustión de los componentes orgánicos coincide con la señal de DTA exotérmica en 278 °C [45, 86, 87]. A partir de los 445 °C sólo continúa la eliminación de grupos –OH, acompañada de pérdida de peso detectada por el TGA. El proceso de pérdida de peso concluye a 600 °C donde se dejan de detectar señales (ver Tabla 4.4).

En los siguientes termogramas se compara la adición *in situ* y mecánica, así como los termogramas de la matriz y los colorantes puros.

4.4.2. Incorporación del ácido carmínico (AC)

Al adicionar AC *in situ* (Fig. 4.21b), de manera similar a la evolución termoquímica de MX puro, se observa la pérdida de peso debida a la evaporación de agua y solventes libres. La señal endotérmica ahora se observa más ancha y centrada a 100 °C. Continúa la pérdida de peso por la combustión de compuestos orgánicos asociada con la respectiva señal exotérmica del DTA a 225 °C. Esta señal exotérmica se observa más ancha y desplazada 53 °C por la combustión del ácido carmínico en comparación a la matriz pura. La adición de 1% en mol de AC modifica apreciablemente esta señal. En efecto, de acuerdo a la literatura, la degradación térmica inicia a 135 °C que corresponde a la segunda etapa de pérdida de peso del AC puro (ver Fig. 4.21d). Al comparar el sólido puro (MX) y el adicionado con AC mecánicamente (MXACm), se puede apreciar una señal ancha y centrada a 290 °C atribuida a la combustión de compuestos orgánicos y al AC impregnado en MX. A temperaturas altas, en la muestra MXAC se observan dos señales en 712 y 856 °C, mientras que en MXACm estas señales se detectan a 713 y 876 °C, este conjunto de bandas no se observan los termogramas de MX y del colorante puro. Por lo que se asocia al rompimiento de enlaces covalentes producidos por la reacción del AC durante la síntesis de MX así como en estado sólido.

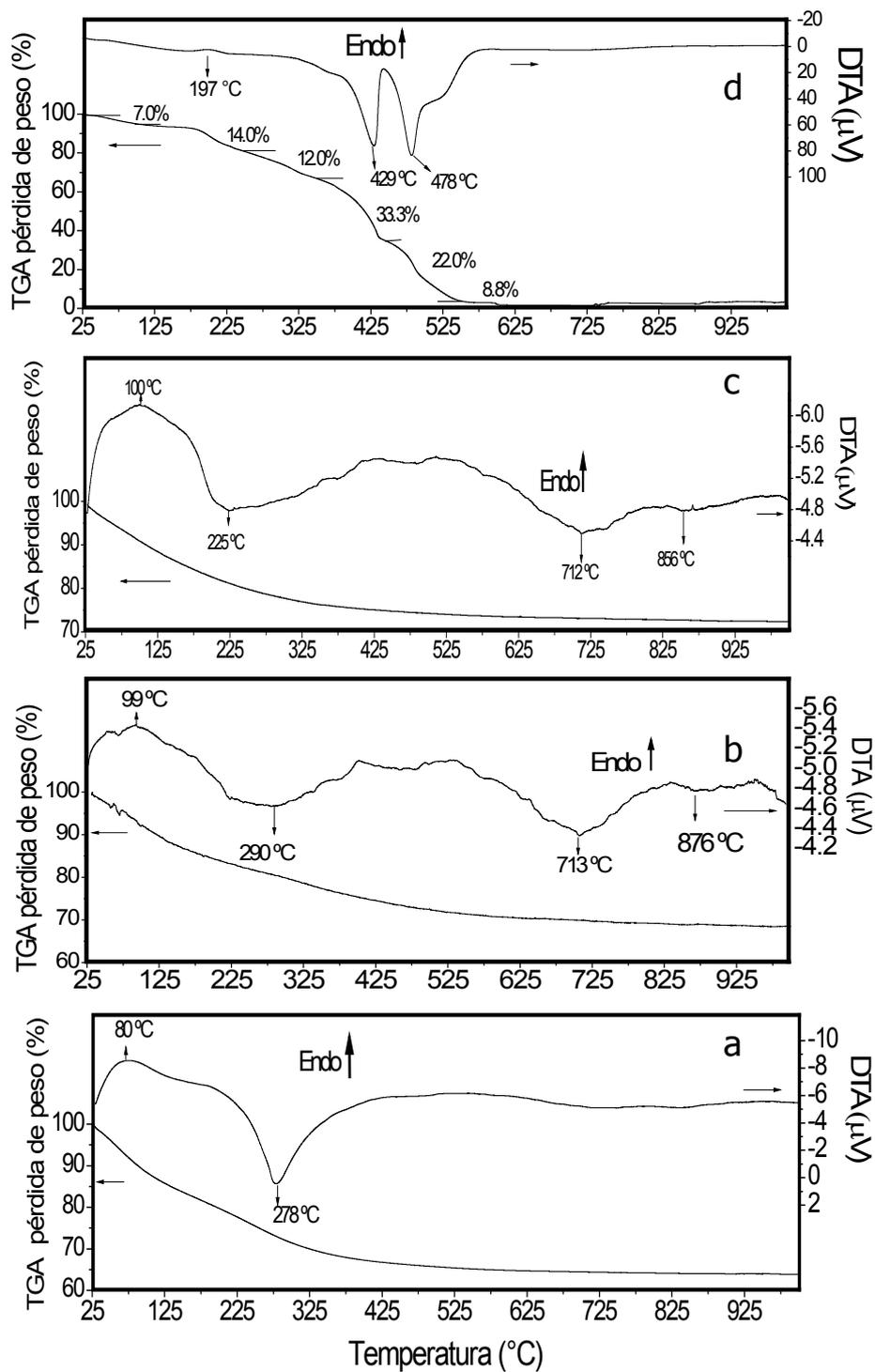


Fig. 4.21. Gráficos de TGA/DTA de las matrices adicionadas con 1% en mol de AC, previamente secadas a 120 °C: a) MX, b) MX con ácido carmínico in situ, c) MX con ácido carmínico vía mecánica, d) ácido carmínico.

Tabla 4.4. Resultados de TGA/DTA de MX seco a 120 °C previamente y AC puros, así como de las matrices adicionadas con AC.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)	Temperatura de pico (°C)
Muestras previamente secadas a 120 °C			
MX	17.3	25-166	80, Endo
	16.6	166-445	278, Exo
	2.5	445-1000	
MXAC	21.7	25-305	100, Endo
	5.0	305-1000	225, Exo; 712, Exo; 856, Exo
MXACm	17.0	25-227	99, Endo
	15.0	227-1000	290, Exo; 713, Exo; 876, Exo
Ácido Carmínico (AC)	7.0	25-155	
	14.0	155-264	197, Endo
	12.0	264-349	
	33.3	349-448	429, Exo
	22.0	448-510	478, Exo
	8.8	510-1000	

4.4.3. Incorporación del azul de metileno (AM)

En este caso, dado que el AM presenta una temperatura de degradación mayor que el ácido carmínico. La matriz pura como las muestras adicionadas con AM se secaron previamente a 170 °C. Es así, que existe una diferencia en los termogramas de la matriz pura con respecto a los determinados cuando se usa el ácido carmínico. En la muestra MX seca a 170 °C (Fig. 4.22a) se observa la etapa de pérdida de peso por la evaporación de agua y solventes libres que corresponde a la señal endotérmica a 58 °C. Continúa la pérdida de peso con la combustión de compuestos orgánicos, junto con una señal exotérmica a 276 °C. A los 406 °C se presenta la pérdida de peso por el proceso de deshidroxilación hasta los 600 °C, donde ya no ocurre ningún cambio. En la Fig. 4.22b, la muestra adicionada con AM *in situ* (MXAM) presenta una señal exotérmica menos definida que la muestra MX pura a 278 °C producto de la combustión de los residuos orgánicos y el colorante atrapado dentro de los poros de MX. En la muestra impregnada mecánicamente (MXAMm) se observa un pico exotérmico ancho, poco definido, centrado a 269 °C debido a la degradación de los compuestos orgánicos y del AM en la superficie de MX; ver Fig. 4.22c.

4.4.4. Incorporación de verde de malaquita (VM)

Del mismo modo que al emplear el azul de metileno, la matriz pura y las muestras con VM se secaron previamente a 170 °C. En el gráfico de DTA que aparece en la Fig. 4.23b correspondiente a la muestra *in situ* (MXVM), se ve una señal exotérmica ancha y poco definida a 307 °C atribuida a la combustión del VM y compuestos orgánicos atrapados dentro de los poros. Al comparar la muestra con VM incorporado de forma mecánica (MXVMm) se presenta la señal exotérmica desplazada a 269 °C asociada a la combustión del colorante principalmente en la superficie de la matriz (Fig. 4.23c).

4.4.5. Incorporación del azul índigo (AI)

En el termograma de la muestra *in situ* con azul índigo (MXAI); ver Fig. 4.24b, se observa un pico exotérmico a 339 °C atribuido a la combustión de las trazas del AI y residuos orgánicos. A 453 °C se muestra un pico exotérmico atribuido a la segunda etapa de degradación del AI, correlacionado con el pico a 444 °C en la curva de DTA del AI puro (Fig. 4.24d). Para la muestra MXAI_m (Fig. 4.24c), se presenta un pico ancho exotérmico centrado a 241 °C asociado al traslape de las señales de la combustión de residuos orgánicos y moléculas del colorante adsorbido en MX, además se puede notar la etapa de

pérdida de peso en la curva de TGA de 316-406 °C debido a la descomposición del AI. A 453 °C se reproduce la señal exotérmica anteriormente reportada en MXAI.

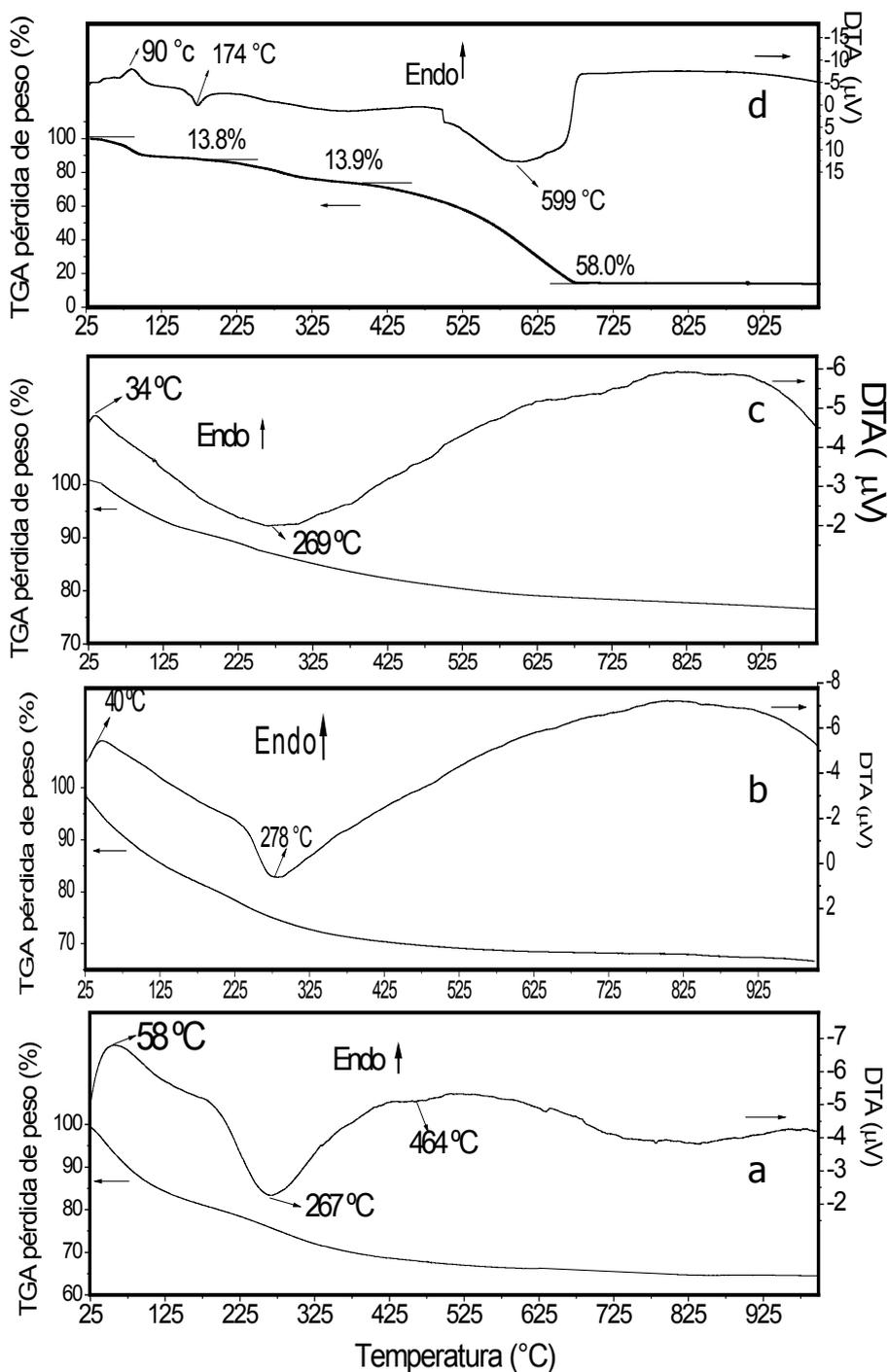


Fig. 4.22. Gráficos de TGA/DTA de las matrices adicionadas con 1% en mol de azul de metileno, previamente secadas a 170 °C: a) MX, b) MX con azul de metileno in situ, c) MX con azul de metileno vía mecánica, d) azul de metileno.

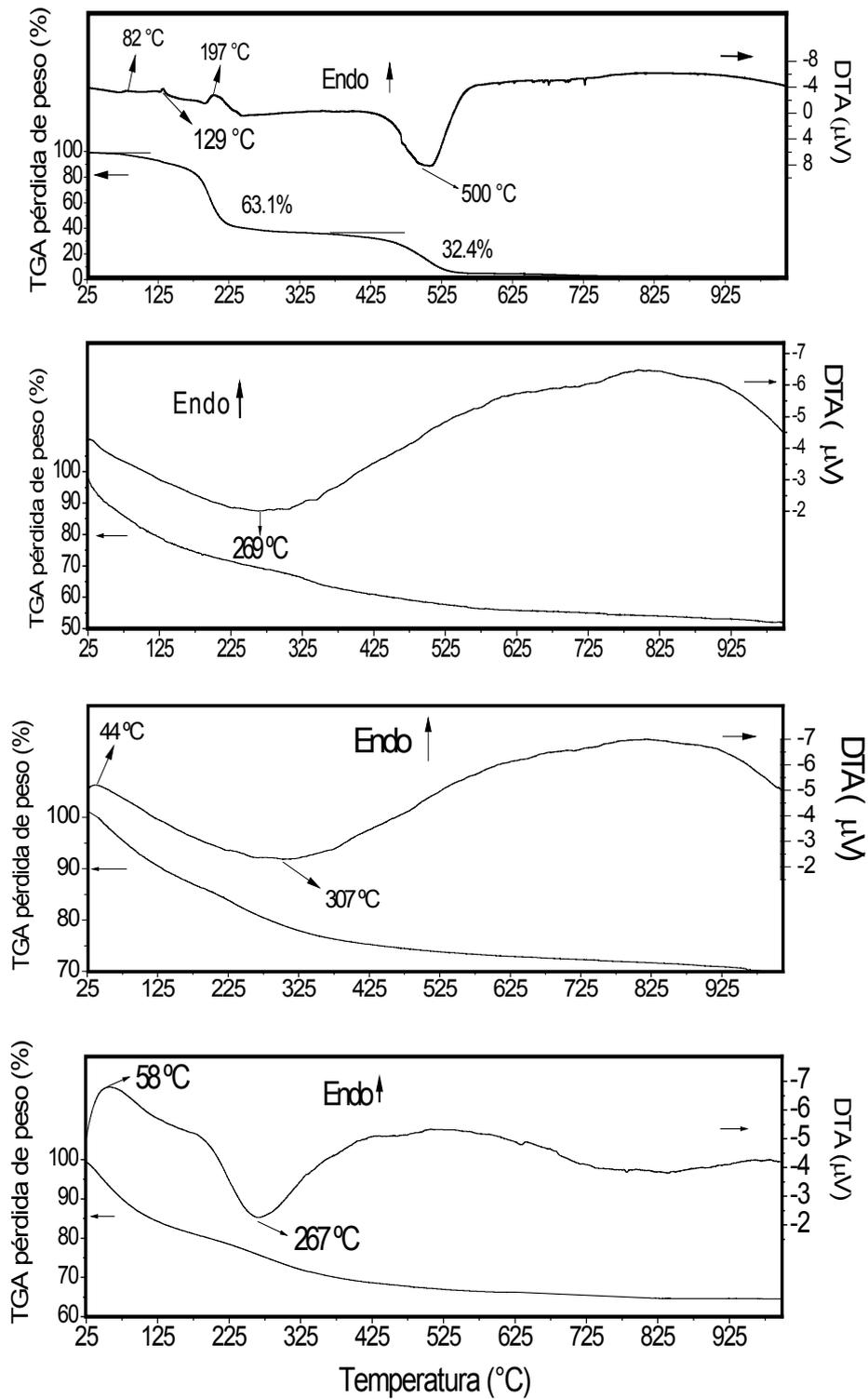


Fig. 4.23. Gráficos de TGA/DTA de las matrices adicionadas con 1% en mol de verde de malaquita (VM), previamente secadas a 170 °C: a) MX, b) MX con verde de malaquita in situ, c) MX con verde de malaquita vía mecánica, d) verde de malaquita.

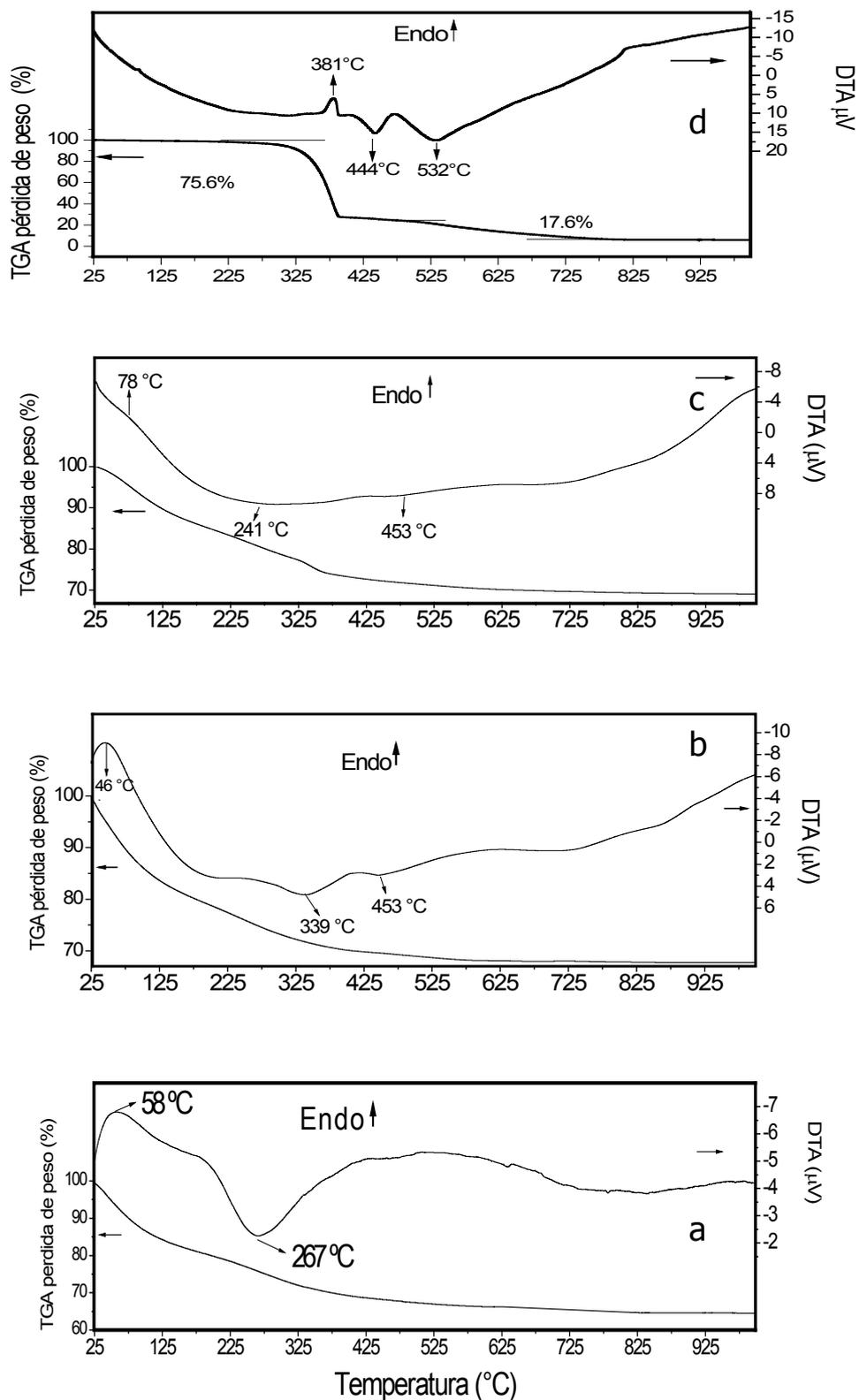


Fig. 4.24. Gráficos de TGA/DTA de las matrices adicionadas con 1% en mol de azul índigo (AI), previamente secadas a 170 $^{\circ}\text{C}$: a) MX, b) MX con azul índigo in situ, c) MX con azul índigo vía mecánica, d) azul índigo.

Tabla 4.5. Resultados de TGA/DTA de MX, verde de malaquita (VM), azul de metileno (AM) y azul índigo (AI) puros, así como de las matrices adicionadas con VM y AM.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)	Temperatura de pico (°C)
muestras previamente secadas a 170°C			
MX	19.4	25-188	58, Endo
	14.4	188-406	267, Exo; 464, Exo
	5.0	406-1000	
MXAM	18.6	25-182	40, Endo
	8.3	182-317	278, Exo
	6.3	317-1000	
MXAMm	8.1	25-150	34, Endo
	4.2	150-251	269, Exo
	8.6	251-625	
	2.5	625-1000	
AM	13.8	25-133	90, Endo; 174, Exo
	13.9	133-379	
	58.0	379-689	599, Exo
MXVM	13.6	25-185	44, Endo
	13.8	185-666	307, Exo
	2.4	666-1000	
MXVMs	26.8	25-241	269, Exo
	15.0	241-666	
	3.4	666-1000	
VM	63.1	25-419	129, Endo; 197, Endo
	32.4	419-765	500, Exo
MXAI	20.0	25-179	46, Endo
	9.6	179-391	339, Exo 453, Exo
MXAI m	16	25-202	78, Endo
	6	202-316	241, Exo
	5	316-406	453, Exo
AI	75.6	238-453	381, Endo; 444, Exo
	17.6	453-826	532, Exo

4.4.6. Incorporación de alizarina

En el caso de las muestras adicionadas con alizarina *in situ* (MXAL), el pico exotérmico a 229 °C de la curva de DTA (Fig. 4.25b), indica la etapa de combustión de remanentes orgánicos de MX y de las moléculas de alizarina (AL), sin embargo no se observa su proceso de fusión (pico endotérmico de la curva de DTA de AL; Fig. 4.25d. En cambio, en la curva de TGA de MXA se aprecia la etapa de descomposición debida a la combustión de AL en el intervalo de 234-443 °C (ver Tabla 4.6). En la muestra impregnada mecánica (Fig. 4.25c), el pico exotérmico ancho, se ve desplazado a 274 °C, inducido por las moléculas de AL en la superficie de MX.

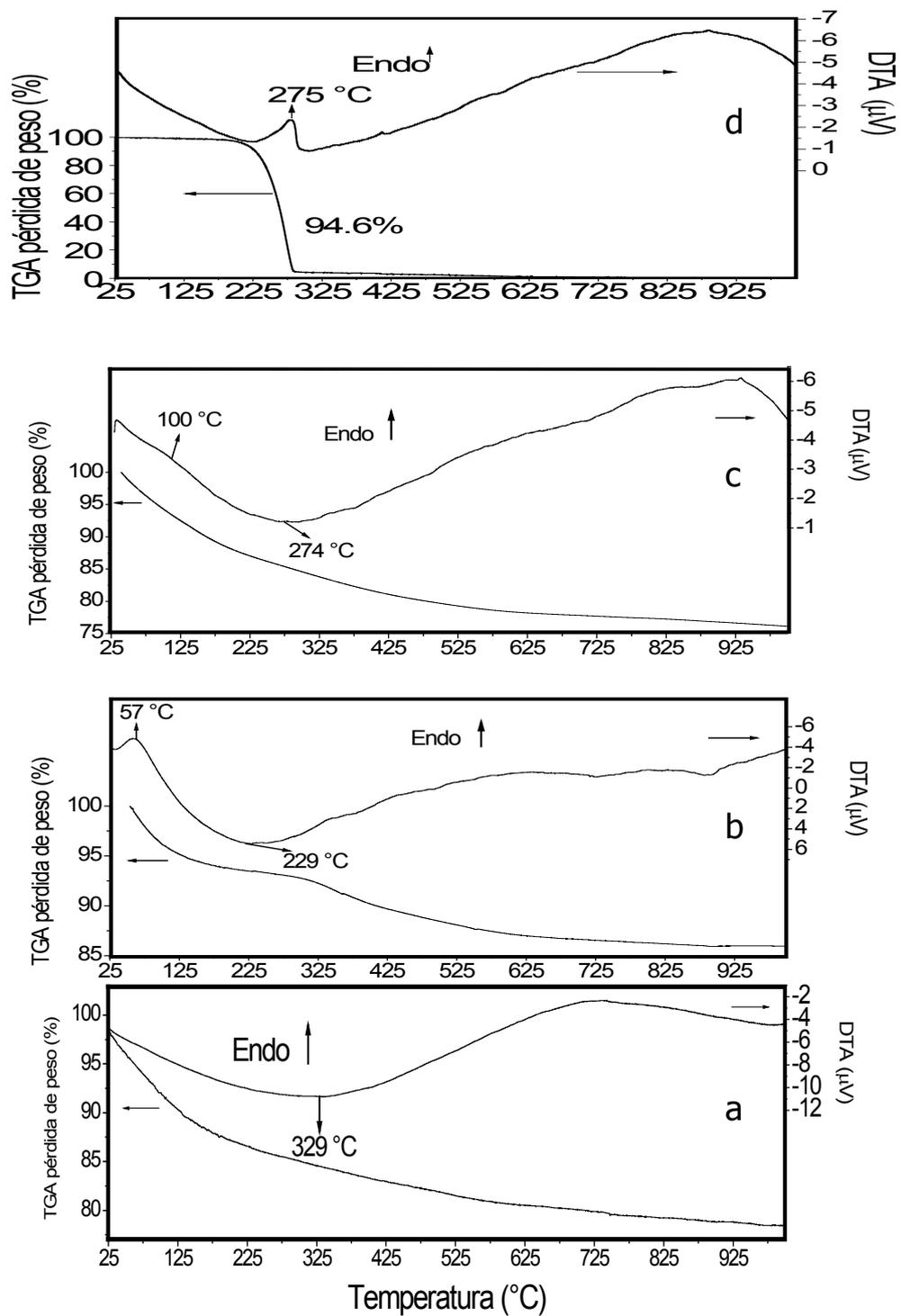


Fig. 4.25. Gráficos de TGA/DTA de las matrices adicionadas con 1% en mol de alizarina (AL), previamente secadas a 250 °C: a) MX, b) MX con alizarina in situ, c) MX con alizarina vía mecánica, d) alizarina.

Tabla 4.6. Resultados de TGA/DTA de MX y alizarina (AL) puros, así como de las matrices adicionadas con AL.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)	Temperatura de pico (°C)
Incorporación de alizarina (AL), muestras secadas previamente a 250 °C			
MX	15	25-184	329, Exo
	4.5	184-478	
	2.5	478-1000	
MXAL	6.5	25-234	229, Exo
	4.1	234-443	
	3.4	443-1000	
MXALm	13.2	25-252	100, Endo 274, Exo
	5.8	252-440	
	4.7	440-1000	
AL	94.6	25-300	275, Endo

4.5. Estudios de rayos X

4.5.1. Patrones de difracción de rayos X (XRD) para colorantes catiónicos

Las muestras MA, MX y MY calcinadas a 250 °C, analizadas por difracción de rayos X fueron amorfas.

En la Fig. 4.26 se comparan tres patrones convencionales de XRD. La muestra MX (Fig. 4.26a) presenta un pico débil a 12° (2θ), sin embargo la muestra no es cristalina debido al pico ancho de 10° a 40° (2θ). En la muestra con verde de malaquita MXMEVM (Fig. 4.26b) no aparece el pico a los 12° observado en MX y tampoco se pudieron identificar compuestos cristalinos. El patrón de difracción de rayos X del colorante verde de malaquita cristalino, VM, es incluido para propósitos de comparación (Fig. 4.26c)

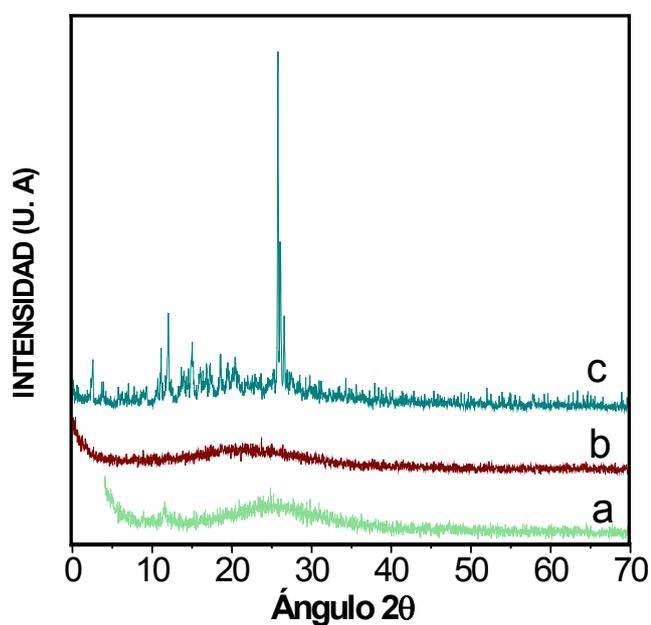


Fig. 4.26. Patrones de difracción de rayos X: a) del xerogel X (MX) calcinado a 250 °C, b) muestra MX sintetizada usando mesitileno para crear una porosidad adicional y posteriormente impregnada con verde de malaquita. La muestra se secó a 170 °C durante 24 h (MXMEVM) y c) verde de malaquita (VM).

4.5.2. Función de distribución radial (RDF) para colorantes catiónicos

Se determinaron las RDF para obtener más información a intervalos de corto alcance. En la Fig. 4.27a (MX calcinada a 250 °C) el primer pico aparece a un radio, r_1 de 0.17 nm y el segundo a $r_2 = 0.23$ nm. Estas dos distancias corresponden a los enlaces T-O y O-O, respectivamente [85,86], donde T es un átomo de Si o Al de la unidad de construcción tetraédrica del aluminosilicato (Si-O= 0.167 y Al-O= 1.72 nm [90, 91]), se enfatiza que la distancia Mg-O es 0.21 nm y por tanto se encuentra incluida en el pico a 0.23 nm. El tercer pico aparece a r_3 0.34 nm, atribuido a la distancia T-T. Esta distancia determina el ángulo promedio de enlace entre el tetraedro adyacente, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\phi = 2 \sin^{-1} \left(\frac{r_3}{2r_1} \right).$$

De esta expresión, el ángulo de enlace calculado es de *ca.* 180°, ver Fig. 4.28a. Esto implica que el material está constituido por cadenas tetraédricas de SiO₄. Los segundos vecinos T-O, T-T y O-O generan los siguientes picos a 0.44, 0.5, 0.58 nm. Estos difieren de los reportados por otros autores para la SiO₂ amorfa [92]: Si-O= 0.167, O-O= 0.27 y Si-Si= 0.32 nm. La distancia Mg-O es la misma que la distancia O-O y por tanto el Mg posiblemente esté incorporado en la matriz del aluminosilicato.

Cuando la RDF anterior es comparada con la muestra con verde de malaquita adicionado in situ MXVM (Ver Fig. 4.27b), la distancia de los primeros vecinos es reproducible, como se esperaba. Estas corresponden a las distancias de los tetraedros que permanecen inalterados por la incorporación del colorante. Además, no se observa desplazamiento en el pico T-T a $r_3 = 0.34$ nm, mostrando que el ángulo entre los tetraedros no se ve modificado. La única diferencia se da en los picos a segundos vecinos en 0.47 nm, que se puede atribuir al VM. En efecto, el verde de malaquita cristalino presenta un pico a 0.45 nm (ver Fig. 4.27g). Por consiguiente, el pico a 0.47 nm es el resultado de la combinación del pico del VM y el del soporte. La RDF del colorante presenta picos intensos y bien definidos a radios de 1.0 nm mostrando que el compuesto es cristalino. Las distancias de las moléculas de colorante no alteran las distancias de corto alcance (menores a 0.3 nm) debido a que estas son muy similares a las longitudes de enlace de T-T y O-O, lo que quiere decir que las longitudes en los colorantes que estén en este intervalo no se resuelven.

Comparando la muestra MXVM con MXMEVM (ver Fig. 4.27b y Fig. 4.27c, respectivamente) las diferencias entre ellas es que la primera fue preparada usando mesitileno como plantilla. La Fig. 4.27c presenta los mismos dos picos que la Fig. 4.27b, que fueron atribuidos a las distancias T-O y O-O presentes en el tetraedro TO_4 . Los siguientes picos mostrados en la Fig. 4.27c se encuentran a 0.33, 0.39 y 0.48 nm. Aquí el pico T-T es desplazado a un valor menor de $r_3 = 0.33$ nm, mostrando que el ángulo entre los tetraedros se reduce y ahora se calcula en *ca.* 152° ; ver Fig. 4.28b. Los picos a 0.39 y 0.48 nm son correlacionados a la función de distribución radial del colorante VM cristalino (Fig. 4.27g) que presenta picos a 0.37 y 0.45 nm.

En la Fig. 27d, correspondiente a la distribución radial de la muestra MXME, se muestran los resultados obtenidos para el aluminosilicato amorfo modificado usando mesitileno para incrementar la porosidad en la matriz. La muestra presenta una coloración café después del calcinado a 250°C durante 24 h. La apariencia puede ser atribuida a residuos orgánicos provenientes del mesitileno. Así como en la Fig. 4.27c de la muestra preparada con mesitileno y después impregnada con verde de malaquita, los primeros dos picos encontrados hasta $r = 0.3$ nm reproducen el orden anteriormente hallado en el aluminosilicato original. El tercer y cuarto pico son localizados a $r_3 = 0.32$ y $r_4 = 0.38$ nm, nuevamente la estructura de la matriz se ve distorsionada a un ángulo de *ca.* 140° (ver Fig. 4.28c).

La RDF en la Fig. 4.27e (muestra MXAM) exhibe principalmente picos característicos a 0.35 nm y 0.55 nm que no pueden ser atribuidos propiamente al colorante AM (ver Fig. 4.27h). Sin embargo, estos picos ya habían sido encontrados en la Fig. 4.27a (muestra MX). Estos son mucho más intensos. Entonces, muy probablemente esto sea atribuido a los enlaces entre las moléculas del colorante y la matriz interaccionando fuertemente. La RDF de la Fig. 4.27f (muestra MXMEAM) es similar a la curva del aluminosilicato puro hasta $r = 0.33$ nm. A 0.41 nm aparece claramente un pico que puede ser conferido a las moléculas de AM atrapadas en la matriz, ver la Fig. 4.27h. De acuerdo con estos resultados la estructura amorfa es nuevamente distorsionada por la presencia de otros compuestos tales como residuos derivados del mesitileno. El pico a 0.49 nm no se resuelve y puede ser ocasionado a los enlaces (Si, Al)-O y (Si, Al)-(Si, Al) como segundos vecinos, pero también puede ser asignado a la presencia del AM, ver Fig. 4.27h. Los picos presentes en la RDF del AM hasta $r = 0.72$ nm aparecen en esta muestra. De nuevo, pequeños aglomerados cristalinos de AM están ocluidos en la matriz.

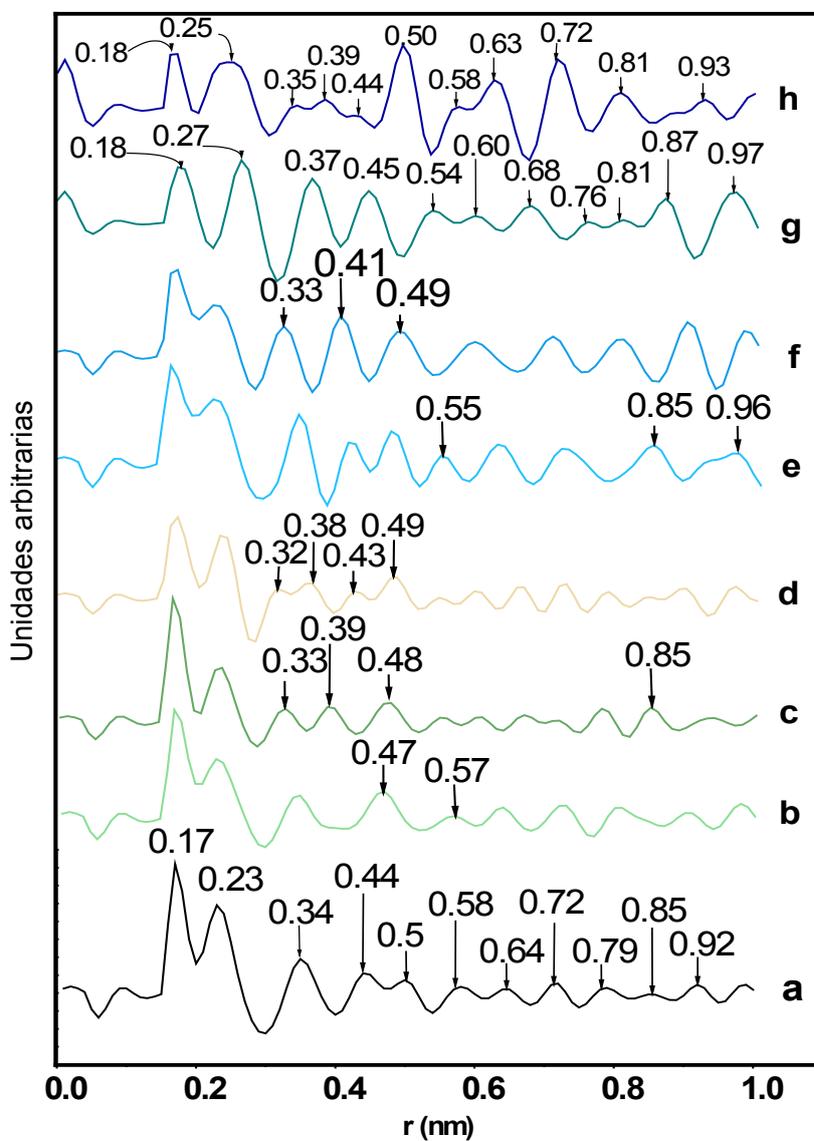


Fig. 4.27. Funciones de distribución radial de las muestras secadas durante 24 h: a) del xerogel X (MX) a 250 °C, b) muestra ipreparada in situ con verde de malaquita (MXVM) secada a 170 °C, c) muestra preparada con mesitileno y después impregnada con verde de malaquita (MXMEVM) secada a 170 °C, d) muestra preparada con mesitileno (MXME) a 250 °C, e) xerogel con azul de metileno in situ (MXAM) seco a 170 °C, f) muestra preparada con mesitileno y luego con azul de metileno in situ (MXMEAM) secada a 170 °C, g) verde de malaquita (VM) y h) azul de metileno (AM).

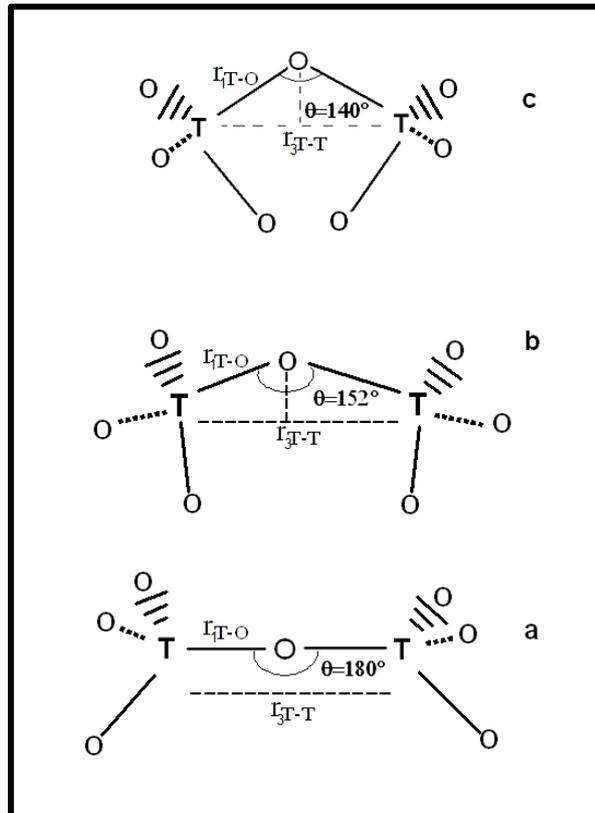


Fig. 4.28. Esquema de los ángulos T-O-T ($T=Si, Al$) calculados entre tetraedros adyacentes, de información derivada de los resultados de las RDF: a) 180° (muestra MX secada a $250^\circ C$), b) 152° (muestra MX sintetizada con 10% de mesitileno e impregnada con VM) y c) 140° (MX sintetizada con 10% de mesitileno).

4.5.3. Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS) para colorantes catiónicos (básicos)

Las curvas de SAXS de la matriz pura, así como en donde se incorpora un 1% en mol de colorante, se muestran en la Fig. 4.29. Estas exhiben un intervalo lineal de donde se determinaron sus pendientes y de ahí se calcularon la dimensión fractal de los materiales. El material MX usado como matriz presenta una dimensión fractal (D_f) de 2.90 (ver Fig. 4.29a), revelando que la configuración en la red de la matriz puede ser considerada como una masa densa. Esto quiere decir que los tetraedros de Si y Al están distribuidos de una manera compacta, ocasionado por un entrecruzamiento durante el proceso de polimerización que concuerda con el empleo de un catalizador básico, desarrollando una estructura ramificada y compacta alrededor de los poros. Las curvas en los gráficos de Kratky tanto de muestra MX pura como de las muestras restantes son típicas de estructuras laminares (Fig. 4.30), y se asocian a los poros de la matriz y a su alteración

por la incorporación de los colorantes, respectivamente. La distribución de tamaño de poro de MX se presenta en la Fig. 4.31a, es ancha y los máximos están localizados a $r=9.9$ y 11.1 nm. Los efectos del VM provocan una disminución en la dimensión fractal cuyo valor se reduce a 2.50 (Fig. 4.29b), y la correspondiente distribución de tamaño en MXVM, produce una distribución monomodal con un máximo a 7.5 nm; ver Fig. 4.31b. Entonces, se asume que las moléculas de VM llenan tanto los poros grandes y pequeños de la matriz. Efectivamente, Los tamaños de las moléculas de colorante se encuentran entre 0.7 y 1.4 nm; ver Fig. 4.32.

La dimensión fractal y la conformación de los poros de la muestra MXMEVM es la misma que la muestra anterior. La incorporación de mesitileno da como resultado un hombro a 10.8 nm en la Fig. 4.31c. Aparentemente, los residuos de mesitileno inhiben la adsorción del verde de malaquita en los poros grandes y facilita la difusión dentro de los poros más pequeños de la matriz.

La Fig. 4.29d, correspondiente a la muestra MXME, exhibe una dimensión fractal de 2.20 y también presenta una porosidad laminar. En la correspondiente distribución de tamaño de poro se presenta un máximo a $r=2.1$ nm y un máximo secundario a 4.5 nm. Los poros están llenos, produciendo dos distribuciones bimodales. Esto se debe a que los residuos de mesitileno llegan a ocupar los poros más grandes. El valor de la dimensión fractal de la matriz impregnada con azul de metileno (MXAM) es de 2.30; ver Fig. 4.29e. Los máximos en la distribución de tamaño de poro se localizan a 1.8, 3.9, 6.6 y 9.9 nm. Al compararse esta distribución con la obtenida en MX, se deduce que las moléculas de AM ocupan principalmente los poros grandes debido a que existe una mayor población de poros pequeños, disminuyendo casi por completo los máximos de 9.9 y 11.4 nm. La muestra XMEAM reproduce la forma de los poros y la distribución de tamaño (Fig. 4.29f) de los valores reportados en la muestra anterior (Fig. 4.29e).

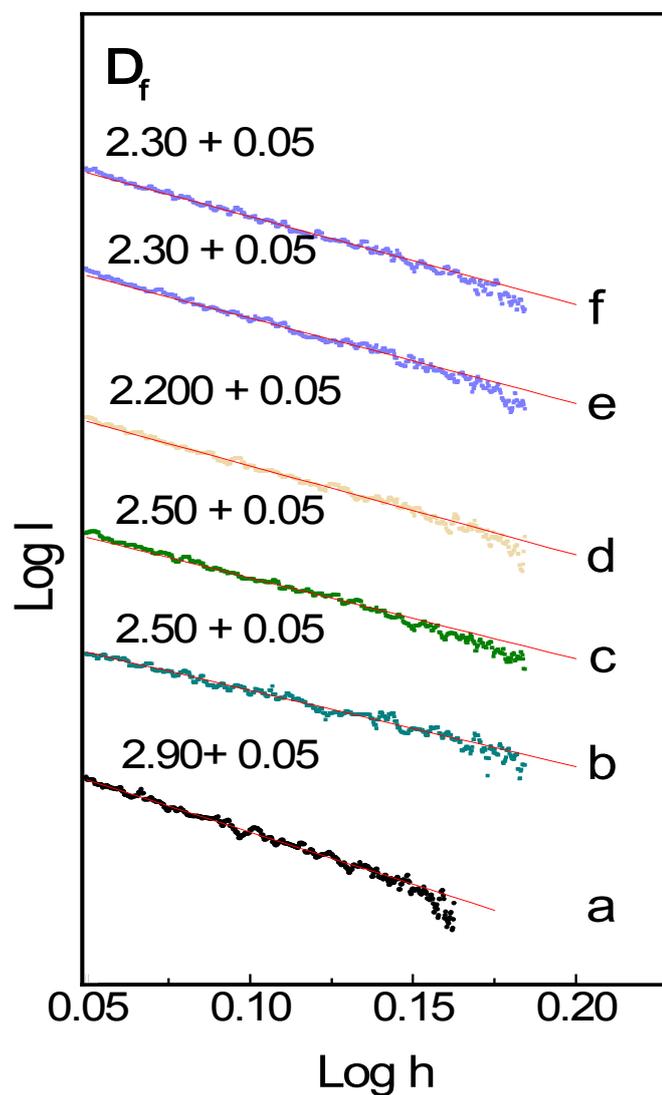


Fig. 4.29. Resultados de la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) de las muestras secadas durante 24 h: a) MX (250 °C), b) MX con verde de malaquita in situ (170 °C), c) MX con 10% en masa de mesitileno y posteriormente adicionada con verde de malaquita (170 °C), d) MX con 10% en masa de mesitileno (250 °C), e) MX con azul de metileno in situ (170 °C), f) MX con 10% de mesitileno y posteriormente adicionada con azul de metileno (170 °C).

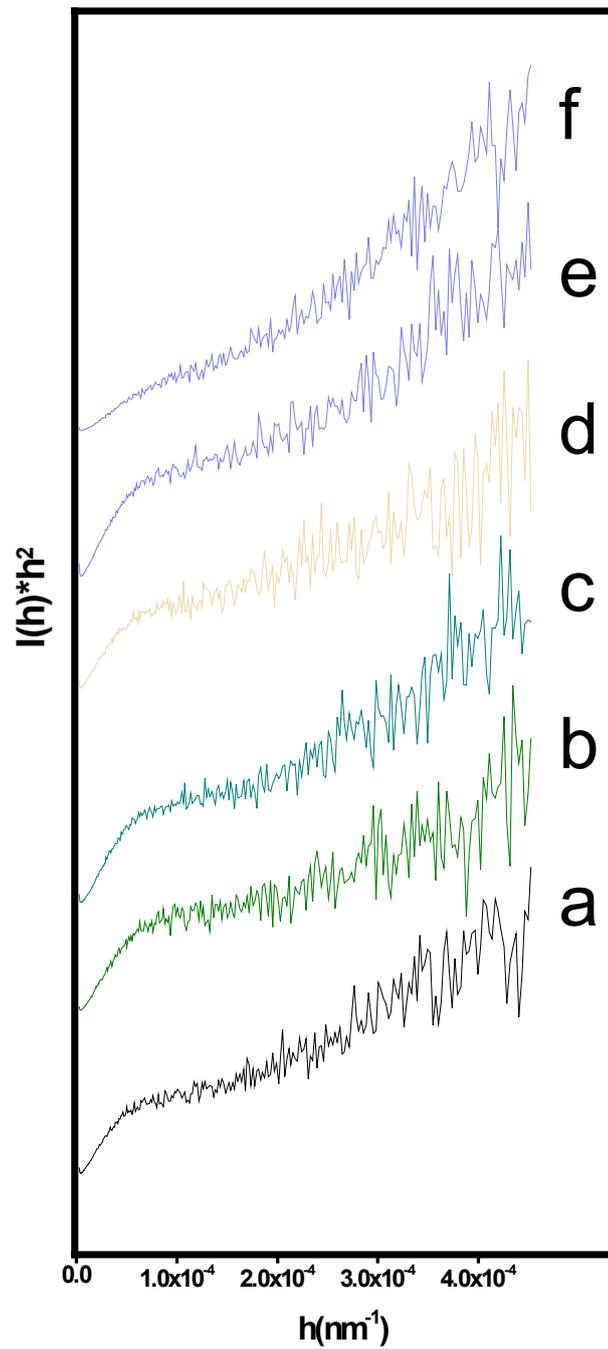


Fig. 4.30. Gráfico de Kratky de las muestras secadas durante 24 h: a) MX (250 °C), b) MX con verde de malaquita in situ (170 °C), c) MX con 10% en masa de mesitileno y posteriormente adicionada con verde de malaquita (170 °C), d) MX con 10% en masa de mesitileno (250 °C), e) MX con azul de metileno in situ (170 °C), f) MX con 10% de mesitileno y posteriormente adicionada con azul de metileno (170 °C).

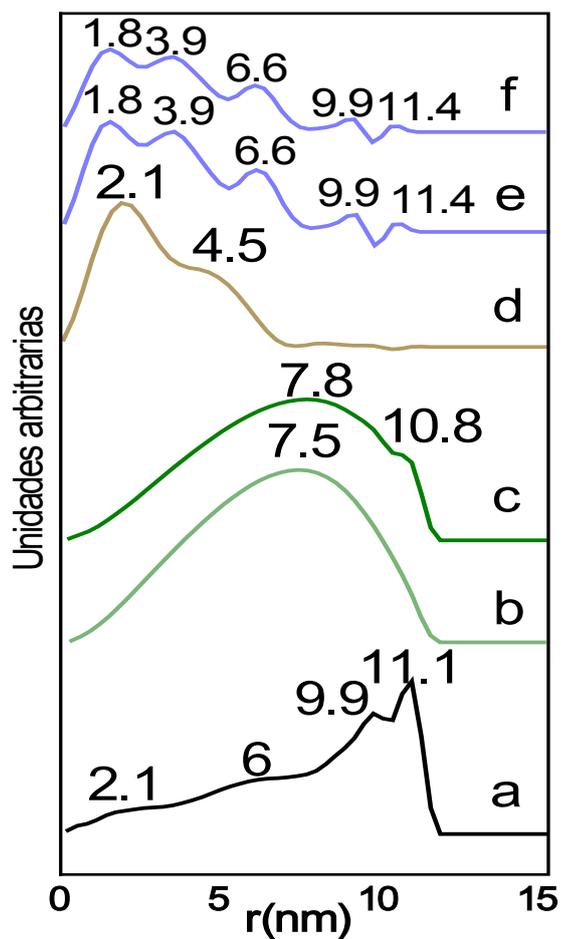


Fig. 4.31. Distribución de tamaños de poro calculada de las mediciones de SAXS de muestras secadas a 24 h: a) MX (250 °C), b) MX con verde de malaquita in situ (170 °C), c) MX con 10% en masa de mesitileno y posteriormente impregnada con verde de malaquita (170 °C), d) MX con 10% en masa de mesitileno (250 °C), e) MX con azul de metileno in situ (170 °C), f) MX con 10% de mesitileno y posteriormente impregnado con azul de metileno (170 °C).

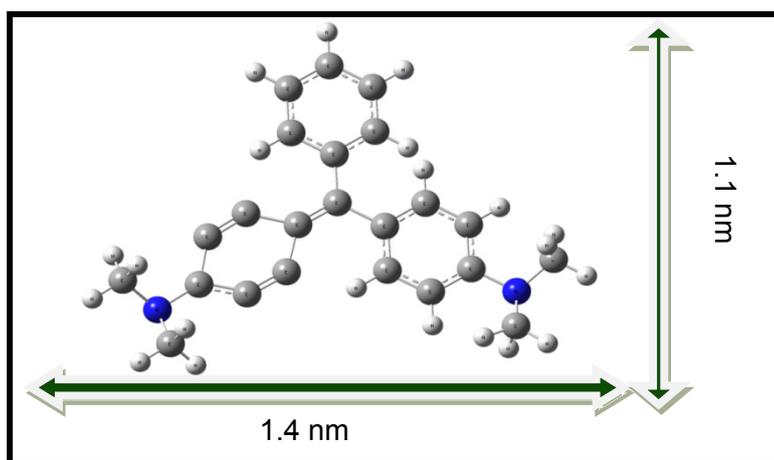


Fig. 4.32. Esquema de la estructura molecular y dimensiones del colorante verde de malaquita.

4.5.4. Función de distribución radial (RDF) para colorantes aniónicos

La función de distribución radial de la muestra MX secada a 250 °C aparece en la Fig. 4.33a. La distribución de esta muestra se discutió anteriormente durante la adición de colorantes catiónicos y ahora se compara con la RDF de la muestra MX preparada *in situ* con el ácido carmínico (colorante aniónico), secada a 120 °C y que aparece en la Fig. 4.33b. Las distancias radiales son totalmente reproducibles a la muestra pura MX, hasta una distancia radial de 1.0 nm. Entonces, las moléculas de colorante no modifican la estructura del material, aunque visualmente se observa una coloración rosada producto del colorante. Aparentemente, el AC permanece adsorbido en la superficie de la matriz. Este razonamiento se apoya en que ningún pico del AC (polvo color rojo) aparece cuando se comparan las Fig. 4.33b y Fig. 4.33d.

Por otra parte, se obtuvo un resultado diferente en la muestra de color rojo preparada *in situ* con AL y secada a 250 °C; ver Fig. 4.33c. En este caso la distancia radial a $r_1 = 0.17$ nm que corresponde al radio T-O se ve modificado, desplazándose a 0.19 nm, mientras que la distancia correspondiente a O-O que aparecía a $r_2 = 0.23$ nm, se modifica a 0.24 nm. Estas distancias pertenecen a los radios de la unidad de construcción tetraédrica del *xerogel*, mostrando una interacción con las moléculas de alizarina, provocando una relajación de la estructura. El pico a 0.32 se atribuye a las moléculas de AL que presenta una distancia interatómica a 0.33 nm en la Fig. 4.33e. El pico a 0.36 nm posiblemente puede deberse a un desplazamiento del pico anteriormente localizado a 0.34 nm en el material original y atribuido a la distancia T-T que define el ángulo promedio los tetraedros adyacentes, estimado anteriormente en *ca.* 180° y que ahora es de *ca.* 142°. Aparecen dos nuevos picos a 0.43 y 0.49 nm. Nuevamente, el pico a 0.43 nm en la Fig. 4.33c se asigna a la modificación de la estructura del sólido amorfo original por la encapsulación completa de la alizarina (polvo amarillo-naranja), como puede apreciarse en la Fig. 4.33e. El pico a 0.49 nm en la Fig. 4.33c corresponde al AL, como se observa en la Fig. 4.33e, por lo tanto AL mantiene su estructura incluso al ser encapsulado dentro de la estructura de MX.

4.5.5. Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS) para colorantes aniónicos

Los resultados obtenidos de la dimensión fractal aparecen en la Fig. 4.35. El gráfico de Log I en función de Log h de la muestra MX se muestra en la Fig. 4.34a, obteniendo una dimensión fractal de 2.90. Las Fig. 4.34b y Fig. 4.34c, corresponden a la muestra MX impregnada con AL (dimensión fractal de 1.90) y AC (dimensión fractal de 2.00), respectivamente. De acuerdo con el gráfico de Kratky Fig. 4.35, todas las muestras exhiben las típicas curvas asociadas a morfologías laminares. En estos casos los poros son los objetos dispersados, debido a que son estos los que se ven alterados por el proceso de incorporación del colorante. La distribución de tamaño de poro de la muestra MX se presenta nuevamente en la Fig. 4.36a, exhibe una distribución ancha, con máximos localizados en 9.9 y 11.1 nm. La distribución del tamaño de poro después de la adición *in situ* con AL aparece en la Fig. 4.36b y muestra una distribución multimodal con máximos a 1.0, 3.1 y 5.9 nm. Entonces se asume que las moléculas de AL llenan principalmente los poros grandes, considerando que las dimensiones de la molécula de AL son de 0.5 y 1.0 nm; ver Fig. 4.37a. En cuanto a la muestra MX preparada *in situ* con AC, los resultados de la distribución del tamaño de poro se presenta en la Fig. 4.37c. Como se puede observar los máximos están a 0.97, 3.5 y 6.6 nm. En este caso se considera que las moléculas del colorante son más grandes que las moléculas de AL con dimensiones de 0.9 y 1.6 nm (ver Fig. 4.37b), entonces las moléculas del AC ocupan únicamente las cavidades de mayor tamaño, como era de esperarse.

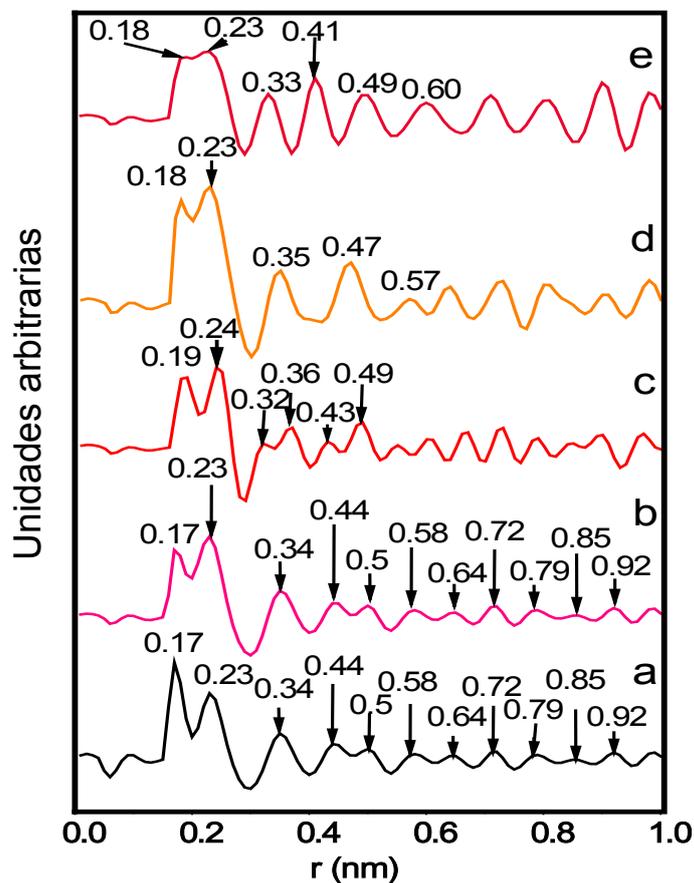


Fig. 4.33. Funciones de distribución radial de las muestras secadas durante 24 h: a) MX calcinado a 250 °C, b) muestra in situ con ácido carmínico (MXAC) secada a 120 °C, c) muestra in situ con alizarina (MXAL) secada a 250 °C, d) ácido carmínico (AC) y e) alizarina (AL).

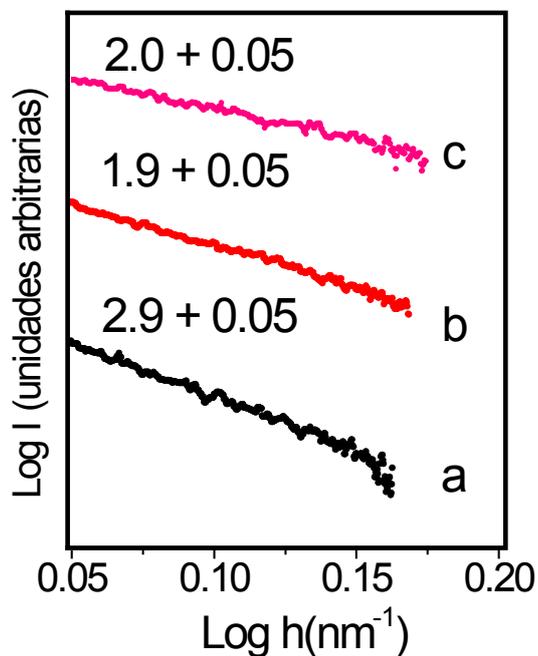


Fig. 4.34. Gráficos de la dimensión fractal, obtenidos por SAXS, de muestras secadas en atmosfera de aire durante 24 h: a) Muestra MX (250 °C), b) muestra MX con alizarina in situ (AL, 250 °C) y c) muestra MX con ácido carmínico in situ (AC, 120 °C).

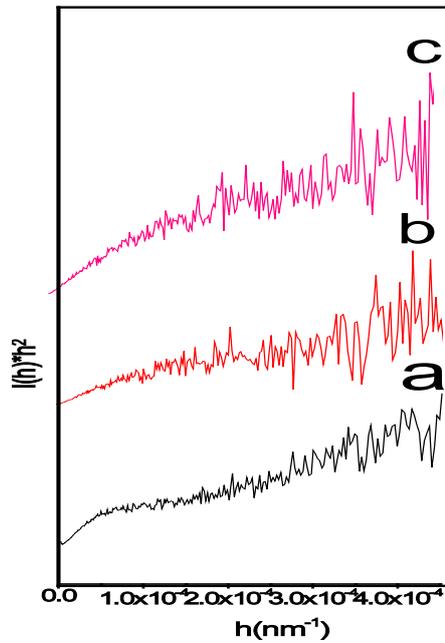


Fig. 4.35. Gráfico de Kratky de las muestras secadas durante 24 h: a) MX (250 °C), b) MX con alizarina in situ (250 °C), c) MX con ácido carmínico in situ (120 °C).

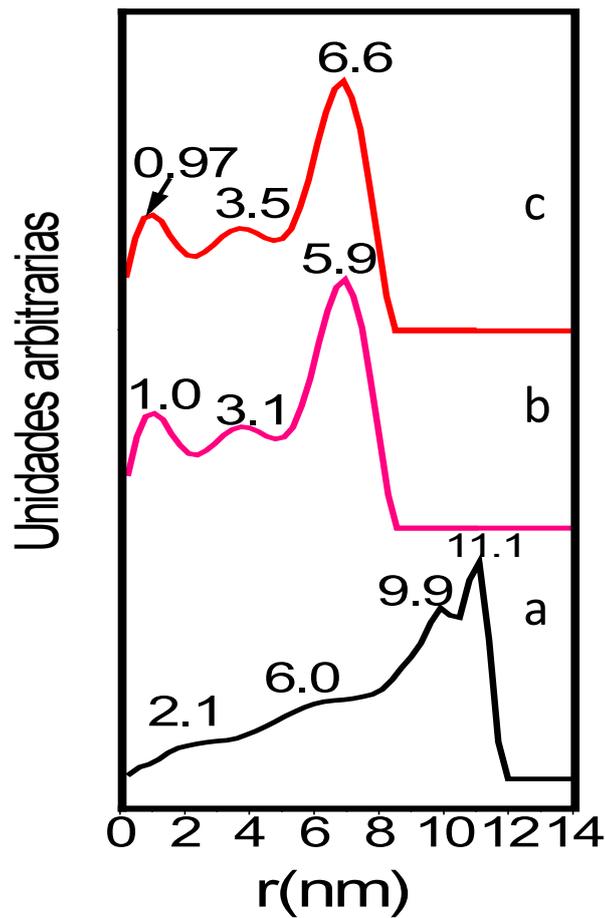


Fig. 4.36. Distribución de tamaños de poro calculada de las mediciones de SAXS de muestras secadas a 24 h: a) MX (250 °C), b) MX con alizarina in situ (250 °C), c) MX con ácido carmínico in situ (120 °C).

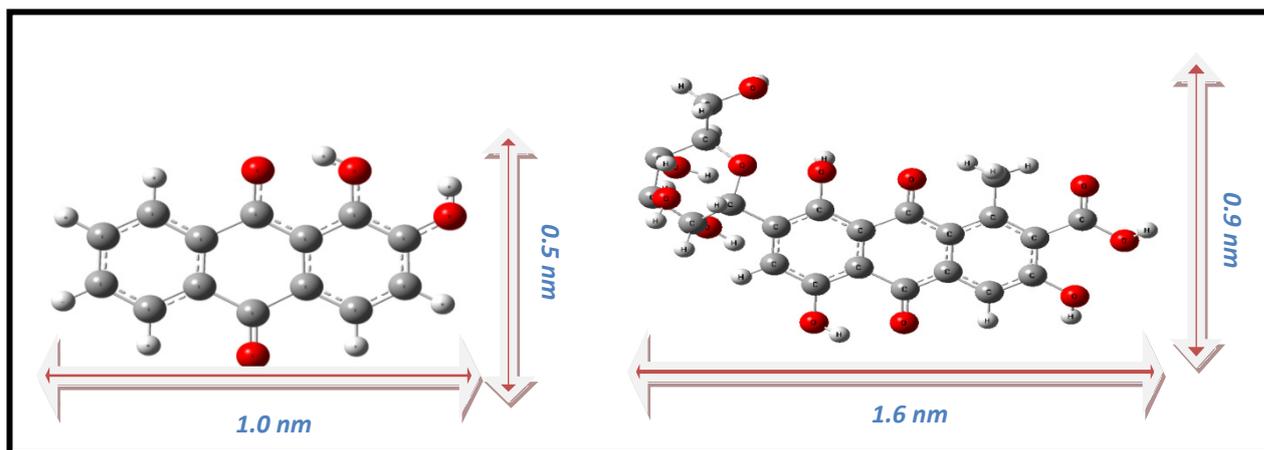


Fig. 4.37. Estructura molecular y dimensiones de colorantes aniónicos: a) alizarina y b) ácido carmínico.

4.5.6. Difracción de rayos X usando una cámara de alta temperatura

En la Fig. 4.38 se presentan los patrones convencionales de difracción de rayos X de la muestra MX, que revelan la obtención de partículas amorfas sintetizadas a 250 °C. El estudio se realizó *in situ* en la muestra con la finalidad de demostrar su estabilidad térmica. Ésta se calentó gradualmente al alto vacío hasta los 1000 °C. Los resultados correspondientes se muestran para la muestra tratada a 25 (Fig. 4.38a), 500 (Fig. 4.38b) y 1000 °C (Fig. 4.38c). Se observa que la estructura amorfa se mantuvo durante todo el experimento como lo indica la ausencia de picos intensos de difracción en la muestra. Los picos *ca.* 40° a 2θ y marcados con un asterisco son producidos por el porta muestra. Sin embargo a 1000 °C la muestra comienza a cristalizar como se observa en el pico pequeño *ca.* 12° a 2θ asignado a la estructura nefelina que es una zeolita con un sistema de poros bidimensional.

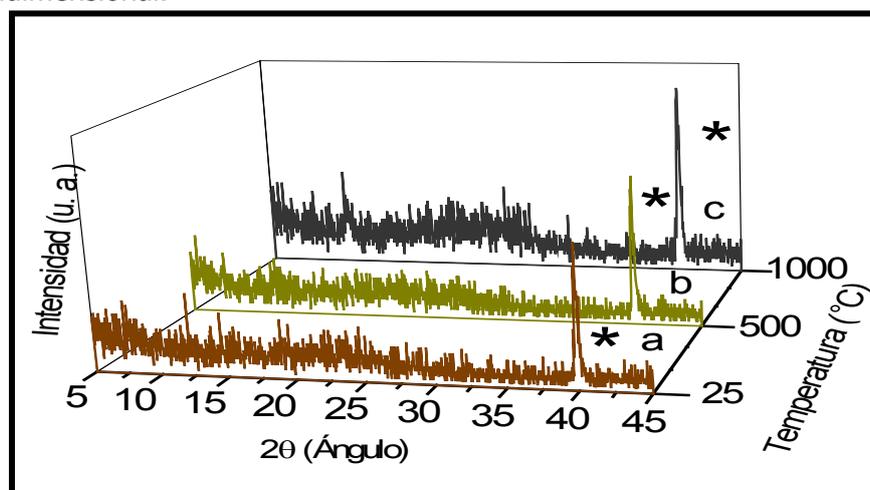


Figura 4.38. Patrones de difracción de rayos X de MX 250 °C durante 24 h (analizada en una cámara de alta temperatura a: a) 25 °C, b) 500 °C, c) 1000 °C. * Señal producida por el porta muestra de Pt-Ra.

4.6. NMR

4.6.1. ^{29}Si MAS NMR

En la sílice, un oxígeno de una unidad tetraédrica SiO_4 puede enlazarse a otra unidad tetraédrica de silicio o puede permanecer sin unión, teniendo una carga negativa compensada con un catión, *e. g.* un protón puede actuar como compensador de la carga. La nomenclatura normalmente utilizada en las señales de resonancia ^{29}Si se discuten en términos de unidades Q^n , siendo n el número de enlaces siloxanos. Una unidad Q^4 se refiere a un átomo de Si que tiene cuatro enlaces siloxanos. ^{29}Si MAS NMR se emplea para identificar las diferentes unidades Q^n . estas unidades se separan, comúnmente, de 5-6 ppm entre ellas, quedando así bien definidas. Sin embargo, en la Fig. 4.39 se observa que los picos son anchos en todas las muestras. No obstante que las señales no se definen bien, esto se debe a un efecto paramagnético por la presencia de las nubes electrónicas del cromóforo y residuos orgánicos en MX. Sin embargo, se observa una tendencia: la señal principal comprende el intervalo de -85 a -105 ppm, en el cual aparecen las señales debidas a unidades Q^4 , Q^3 y Q^2 . Son entonces estas especies las más abundantes en los sólidos, aunque también existen especies Q^1 y Q^0 . La ausencia de las señales en el intervalo de 50 a 60 ppm indica que no hay formación de unidades T. Las unidades T corresponden a especies R-Si. Sin embargo se encuentran diferencias que dependen de la temperatura de secado. Se ha reportado que las especies Q^2 y Q^3 se relacionan a la presencia de enlaces heteroatomicos Al-O-Si [Dr in qu]. En las muestras secadas a 250 °C, se presenta un pico prominente a un desplazamiento químico en *ca.* -101 ppm, correspondiente a las especies Q^3 que se asocian a una matriz más condensada, tal y como se observa en la matriz pura (Fig. 4.39a). Lo mismo ocurre cuando se adiciona alizarina (muestras secadas a 250 °C). Es así que la incorporación *in situ* no produce mayor cambio en las especies de silicio, obteniendo el mismo perfil que en la adición mecánica (ver Figs 4.39b y c).

En las Figs. 4.39d y e se comparan las resonancias de los materiales adicionados con azul de metileno secos a 170 °C. En ambos se observa una mayor intensidad relativa de especies Q^2 relacionadas a una menor condensación de grupos siloxanos, atribuido a la etapa de secado a menor temperatura. Pues al comparar las resonancias de ^{29}Si de las muestras con verde de malaquita (Figs. 4.39f y g), también secadas a 170 °C, se obtiene un perfil similar al encontrado con el azul de metileno, predominando las especies Q^2 en la muestra *in situ* y mecánica, atribuida a una matriz con menor formación de enlaces Si-O-Si o Si-O-Al. Entonces, el grado de condensación de las estructuras de silicio, depende más de la temperatura de secado que de la presencia del colorante. En otras palabras, no

se promueven interacciones importantes que modifican las cualidades del silicio en la matriz al adicionar las moléculas cromóforas.

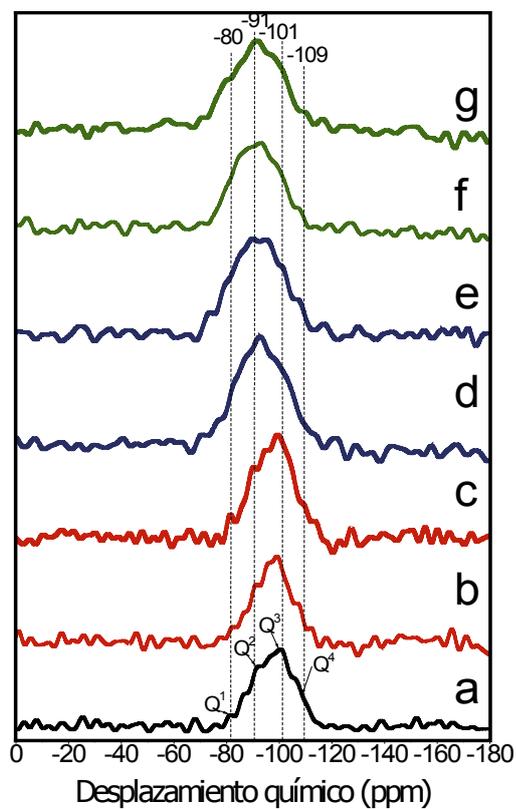


Fig. 4.39. Comparación por ^{29}Si MAS RMN de la matriz pura y posterior a la adición con tres colorantes orgánicos: a) MX pura (250 °C), b) MX con alizarina, in situ (250 °C), c) MX con alizarina, vía mecánica (250 °C), d) MX con azul de metileno, in situ (170 °C), e) MX con azul de metileno, vía mecánica (170 °C), f) MX con verde de malaquita, in situ (170 °C), g) MX con verde de malaquita, vía mecánica (170 °C).

4.6.2. ^{27}Al MAS NMR

En la Fig. 4.40 se presentan los espectros normalizados de resonancia magnética nuclear en donde se determina que la mayor parte de aluminio está coordinado tetraédricamente (Al^{IV}), señal a 57 ppm, relacionado a la interacción de los átomos de Al en la vecindad con el Si dentro de la estructura amorfa y se asocia con la probabilidad de formación de enlaces heteroatómicos Si-O-Al, corroborando que la matriz está constituida por unidades de construcción tetraédricas (ver resultados de RDF). Sin embargo, en todas las muestras siempre se observa una parte de aluminio coordinado octaédricamente (Al^{VI}), señal a 5 ppm, asociada a la formación de microdominios de hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, dispersos en la matriz.

A partir de los espectros normalizados, se realizó su deconvolución utilizando el programa computacional OriginPro 8 SR0[®] para comparar las cantidades relativas de las especies de Al^{IV} y Al^{VI} presentes en las muestras. Los porcentajes de las especies de Al aparecen en la Tabla 4.7. Cuando se comparan los porcentajes de la especie de Al^{IV} en la matriz MX pura con los matrices modificadas con colorante, se observa que la adición de colorante incrementa las cantidades relativas de estas especies, relacionada a la existencia de una mayor interacción de los grupos de Al^{IV}-O con las moléculas de los colorantes [12, 94]. En cambio, como debería de esperarse de acuerdo a [12], se observa una disminución en las cantidades relativas de la especie de Al^{VI} de las muestras de MX con colorante, comparadas con la cantidad relativa de la especie de Al^{VI} en MX pura. En las muestras donde se incorporó el colorante por vía mecánica, espectros no presentados, se observó un comportamiento similar a la adición *in situ*, presentándose una mayor interacción de las especies de Al^{IV} del sólido con las moléculas de los colorantes. Entonces, la incorporación *in situ* y mecánica no modifican la manera en que se coordinan los átomos de aluminio en la red estructural del material, preservándose la unidad tetraédrica estructural del aluminio en la matriz.

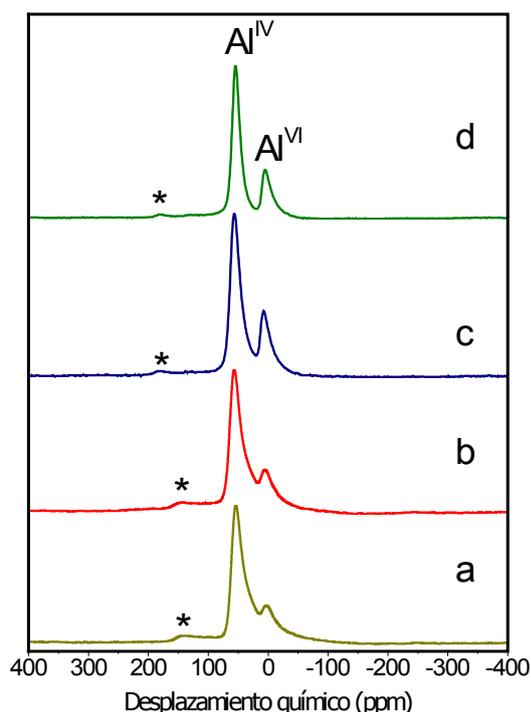


Fig. 4.40. Comparación por ²⁷Al MAS NMR de la matriz pura y posterior a la adición *in situ* con tres colorantes orgánicos: a) MX (250 °C), b) MX con alizarina (250°C), c) MX con azul de metileno (170 °C), f) MX con verde de malaquita (170 °C). * Indica las bandas de giro

Tabla 4.7 Resultados de la deconvolución de los espectros de ^{27}Al MAS NMR de la muestra MX pura y adicionada con colorantes orgánicos.

Muestra	Especies de Al	
	Al^{IV} (%)	Al^{VI} (%)
MX	64.7	35.3
MXAL	77.5	22.5
MAL (mecánica)	95.1	4.9
MXAM	73.1	26.9
MXAM (mecánica)	78.9	21.1
MVM	75.0	25.0
MXVM (mecánica)	70.1	29.9

4.6.3. ^{27}Al 3MQMAS NMR

Los resultados obtenidos de ^{27}Al 3MQMAS NMR se muestran en la Fig. 4.41. La matriz MX pura secada a 250 °C (Fig. 4.41a), presenta claramente dos contribuciones distintas a desplazamientos químicos isotrópicos de $\delta_{\text{iso}} = \text{ca. } 55$ y 5 ppm. Estas señales son asignadas a la coordinación tetraédrica (desplazamiento químico mayor) y a la coordinación octaédrica (desplazamiento químico menor) [95]. El aluminio está principalmente como Al^{IV} , que es consistente con los resultados de ^{27}Al MAS. En la Fig 4.41b, se observa que MX con alizarina preparada *in situ*, presenta cambios locales importantes en unidades de desplazamiento químico para los campos magnéticos de los sitios tetraédricos de Al ($\delta_{\text{iso}} = \text{ca. } 50$ ppm) debido a efectos cuadrupolares producidos por las moléculas de alizarina, mientras que los octaedros de Al ($\delta_{\text{iso}} = \text{ca. } 5$ ppm) casi no se encuentran interaccionando con el colorante. En la muestra MX con alizarina preparada mecánicamente, se observa nuevamente que las especies de Al^{IV} ($\delta_{\text{iso}} = \text{ca. } 55$ ppm) son las más perturbadas por la presencia de la alizarina, mientras que los sitios del Al^{VI} ($\delta_{\text{iso}} = \text{ca. } 5$ ppm) no sufren mayor cambio. Al comparar las muestras preparadas con alizarina por vía *in situ* y mecánica (Figs. 4.41b y c), se observa una mayor distorsión en los Al^{IV} de la muestra *in-situ* debido a una mayor interacción de los tetraedros de aluminio en el sólido con la alizarina. Este aumento en la distorsión en los contornos del Al^{IV} puede ser relacionado al cambio en el ambiente químico ocasionado por las moléculas de alizarina dentro de la matriz [96].

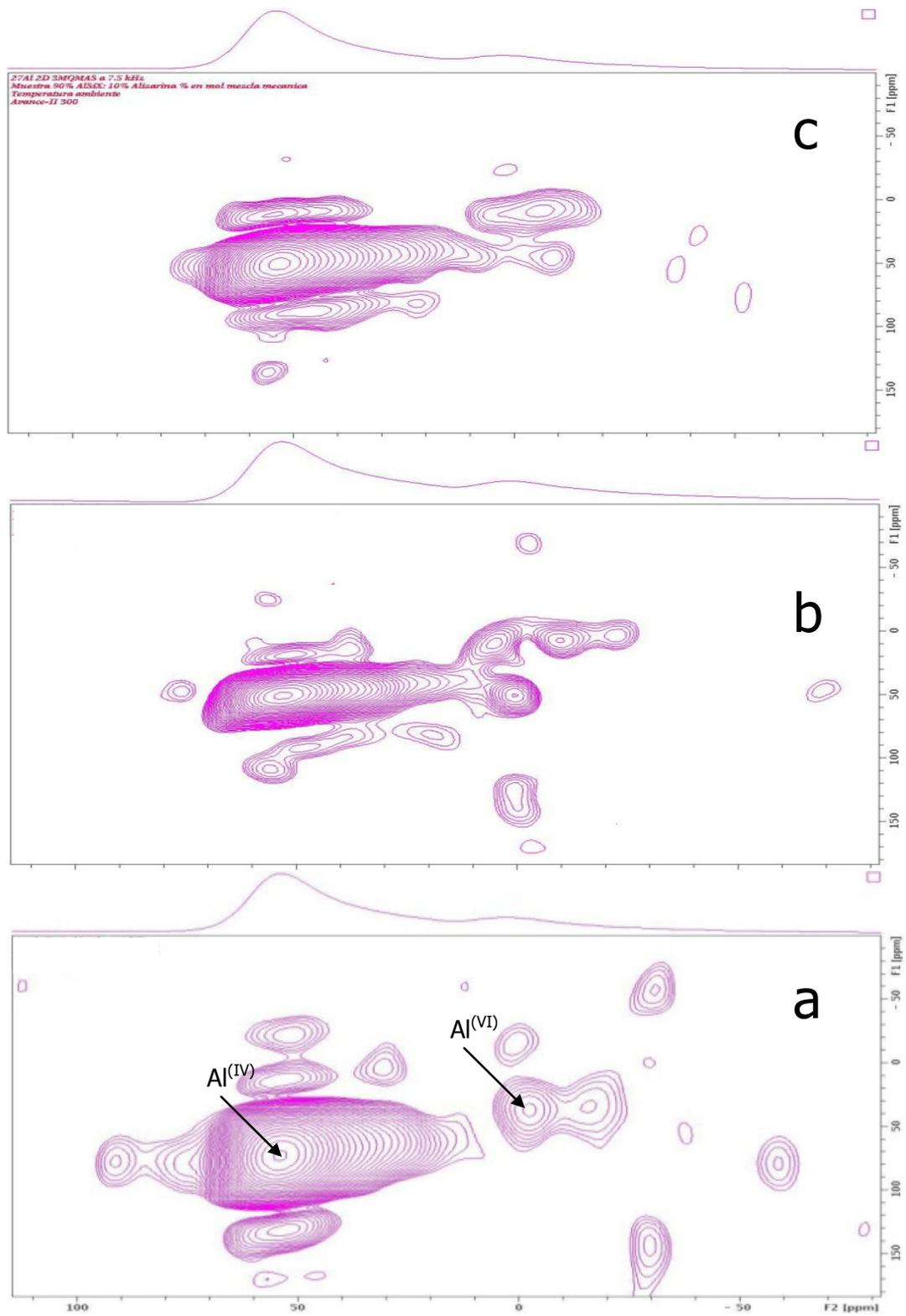


Fig. 4.41. Gráficos de contornos de los espectros de ^{27}Al 3MQMAS RMN a 7.5 kHz de la matriz MX secada durante 24 h a 250 °C: a) MX pura, b) MX con alizarina in situ, c) MX con alizarina por vía mecánica.

4.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los estudios micrográficos comparativos se realizaron en dos muestras del sólido amorfo MX, una preparada sólo con mesitileno (MXME) y otra con mesitileno y después adicionada con azul de metileno (MXMEAM), ambas secadas a 170 °C durante 24 h y en atmósfera de aire. En la micrografía de la muestra MXME a un aumento de 2500X (Fig. 4.42a) se muestra la morfología de manera general, donde se aprecia una distribución homogénea del sólido y se confirma la ventaja del proceso sol-gel para la obtención de materiales amorfos a baja temperatura. En la Fig. 4.42b se tiene la misma muestra a una amplificación de 5000 X donde se observa con más detalle la superficie rugosa del material, con agregados irregulares menores de 1 μm . En la muestra MXMEAM a 2500 X (Fig. 4.42c) se observan partículas ordenadas y con cierta orientación, produciendo formas laminares (Fig. 4.42a). También se aprecia una mayor cantidad de impurezas asociadas a la aglomeración del colorante. Sin embargo, no hay un cambio en la morfología del material por su adición en la matriz, tal y como se había descrito en los resultados por NMR, conservándose la estructura amorfa.

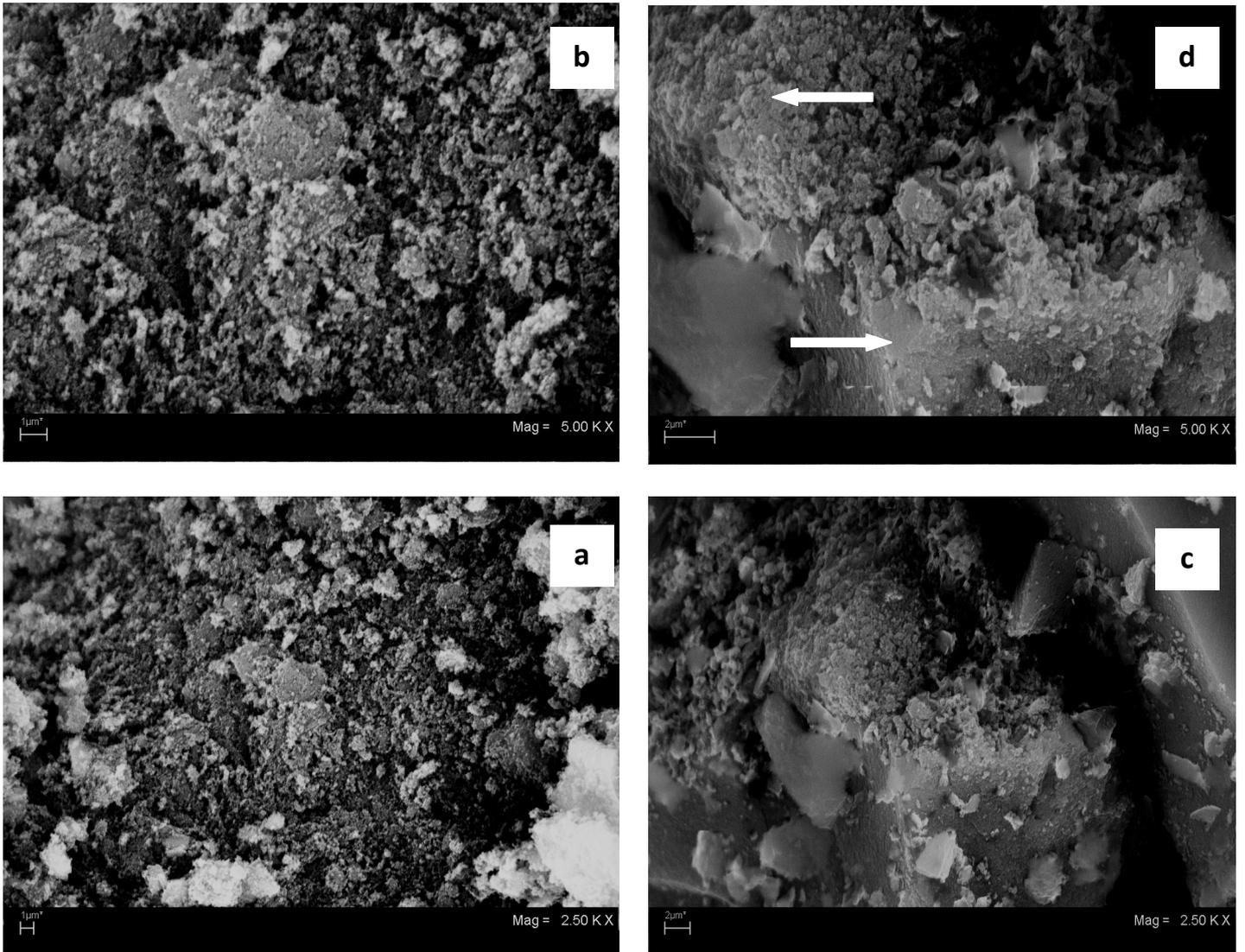


Fig. 4.42. Resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra MX con 10% de mesitileno (170 °C): a) 2500X, b) 5000X; MX con 10% de mesitileno y posteriormente impregnado con azul de metileno (170 °C): c) 2500 X y d) 5000X.

4.8. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son esenciales para la investigación de los procesos de remoción de colorantes orgánicos en efluentes contaminados empleando materiales adsorbentes. En la actualidad se tienen disponibles varias ecuaciones para modelar isotermas de adsorción [97, 98]. Las isotermas de Langmuir, Freunlich y Redlich-Peterson se aplican comúnmente para describir estos tipos de procesos [25]. El propósito de esta parte de la investigación se centra en el cálculo de las cantidades máximas de adsorción de los *xerogeles* y su comparación con la capacidad de adsorción de un aluminosilicato comercial.

La isoterma de Langmuir ha dado buenos resultados en la mayoría de los procesos de adsorción y supone que la adsorción ocurre sobre sitios específicos homogéneos en la superficie del adsorbente. La ecuación es:

$$Q_e = \frac{Q^0 b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (1)$$

donde Q_e es la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio, C_e es la concentración en equilibrio del colorante en la solución, Q^0 es la capacidad de adsorción de la monocapa y b es la constante asociada a la energía libre de adsorción.

La isoterma de Freunlich es una ecuación empírica, de dos parámetros como la de Langmuir, propuesta para describir sistemas heterogéneos. La ecuación de Freundlich es:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

donde K y n son las constantes de adsorción de Freundlich e indican la capacidad de adsorción y el grado de no linealidad entre la concentración de colorante y la adsorción, respectivamente.

La isoterma de Redlich-Peterson une los modelos de Langmuir y Freundlich, consta de tres parámetros a determinar, los mecanismos no obedecen a la adsorción ideal de la monocapa, pero tampoco a una totalmente heterogénea. La ecuación de Redlich-Peterson se expresa de la siguiente manera:

$$Q_e = \frac{K C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (3)$$

donde K y α son las constantes de Redlich-Peterson y β es un exponente.

En la Fig. 4.43 se grafican los datos experimentales de las isotermas de adsorción del colorante azul de metileno en MX calcinado a 250 y 500 °C durante 24 h, en atmósfera de aire. Al realizar los ajustes, los coeficientes de correlación encontrados fueron menores de

0.35 y la modelación no será mostrada. Sin embargo, se trazó una tangente en donde la cantidad de colorante adsorbido pudiera tender a ser constante. Los resultados se presentan en la Tabla 4.10. Estos experimentos se compararon usando caolín de la marca Aldrich[®] como un aluminosilicato comercial. En la Fig. 4.44 se muestran los resultados experimentales y los ajustes no lineales con los modelos de Langmuir, Freunlich y Redlich-Peterson para la isoterma de adsorción del sistema AM con el aluminosilicato cristalino caolín cuya fórmula química es $\sim\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, empleado sin ningún tratamiento previo. El modelo de Langmuir proporcionó un mejor ajuste (coeficiente de correlación >0.999) y que además concuerdan con resultados reportados para otros colorantes similares [25]. De la Tabla 4.8 se pueden obtener las capacidades de adsorción de la isoterma de Langmuir, de un orden similar a las encontradas en los materiales MX a 250 y 500 °C (Tabla 4.10).

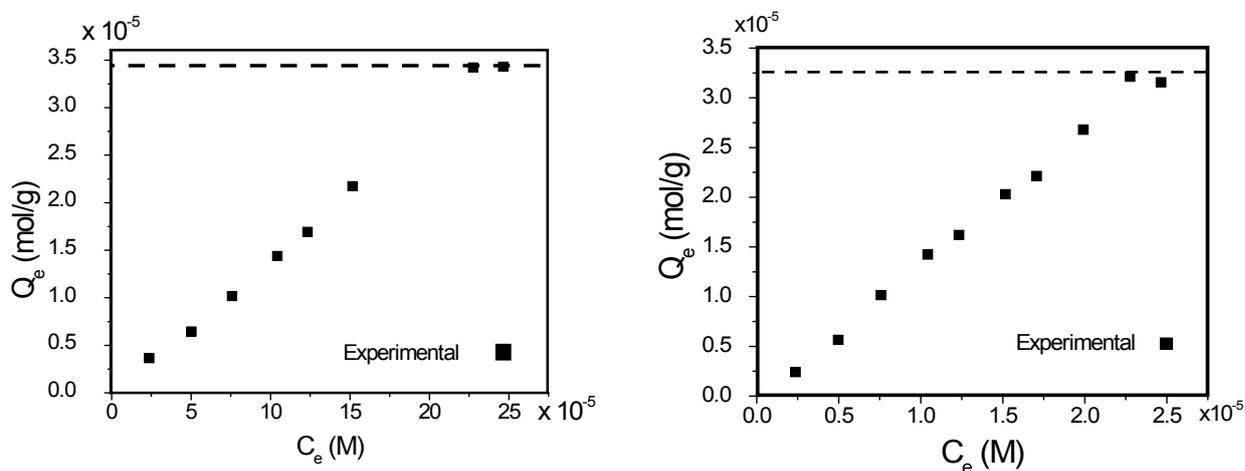


Fig. 4.43 Isotermas de adsorción a temperatura ambiente de azul de metileno en MX calcinado a diferentes temperaturas: a) 250 °C y b) 500°C.

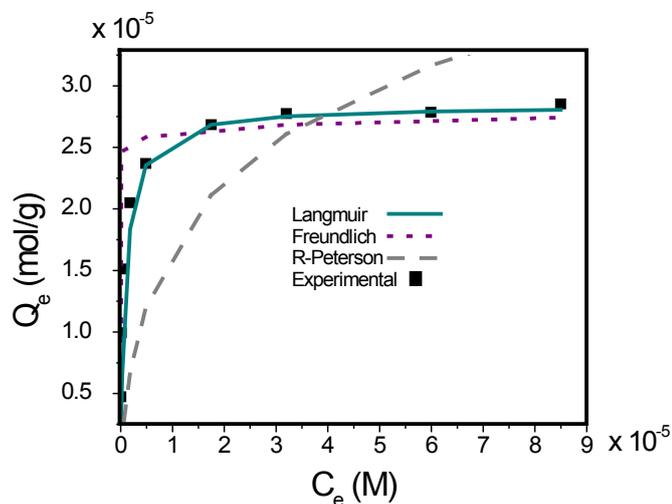


Fig. 4.44 Ajuste de los datos de la isoterma de adsorción a temperatura ambiente del azul de metileno en caolín Aldrich® con los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

Tabla 4.8. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción del AM en caolín sin tratamiento térmico.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$Q_e = 2.84 \times 10^{-5}$ mol/g	$K = 3.23 \times 10^{-5}$ mol/g	$K = 6.50$ L/g
$b = 1.0 \times 10^6$ L/mol	$1/n = 0.01700$	$\alpha = 20159.00$ L/mol
$R^2 = 0.9999$	$R^2 = 0.9112$	$\beta = 0.77$
		$R^2 = 0.8528$

En la Fig. 4.45 se muestran las capacidades de adsorción del material MX modificado con un agente expansor de la porosidad. Se usaron las dos muestras con el mayor porcentaje de mesitileno (80% en masa), calcinadas a 500 y 700 °C para probar la efectividad en la adsorción del colorante azul de metileno, ya que fueron las que presentaron mayor área superficial y diámetro promedio más grandes (ver resultados de fisorción de N₂). En la Fig. 4.45a se realiza el ajuste con modelos de Langmuir y Redlich-Peterson de los datos experimentales para la muestra calcinada a 500 °C durante 24 h, mientras que en la Fig. 4.45b se presentan los datos de adsorción de la muestra calcinada a 700 °C, ajustando únicamente por la isoterma de Langmuir. En ambos casos el mejor ajuste se logró por Langmuir, lo que significa que los materiales están compuestos por sitios homogéneos y con una fuerte interacción entre las moléculas de AM, (ver Tabla 4.9). Nuevamente estos resultados se compararon usando caolín comercial calcinado a 700 °C (ver Fig. 4.46), temperatura a la cual se obtuvo una mayor adsorción en MX. Se propició una disminución en la capacidad de adsorción comparada con la muestra sin tratamiento térmico atribuida al colapso de la microporosidad a esta temperatura, demostrando que la muestra con

mesitileno calcinada a 700 °C da mejores resultados a temperaturas altas. Al emplear los modelos de Langmuir y Redlich-Peterson no se consiguió un buen ajuste de los datos, teniendo coeficientes de correlación < 0.79.

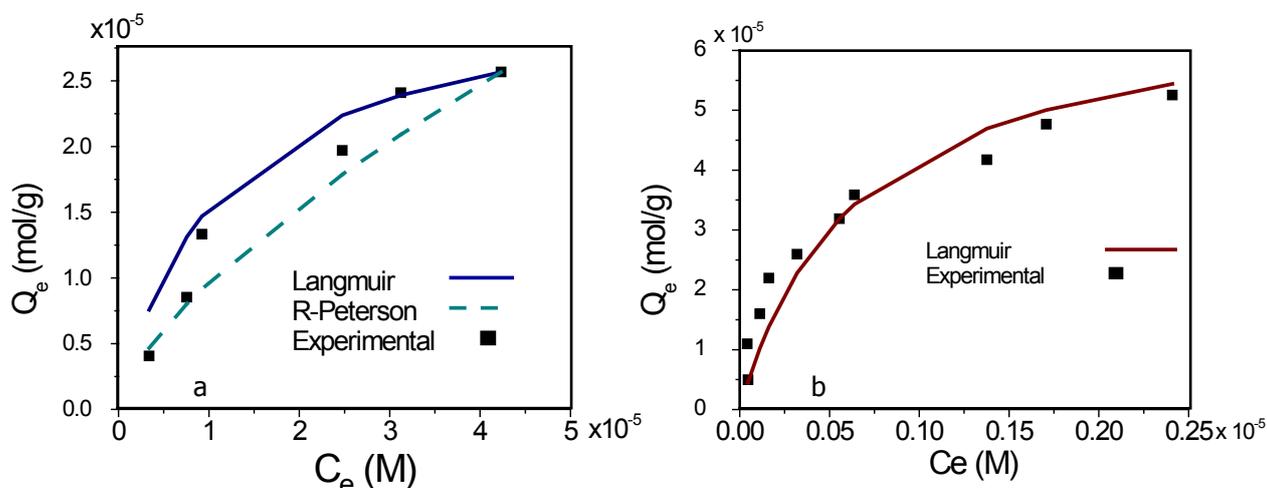


Fig. 4.46. Ajuste de los datos de adsorción a temperatura ambiente del azul de metileno: a) ajuste por Langmuir y Redlich-Peterson, usando como adsorbente MX con 80% en masa de mesitileno y calcinado a 500 °C durante 24 h y b) ajuste por Langmuir con MX con 80% en masa de mesitileno y calcinado a 700 °C durante 24 h.

Tabla 4.9. Parámetros de los modelos de isothermas de adsorción del AM en MX modificado con 80% en masa de mesitileno y calcinado a 500 y 700 °C, y en caolín tratado térmicamente a 700 °C durante 24 h.

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	Langmuir			Redlich-Peterson			
		Qe (mol/g)	B (L/mol)	R ²	K (L/g)	α (L/ mol)	β	R ²
MXME	500	3.24x ⁻⁰⁵	90000.0	0.9021	150.0	6600	0.330	0.7733
MXME	700	6.90x ⁻⁰⁵	1546155.0	0.9985	160.0	50.00	0.187	0.7052
Caolín	700	2.70x ⁻⁰⁵	10000.0	0.7025	180.0	5050	0.139	0.7988

El aumento del área superficial por efecto del mesitileno en la muestra calcinada a 500 °C no produce un aumento en la cantidad de colorante adsorbido. En cambio, cuando se calcina a 700 °C se logra incrementar la capacidad de AM retenido, atribuido al incremento del tamaño de poro (d= 12 nm).

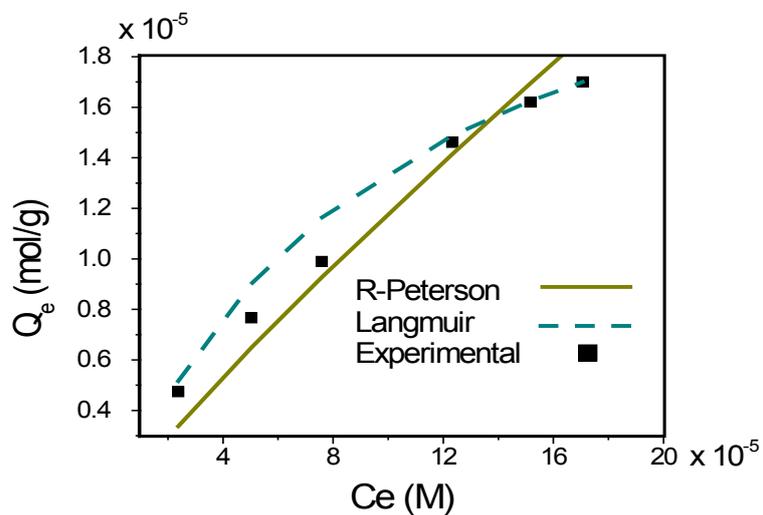


Fig. 4.47. Isoterma de adsorción a temperatura ambiente del azul de metileno en caolín de Aldrich®, calcinado a 700 °C durante 24 h y ajustes por Redlich-Peterson y Langmuir.

Tabla 4.10 Resumen de las capacidades de adsorción de las muestras de adsorbentes estudiadas.

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	Porcentaje en masa de mesitileno (%)	Capacidad de adsorción (mol/g)
MX	250	0	$3.4 \times 10^{-5} \text{ §}$
MX	500	0	$3.2 \times 10^{-5} \text{ §}$
Caolín	----	0	$2.8 \times 10^{-5} \text{ ¶}$
MXME	500	80	$3.2 \times 10^{-5} \text{ ¶}$
MXME	700	80	$6.9 \times 10^{-5} \text{ ¶}$
Caolín	700	0	$2.7 \times 10^{-5} \text{ ¶}$

§ Capacidad obtenida a partir de datos experimentales.

¶ Capacidad obtenida de la monocapa Q^0 , a partir del ajuste de Langmuir.

5. Discusión

5.1. Sobre la caracterización de los *xerogeles*.

Se pueden considerar tres factores importantes en la síntesis de los *xerogeles* sintetizados que repercuten en la encapsulación de colorantes orgánicos: (1) la composición química de los materiales, (2) la relación molar Si/Al, (3) los valores de la relación molar de H₂O empleada en la hidrólisis $r = n_{H_2O} / (n_{Al} + n_{Si} + n_{Mg})$ y (4) la dimensión fractal y porosidad. Estas son las variables que influyen en la eficacia de los materiales MA, MX y MY para atrapar colorantes orgánicos.

Los resultados muestran que la matriz MX está constituida por un compuesto amorfo donde los cationes Mg⁺² se localizan dentro de la red (resultados de XRD y RDF); no se observaron compuestos cristalinos de Mg. No se presentó una nueva formación de compuestos cristalinos o amorfos cuando se produce la interacción de la matriz con las moléculas de colorante. Esto quiere decir que se mantienen las estructuras de los cromóforos. El Mg⁺² juega un papel importante en la estabilización de los colorantes en los poros la matriz (muestras MX y MY), ya que ellos compensan las cargas originadas por el remplazo de los átomos de silicio por aluminios en la estructura de los *xerogeles*. Los cationes divalentes en los sólidos propician centros con carga positiva que interaccionan fuertemente con los colorantes. En cambio, los cationes monovalentes (Na⁺) propician una distribución de carga homogénea y no interaccionan con los cromóforos.

La matriz MX mantiene una estructura amorfa de temperatura ambiente a los 1000 °C, los análisis de DTA y de rayos X acoplado a una cámara de alta temperatura, mostraron que no se favoreció la formación de estructuras μ -cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) [99], mullita (3Al₂O₃·2SiO₂) [100, 101] o espinela (MgO·Al₂O₃) [102], que son las fases cristalinas comúnmente encontradas en la síntesis de óxidos metálicos a bajas temperaturas [76]. La usencia de transiciones de fase a las temperaturas de calcinación empleadas en la caracterización de los compuestos está fuertemente relacionada a los componentes iniciales y a las condiciones de síntesis (temperatura, presión, granulometría, etc) que repercuten en el cambio y mecanismos de reacción durante el proceso de secado del material MX, resultando en una barrera de activación alta para la generación de un arreglo cristalino. A pesar de que se fijó la relación molar SiO₂/Al₂O₃ = 2.3 utilizado en la síntesis, no se obtuvo zeolita X como se observa en el diagrama de fases (Fig. 5.1) que se atribuye principalmente al remplazo de los componentes iniciales (NaAl(OH)₄ y Na₂SiO₃) por alcóxidos metálicos.

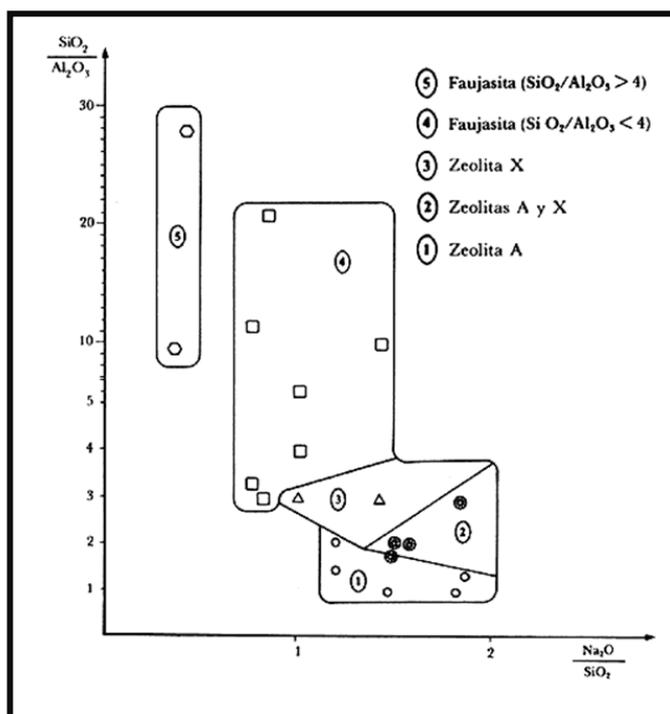


Fig. 5.1. Tipos de zeolitas sintetizadas según la proporción de óxidos.

La ventaja de la síntesis de este tipo de compuestos recae en el empleo del proceso sol-gel como un método utilizado para la obtención de materiales amorfos, aunque cabe señalar la formación de la estructura cristalina nefelina a partir de los 1000 °C [103], por lo que podría esperarse la presencia de más cambios de fase a altas temperaturas.

En la muestra MA la relación molar de Si/Al = 1, mientras que en las muestras MX y MY los valores corresponden a 2.3 y 14.0, respectivamente, que al relacionarse con los resultados de FT-IR. Se observaron diferencias estructurales y es posible determinar una diferencia en el grado de hidroxilación, con la siguiente secuencia en las muestras: MX~MY>MA.

Por el proceso sol-gel se conoce que la relación molar de agua-alcóxido, r , puede ser crítica en los procesos de hidrólisis y condensación. Los valores de r empleados para la síntesis de los materiales fueron: 30.7, 11.7 y 3.7 para MA, MY y MX, respectivamente, existiendo un mejor control en la etapa inicial de la hidrólisis en la síntesis del material MX, mientras que en los otros casos el crecimiento fue aleatorio debido a las grandes cantidades de H₂O. No obstante, el valor de r en la síntesis de MX provocó una incompleta reesterificación [104], observándose dos bandas en la Fig. 4.1b correspondientes a los enlaces C-H de los grupos alcoxi sin hidrolizar, ocasionando una superficie con grupos silanol, que son afines a los grupos polares de los colorantes catiónicos y aniónicos. Las cualidades anteriormente mencionadas se ven reflejadas

específicamente en los resultados de reflectancia difusa al incorporar la alizarina *in situ* en los materiales MA, MX y MY, quedando una mayor cantidad de alizarina en MX.

De los análisis termogravimétricos y térmico diferencial se determinaron tres pérdidas de peso que sufre el sólido MX, la primera en el intervalo de los 25-188 °C asociada a un pico endotérmico asignado a la pérdida de agua y solvente libre de los precursores. La segunda en el intervalo de 188-478 °C asociada con un pico exotérmico, observándose también un cambio en la coloración del óxido correspondiente a la combustión de residuos orgánicos, pasando de un color marfil a los 250 °C a un color gris a los 500 °C, teniendo un material libre de residuos orgánicos pero que aún mantiene grupos hidroxilos que favorecen la retención de colorantes. La tercera etapa aparece en el intervalo de 478-1000 °C asociada con el proceso de deshidroxilación, permaneciendo el color gris en las muestras. Las diferencias en la pérdida de masa y temperatura de pico entre las muestras son debidas en parte al proceso previo de secado y el contenido de residuos orgánicos contenidos dentro de los poros del material.

En cuanto a los resultados de fisisorción de N₂, se pudieron determinar isothermas de adsorción del tipo III y IV, de acuerdo a la IUPAC. Se favoreció la formación de materiales mesoporosos. Los cambios en el tipo de isoterma obtenida se atribuyen a la temperatura a la cual se sometieron las muestras. Los sólidos tratados a 300 °C no presentaron un ciclo de histéresis muy evidente, debido a la presencia de residuos orgánicos atrapados dentro de los poros, impidiendo la condensación capilar de las moléculas de nitrógeno a una presión relativa alta con trayectorias de desorción similares a las de adsorción. Cuando se calcinan a 500 y 700 °C, se elimina la materia orgánica dentro de los poros, obteniendo isothermas tipo IV, presentándose la típica condensación capilar. Los resultados obtenidos del área superficial en el material MX calcinado a diferentes temperaturas, se relacionan a una modificación estructural primeramente debida a la combustión de los grupos alcóxi y solventes orgánicos remanentes dentro de la red estructural, hasta alcanzar la mayor área superficial a 500 °C, en donde el óxido se encuentra libre de materia orgánica, tal y como se corroboró por FT-IR y TGA. Al calcinar a mayor temperatura, el área superficial decrece, hasta la obtención de la menor área superficial a los 1000 °C. En cuanto a la distribución de tamaño de poro, se pasa de tener una distribución ancha de poro a los 250 °C a una distribución estrecha a los 500 °C, permaneciendo únicamente los poros de mayor tamaño. Sin embargo, los resultados de la muestra calcinada a 700 °C nos indican que el material sigue preservando sus propiedades texturales, como es la conservación de una porosidad adecuada para la retención de las moléculas de colorantes aquí estudiadas y presencia de grupos -OH. Al calcinar a 1000 °C, el óxido deja de ser atractivo para la

adsorción de colorantes orgánicos por la pérdida sustancial del área superficial y su estructura porosa.

El efecto del mesitileno como agente expansor de la porosidad se pudo detectar al emplearse grandes cantidades. Al utilizar pequeños porcentajes (10% en masa), el compuesto permaneció soluble en la mezcla de reacción y debido a las pequeñas dimensiones de la molécula, no se logró producir una modificación en la porosidad (Fig. 5.2). En cambio, cuando se utilizó un 60 y 80%, el mesitileno dejó de ser miscible, formando micelas, que ocasionaron un impedimento estérico. Por consiguiente, la polimerización inorgánica se realizó alrededor de ellas, finalmente eliminadas por la calcinación a 500 y 700 °C, teniendo un aumento en la porosidad en MX. Al comparar los materiales sintetizados a 60 y 80% con mesitileno, se observó un cambio en el tipo de isoterma adquirida. El empleo de un 60% produce isotermas de tipo IV a 500 como a 700 °C. Se obtuvieron distribuciones de tamaños de poro estrechas centradas en 5.7 nm. Aquí la distancia entre las paredes de los poros son lo suficientemente pequeñas, ocasionando una mayor interacción electrostática con las moléculas de N₂ adsorbidas. Pero, al agregar una mayor cantidad de mesitileno (80% en masa) y al calcinar tanto a 500 como a 700 °C, se obtienen isotermas tipo III asociadas a interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato. En estos casos las distribuciones en los tamaños de poros calculadas por BJH son más anchas, teniendo poros de mayor tamaño. Esto se puede explicar por un aumento en la distancia entre las paredes de los poros, generando una disminución en las fuerzas de atracción, principalmente de dispersión y electrostáticas, aunque no se debe descartar una disminución en la disposición de grupos -OH por efecto del mesitileno. De acuerdo con Chi, *et al.* [64], las condiciones del medio, como es la viscosidad, la solubilidad del mesitileno y la temperatura, son factores a considerar en la modulación del tamaño de poro [64]. También se tiene reportado que el efecto del mesitileno depende del momento en que este es agregado a la mezcla de reacción [62]. Sin embargo, el control de estos parámetros no fue un objetivo inicial de la investigación.

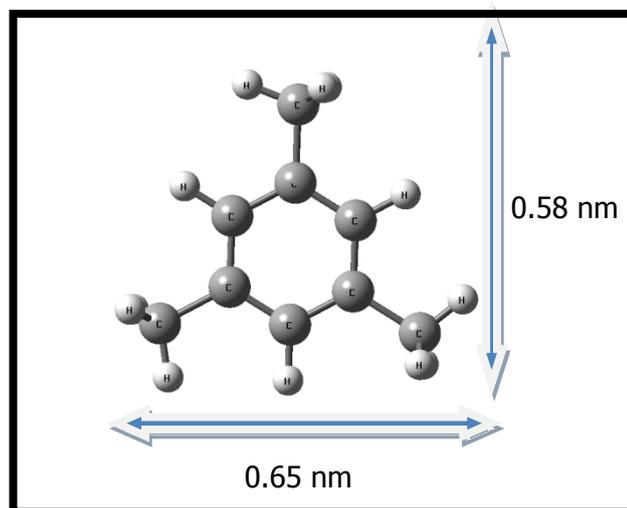


Fig. 5.2. Modelo estructural de la molécula de mesitileno y sus dimensiones.

El valor de la constante C está relacionado con la entalpia de adsorción de la monocapa e indica la magnitud de la energía de interacción del adsorbato con el absorbente [28]. Como se muestra en la Tabla 4.3 la muestra calcinada a 700 °C presenta el valor más grande, deduciendo una fuerte interacción de la superficie con el adsorbato.

Por medio de los resultados de RDF no fue posible distinguir entre las distancias de Si-O y Al-O. Sin embargo, mediante los resultados de ^{27}Al NMR, se pudo deducir que gran parte del aluminio si se encuentra enlazado mayoritariamente a la red de Si en una coordinación tetraédrica [105]. Para el caso de las esferas de coordinación del Si, se detectó una diferencia en el grado de condensación de Si-O asociado principalmente a la temperatura de secado, siendo relevante la abundancia de las unidades Q^3 y Q^2 , relacionadas a la formación de enlaces heteroatómicos Si-O-Al.

Los resultados de la dimensión fractal de las muestras MX impregnadas *in situ* con los colorantes orgánicos se pueden interpretar refiriéndose al proceso de polimerización de las especies tetraédricas T-O-T (T: Al, Si), donde las moléculas de los colorantes orgánicos juegan un papel importante, relacionadas a un impedimento estérico. Es así que las muestras con AL (Fig. 4.34b) o AC (Fig. 4.34c) tengan dimensiones fractales similares, 1.90 y 2.00, respectivamente. Por otro lado, en la muestra MX pura, el mecanismo de crecimiento llega a ser diferente, teniendo una estructura compacta, obteniéndose un valor de $D_f = 2.9$, obteniendo finalmente un material denso por la ausencia de los colorantes durante la etapa de polimerización [106].

Con respecto a las diferencias en los resultados de las distribuciones del tamaño de poro calculadas por fisisorción de nitrógeno (sección 4.3) y SAXS (secciones 4.5.3 y 4.5.5), al tratarse de sólidos porosos con heterogeneidades, el análisis por SAXS comprendió el área inaccesible a las moléculas de N_2 , es decir, que incorpora el área de las burbujas y de los

poros cerrados. Por consiguiente, los diámetros promedios determinados por SAXS para la muestra MX son más grandes que los obtenidos por el método BJH [128].

5.2. Encapsulación de colorantes catiónicos

La matriz es una estructura flexible constituida por silicio y aluminio tetraédrico linealmente ensamblado de forma laminar. Entre las láminas se encontraron poros bidimensionales accesibles a los gases. Este razonamiento es sostenido por los resultados de fisisorción de N_2 . Entonces, las moléculas de colorantes pueden ser retenidas. Cuando se empleó un agente expansor del poro, como el mesitileno, el ángulo entre los tetraedros se modificó tal como se observa en la Fig. 4.28. De acuerdo a la caracterización de los sólidos por FT-IR, fisisorción de nitrógeno, NMR y RDF, se pueden producir las siguientes interacciones principalmente del tipo electrostáticas entre las moléculas del colorante y la matriz, como se esquematiza en el siguiente modelo (Fig. 5.3).

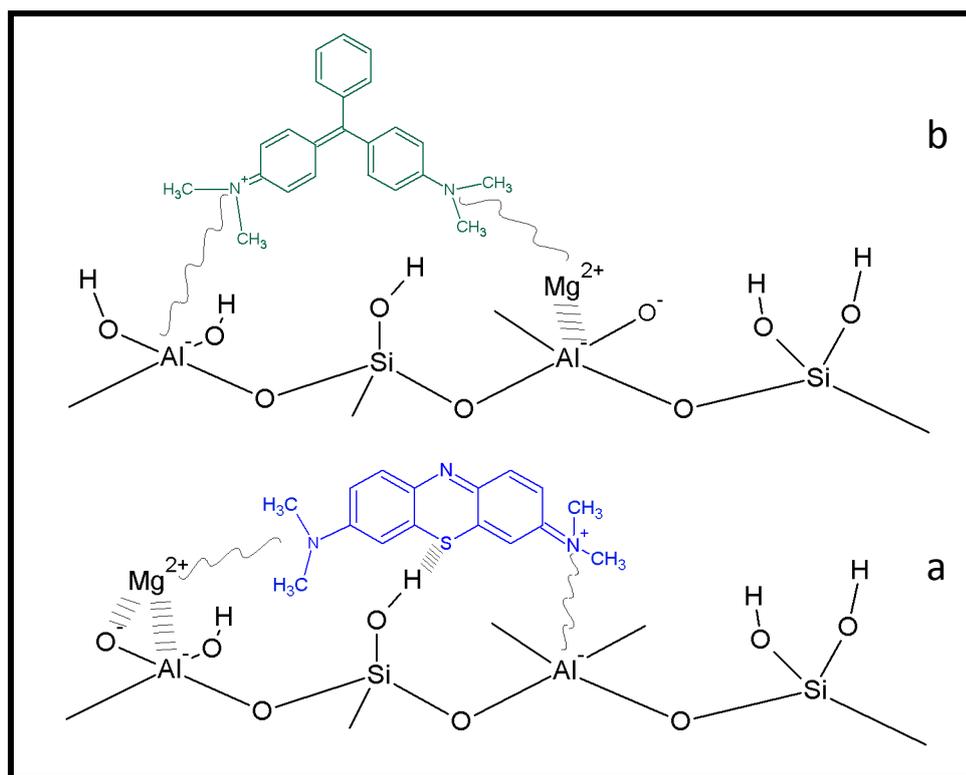


Fig. 5.3. Posible interacción entre los colorantes catiónicos con la superficie del xerogel: a) azul de metileno y b) verde de malaquita.

Entonces, de acuerdo a los resultados de ^{27}Al MAS NMR, ^{27}Al 3MQMAS NMR, los colorantes catiónicos interactúan con los pares metal-oxígeno. Sin embargo, los grupos, Si-OH, así como los cationes Mg^{+2} pueden ser considerados como sitios de estabilización de los colorantes catiónicos, promoviendo su retención en la matriz.

Las moléculas de colorantes estudiadas son lo suficientemente pequeñas y pueden acceder a los poros como se había deducido de los resultados de la distribución de tamaño de poro por SAXS. Pero, el VM ocupa poros más pequeños que el AM, debido a que los poros de menor tamaño obtenidos por SAXS de la muestra MX desaparecen en el primer caso en la preparación *in situ* y únicamente se observan los poros más grandes. Ambas moléculas poseen tamaños aproximadamente similares pero con formas diferentes; el VM (Fig. 5.4b) puede considerarse de conformación globular y el AM (Fig. 5.4a) puede ser visto de forma cilíndrica. La manera en que se distribuyen las moléculas en los poros no se puede explicar únicamente como resultado de un efecto estérico, ya que también interviene una interacción efectiva electrostática entre las paredes de los poros y las moléculas. En algunos casos, las moléculas de colorantes pueden aglomerarse, constituyendo largas entidades que impiden su entrada dentro de los poros de la matriz.

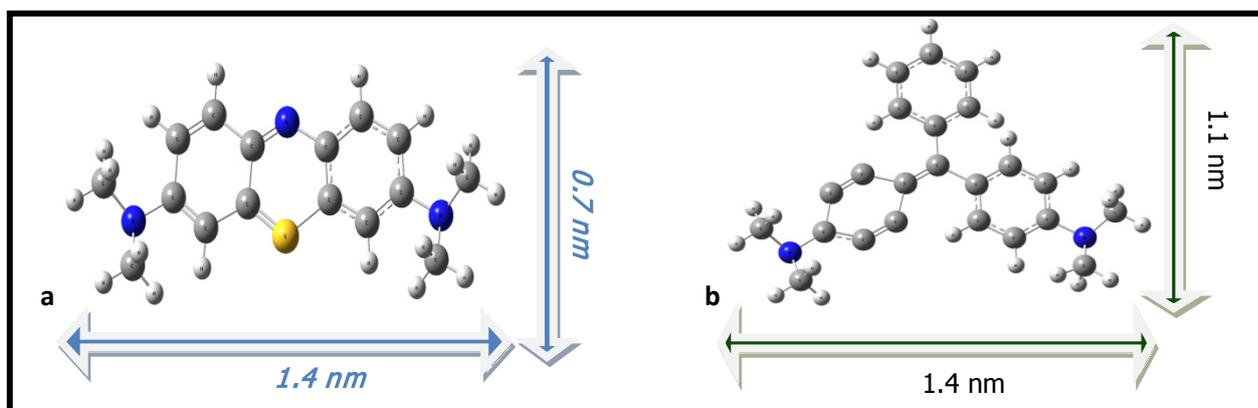


Fig. 5.4. Estructura molecular y dimensiones de colorantes catiónicos: a) AM y b) VM

Clave de colores: H=● , C=● , N=● , S=● , O=●

El verde de malaquita se difunde mejor dentro de los poros y accede a las cavidades más pequeñas, mientras que el AM es retenido en los poros más grandes; el AM no puede difundirse debido a la carga eléctrica localizada en uno de los extremos de la molécula lineal. En el VM la misma carga puede ser deslocalizada por la resonancia en toda la molécula; ver Fig. 5.5. La adsorción en estos poros puede ocurrir a través de un mecanismo de intercambio de ligantes. Las especies orgánicas adsorbidas desplazan a los

grupos OH- de la superficie y forman enlaces parcialmente covalentes con las estructuras catiónicas. Si hay una interacción entre las moléculas de los colorantes, estos deben de formar pequeños aglomerados con radios mayores a 7.0 nm como se observa en los resultados de la distribución del tamaño de poro obtenida por SAXS. Este mecanismo puede explicar por qué el AM no puede introducirse en los poros de menor tamaño y es retenido en las bocas de los poros.

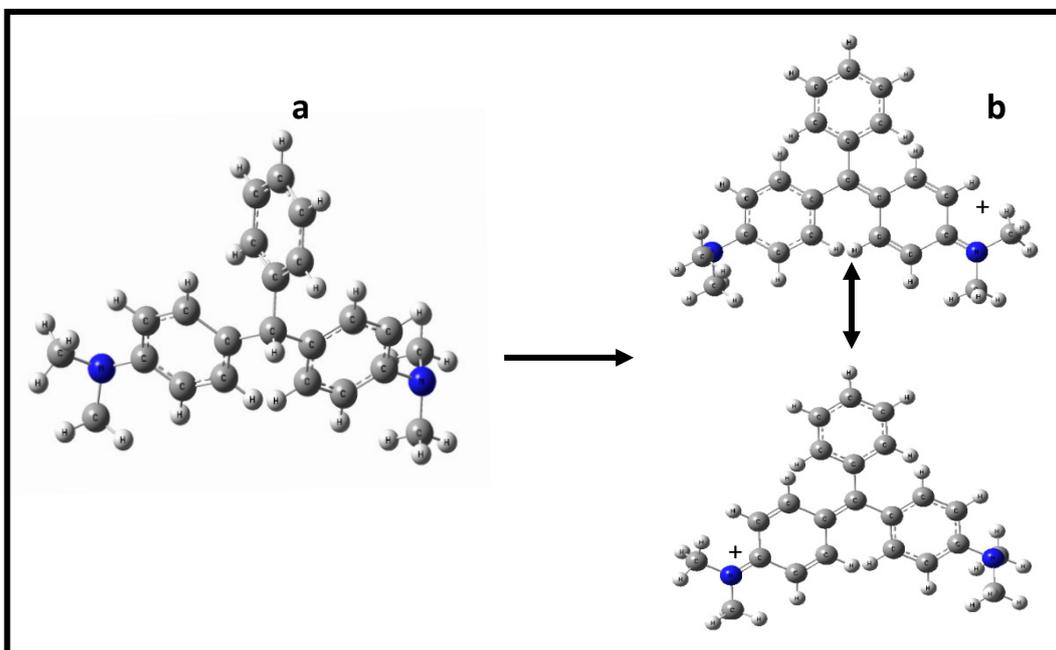


Fig. 5.5. Esquema de las configuraciones de: a) leuco verde de malaquita y b) estructuras de resonancia equivalentes del verde de malaquita.

Clave de colores: H=● , C=● , N=●

Los espectros de UV-Vis revelaron las bandas originadas por la presencia de los colorantes en los sólidos. Se evaluó la agregación molecular, debido a que los grupos cromóforos produjeron aglomerados al interactuar con el óxido mixto, observando desplazamientos en las bandas de adsorción. Los colorantes catiónicos (básicos) sufrieron corrimientos hipsocrómicos al interactuar con el material MX, favoreciendo la formación de pequeños agregados moleculares tipo H [83].

Otro resultado sorprendente fue la estabilidad de los colorantes atrapados. A pesar de que las muestras de MX modificadas *in situ* se lavarón repetidamente por extracción Soxhlet durante 24 h con 2-butanol como solvente, no se detectó la presencia de los cromóforos por UV-Vis en las soluciones de lavado. De este modo, los colorantes se retuvieron en los *xerogels*. Estos resultados coinciden con los reportados por Ibarra *et al.* y Marqués *et al.* [12, 107]. Sin embargo el azul índigo no se retuvo en la matriz, debido a que no posee una carga electrostática y además presenta poca solubilidad.

5.3. Encapsulación de colorantes aniónicos

La banda ancha observada en los espectros de reflectancia difusa de la muestra MX impregnada *in situ* con AL a 498 nm comparada con la banda a 487 nm obtenida de la muestra impregnada mecánicamente (ver Fig. 4.5b y Fig. 4.5c) presenta un desplazamiento que puede explicarse por una encapsulación de las moléculas de AL dentro de los poros de la matriz tanto como monómeros u oligómeros, mientras que en el segundo caso, las moléculas están depositadas formando microcristales en la superficie de la matriz. No hay una diferencia entre las muestras impregnadas con AC (ver Fig. 4.7b y Fig. 4.7c), en ambos casos se observa una banda débil a 573 y 567 nm, respectivamente. En estas muestras las moléculas de AC se adsorbieron principalmente como agregados en la superficie. Estos resultados fueron confirmados de la distribución de tamaño de poro obtenida por SAXS, mostrando que únicamente se llenan los poros de mayor tamaño.

La AL y el AC ocupan poros de radios de tamaños similares, aunque la alizarina tiende a ocupar los de menor tamaño que el AC. Las moléculas de estos colorantes poseen tamaños y formas diferentes; la AL puede considerarse de conformación globular y el AC puede ser visto de forma cilíndrica (ver Fig. 5.6). De manera similar al razonamiento utilizado en los colorantes catiónicos, la forma en que se distribuyen las moléculas en los poros tampoco puede explicarse únicamente como resultado de un efecto estérico. En este caso también se presenta una interacción efectiva electrostática entre las paredes los poros y las moléculas. En ambos casos, las moléculas de colorantes pueden aglomerarse, constituyendo largas entidades que impiden su entrada dentro de los poros de menor tamaño.

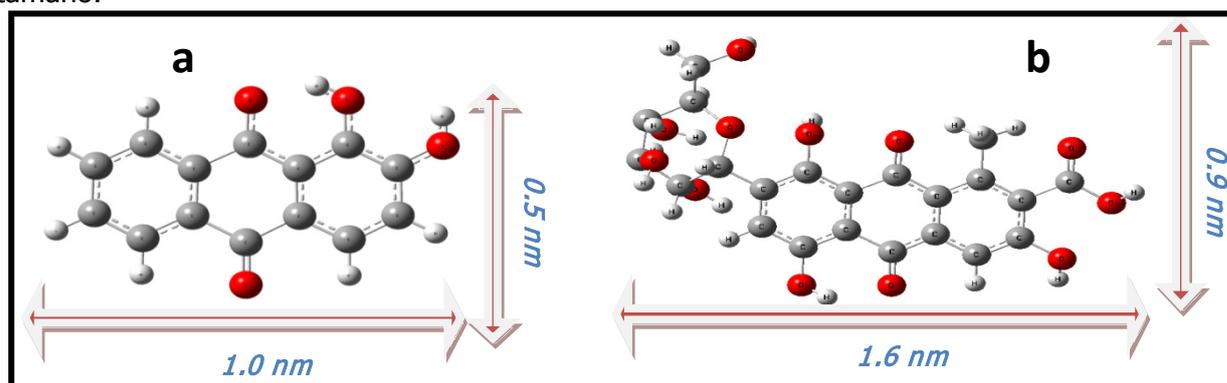


Fig. 5.6. Estructura molecular y dimensiones de colorantes aniónicos: a) alizarina (AL) y b) ácido carmínico (AC)

Los resultados de NMR bidimensional proporcionaron un mayor detalle acerca del arreglo que presentan las moléculas de colorante en la matriz de MX. Se puede notar que no se

genera un cambio en la coordinación en las especies de aluminio por la introducción de los colorantes. Este comportamiento es el mismo que se ha presentado en distintos materiales con contenido de aluminio [40,45], esto quiere decir que la adsorción de los colorantes tanto orgánicos no causa una reconstrucción en la estructura laminar. Los compuestos catiónicos como aniónicos, interactúan fuertemente con los pares metal-oxígeno de la matriz mediante los oxígenos y orbitales π de los colorantes. Reiteradamente, al realizar los análisis de ^{27}Al 3MQMAS NMR, se pudo deducir que los pares Al-O son los sitios preferentes para ser ocupados por los colorantes aniónicos ya que son fácilmente accesibles. En específico, $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ son los sitios activos en donde se localiza un mayor desplazamiento químico al introducir la las moléculas de alizarina. Mientras que por FT-IR se determinó que asimismo, los grupos hidroxilos favorecen la fijación de los colorantes aniónicos como la alizarina, (Fig. 5.7). Entonces, los colorantes orgánicos se adsorben selectivamente, logrando la inmovilización de los cromóforos y esto provoca la transformación de los colorantes a pigmentos híbridos.

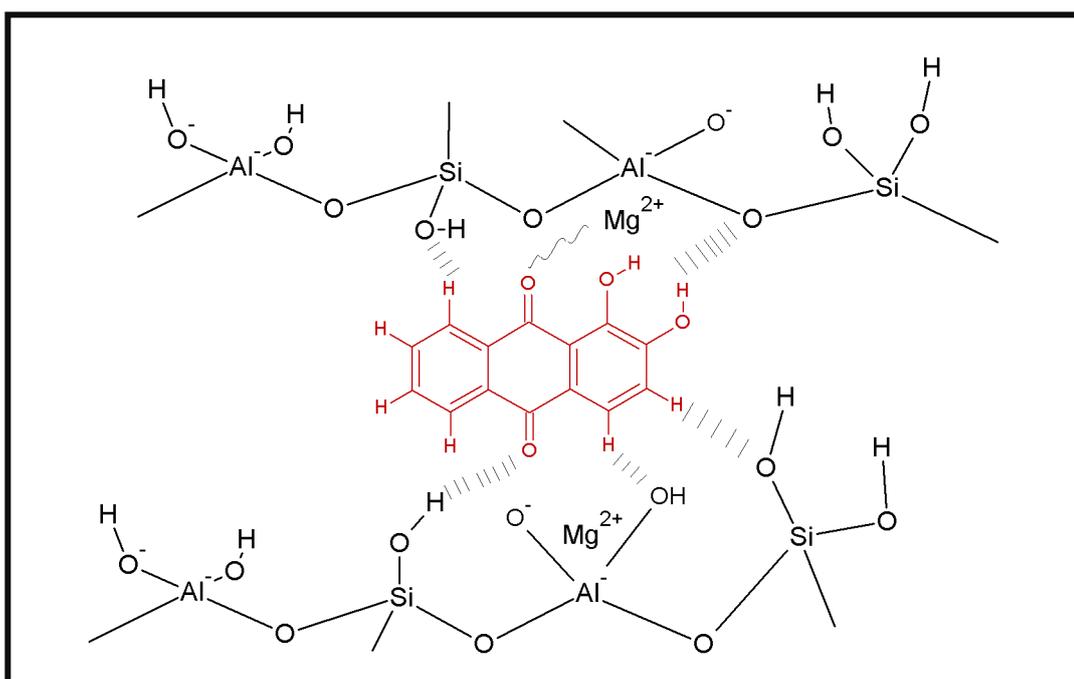


Fig. 5.7. Posible interacción entre los colorantes aniónicos con la superficie del xerogel: a) alizarina y b) ácido carmínico.

No es fácil calcular el porcentaje de la cantidad de colorante atrapado en la matriz directamente de los patrones de TGA debido a la presencia de residuos orgánicos contenidos en los poros del aluminosilicato pero se encontraron diferencias en los gráficos del análisis de DTA que indican la presencia del encapsulamiento de los cinco colorantes utilizados.

Con respecto al azul índigo, por ser un colorante disperso, que no presenta una afinidad a moléculas polares y por consiguiente tampoco a la matriz del óxido, no fue posible encapsularlo ni adsorberlo satisfactoriamente. Su detección por DTA/TGA puede deberse a que pequeñas cantidades del colorante quedaron atrapadas por efecto estérico, referido al crecimiento oligomérico de la red de Si y Al alrededor de las moléculas del azul índigo. Sin embargo, no se logró la obtención de un compuesto colorido al realizar la adición *in situ* y al realizar los análisis por reflectancia difusa tampoco se detectó la presencia de las bandas correspondientes al colorante en la región visible. Por último cabe señalar que fue el colorante con menor fracción de retención en la matriz al realizar el lavado y la extracción Soxhlet. Por lo tanto, el azul índigo no es un colorante apropiado para su encapsulación ni adsorción en materiales con las características expuestas en esta investigación.

5.4. Adsorción de colorantes orgánicos

Se determinó la capacidad máxima de adsorción del material MX calcinado a 250 y 500 °C, obteniendo capacidades similares a estas temperaturas. Posteriormente estos resultados se compararon con la adsorción de un aluminosilicato comercial (caolín, de Aldrich[®]), resultando en capacidades similares al de MX, no obstante los procesos de adsorción entre MX y el caolín son diferentes. La adsorción del AM en caolín genera un buen ajuste matemático con el modelo de Langmuir ($R^2=0.9999$) y se puede deducir que se tiene una distribución homogénea de los sitios activos en la superficie del adsorbente [108].

Cuando la matriz se modifica por la adición de mesitileno y se calcina a 700 °C, las propiedades texturales cambian y se generan poros de diámetros más grandes. Esto deriva en una mayor adsorción del colorante AM, formándose sitios activos homogéneos. [76]. Para realizar la comparación con el caolín, este también se calcinó a 700 °C, se disminuyó su capacidad de adsorción debido a la destrucción de la red porosa (ver Tabla 4.3) y los datos experimentales dejaron de ajustarse apropiadamente al modelo de Langmuir ($R^2<0.798$). Se logró superar las capacidades de adsorción de los materiales zeolíticos; se conservaron las propiedades texturales y una buena capacidad de adsorción del material MX al calcinarlo a temperaturas altas, lo cual puede ser favorable en ciertos casos; y la cualidad inerte del material garantiza su empleo como una opción en la remediación de aguas contaminada con colorantes orgánicos sin que generen un impacto nocivo por su uso.

6. Estudio de citotoxicidad y genotoxicidad del óxido mixto MX propuesto para la remediación de efluentes contaminados por colorantes orgánicos

6.1. Introducción

Para promover el empleo de nuevos materiales que sirvan para la remediación de efluentes, también se deben tomar en cuenta los efectos nocivos que provocan por sí mismos en el entorno, lo que podría derivar en una nueva fuente de contaminación. En años recientes se incrementó el número de investigaciones en pro del medio ambiente por lo que se requieren rutas de síntesis que empleen solventes menos tóxicos, generación de una menor cantidad de subproductos de reacción, reducción en el consumo energético y la obtención de materiales inocuos. En particular, para el desarrollo de procesos que pueden tratar efectivamente los efluentes provenientes de la industria del papel y textil, existen diversos métodos para limpiar el agua contaminada con residuos del proceso de tinción. A nivel industrial, el tratamiento de efluentes de la industria textil puede realizarse por métodos físico-químicos, cuyo propósito es la degradación de sustancias orgánicas; entre éstas se tienen los procesos de extracción, oxidación por ozonación, ósmosis inversa y micro filtración, oxidación electroquímica, coagulación química [109-111]. Sin embargo muchas veces sólo se toma en cuenta la eliminación del color, pero esto no implica que se formen subproductos menos tóxicos a los de partida [112]. Por el contrario, por ejemplo, se conoce que la degradación anaeróbica genera la reducción y disociación de enlaces azo de colorantes derivados de la bencidina, formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas.

La adsorción llega a ser un método efectivo con una rápida disminución de la concentración de colorante disuelto en un efluente. Dentro de los materiales utilizados como adsorbentes se encuentran los materiales zeolíticos y cerámicos [113]. Se sabe que una variedad de estos materiales son inocuos por lo que son ampliamente empleados como biomateriales [114-117] y podrían ser considerados como una alternativa amigable con el medio ambiente para la remediación de efluentes.

La importancia de las pruebas de citotoxicidad y genotoxicidad *in vitro* aplicadas a nuevos materiales se halla en que pueden proveer de resultados relativamente rápidos (dependiendo del tipo de células, tiempo de exposición y parámetros a evaluar), obteniendo información sobre la interacción de los materiales con diversos procesos celulares, subcelulares y moleculares. Uno de los parámetros que proporciona información acerca del grado tóxico de un cierto material en células vivas es el índice mitótico. Este representa la fracción de proliferación en una población celular y se determina por la proporción de células que están en mitosis. Permite determinar si las células en cultivo sobreviven a la exposición a un determinado agente y si conservan su capacidad para

proliferar e, indirectamente, si el ciclo celular sufre alguna alteración. A nivel subcelular (cromosomas), existen marcadores de genotoxicidad que detectan alteraciones en la estructura y número cromosómico. A nivel molecular también hay marcadores de genotoxicidad que evalúan la integridad de la molécula de ADN a través del patrón de migración electroforético (electroforesis unicelular o ensayo cometa) [118,119].

6.2. Metodología experimental

6.2.1. Preparación del óxido mixto MX

El óxido mixto MX se sonicó durante una hora para obtener partículas con tamaños menores a $\sim 3 \mu\text{m}$ y se calcinó durante 24 horas a 500°C . Se esterilizó en autoclave contenido en tubos cónicos de plástico (Nunc) que se emplean para el cultivo de células.

6.2.2. Pruebas de citotoxicidad y genotoxicidad del óxido mixto MX

Se cultivaron linfocitos de sangre periférica de seis donadores (3 hombres y 3 mujeres), sanos con edad promedio de 24 años. Los cultivos se prepararon de acuerdo con el protocolo de Arakaki *et al.* [120] colocando 0.3 mL de sangre heparinizada en tubos de plástico de 15 mL (Nunc), estériles, conteniendo 2.5 mL de medio de cultivo McCoy 5a (Microlab) el cual estaba adicionado con 0.2 mL de fitohemaglutinina (Microlab) y 0.02 mL de una solución antibiótica (penicilina–estreptomicina, Microlab). Se prepararon 6 cultivos por cada donador y todos se incubaron a 37°C .

6.2.3. Exposición de los cultivos de linfocitos al aluminosilicato

Después de 24 horas de incubación, la mitad de los cultivos se transfirieron a los tubos que contenían 0.0125 g (0.005 g/mL) de MX esterilizado (lote experimental) dejando la otra mitad de los cultivos sin exposición alguna (lote testigo). Todos los tubos se re-incubaron a 37°C por 48 horas más.

6.2.4. Cosecha

Una hora antes de la cosecha, los cultivos se adicionaron con 0.125 mL colcemida a 10 mg/mL (Microlab) con el fin de detener el ciclo celular en metafase. Las células se separaron por centrifugación (1500 rpm, 10 min). Posteriormente se aplicó un tratamiento hipotónico (KCL 0.075 M, J. T. Baker) seguido de fijación con solución de Carnoy (metanol:acac, 3:1, J. T. Baker). Las preparaciones se tiñeron con colorante de Giemsa al 10 % (Merck) y se analizaron con un microscopio óptico (Zeiss).

6.2.5. Evaluación de la citotoxicidad: Índice mitótico

La proporción de células en metafase (IM) fue determinada de un total de 6, 000 linfocitos por lote y por donador.

6.2.6. Evaluación de la genotoxicidad:

a) Alteraciones cromosómicas numéricas y estructurales

Para determinar si el material induce alteraciones numéricas, es decir, si altera el número diploide $2n= 46$ se utilizaron las mismas preparaciones empleadas para el índice mitótico. Se contaron los cromosomas presentes en cada una de 120 células por lote de cada donador y se obtuvo el número modal. Para determinar la frecuencia de alteraciones estructurales, se analizaron 60 metafases de excelente calidad por lote de cada donador registrando cambios estructurales en los cromosomas, en particular hendiduras sencillas y dobles (*gaps*, G' y G'') y rompimientos sencillos y dobles (*breaks*, B' y B''), en una o ambas cromátidas.

b) Ensayo cometa

Se cultivaron linfocitos de otros seis donadores (tres hombres y tres mujeres), siguiendo el mismo procedimiento descrito hasta el punto 6.2.4. Los cultivos fueron procesados siguiendo el protocolo para el ensayo cometa alcalino [121] con el propósito de probar si el material inducía rompimientos sencillos de la cadena de ADN, es decir, que en un punto de la doble hélice una de las cadenas se rompe y la otra permanece inalterada. El procedimiento consistió de las siguientes etapas. Se prepararon geles de agarosa (Sigma) sobre portaobjetos esmerilados (Fisher); seguidos de una segunda capa de agarosa de bajo punto de fusión (LMP), mezclada con una alícuota de 50 μ L de muestra con células testigo o expuestas al MX; finalmente se cubrió con una tercera capa utilizando 75 μ L agarosa LMP. Los geles se incubaron en una solución de lisis durante 1 h a 4 °C, después fueron inmersos en una solución buffer de electroforesis durante 20 min y se expusieron a una corriente eléctrica de 25 V, 300 mA, durante 20 min. Al término de la electroforesis, los portaobjetos se lavaron tres veces con una solución buffer de neutralización en periodos de 5 min, se les adicionó a cada preparación 50 μ L de bromuro de etidio a 20 mg/mL (Sigma) y se guardaron en cámaras húmedas, en la oscuridad, durante 24 horas a 4 °C. Las preparaciones se revisaron usando un microscopio de fluorescencia (Olympus), se tomaron imágenes digitales de las preparaciones que posteriormente fueron procesadas en el programa computacional CROMAGEN[®], se recabó el número de células

con y sin daño y se midió la longitud de migración del ADN en aquellos núcleos que presentaron daño. Se analizaron un total de 300 células por lote y por donador.

6.3. Resultados

6.3.1. Índice mitótico

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. 1 y Fig. 6. 1. Se observa que hay variación en la respuesta de cada uno de los donadores debida a la variabilidad biológica natural [122-124]. No se registró diferencia significativa entre los donadores masculinos y femeninos, $x = 3.3$ y 2.6 , respectivamente ($p > 0.05$, Tukey). El promedio del índice mitótico (IM) obtenido en ambos lotes es similar y, la diferencia entre ellos, no es estadísticamente significativa ($p > 0.05$, Tukey). Estos resultados muestran que el óxido mixto MX no es citotóxico, pues los linfocitos sobreviven a la exposición del material poroso y conservan su capacidad de proliferación.

Tabla 6.1. Índice mitótico por donador en cultivos de linfocitos humanos expuestos a MX.

SEXO	DONADOR	IM	
		Testigo	Experimental
Masculino Prom test = 3.23 Prom exp = 2.6	1	2.5	2.3
	2	4.0	3.5
	3	3.2	2.0
Femenino Prom test = 4.5 Prom exp = 3.1	4	5.2	3.9
	5	2.4	2.5
	6	5.9	3.4
Promedio		3.80 ± 0.34	2.90 ± 0.21

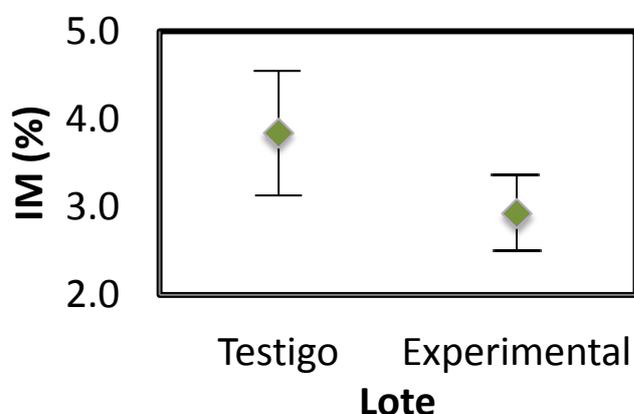


Fig. 6.1. Comparación del índice mitótico en el lote testigo y experimental.

6.3.2. Alteraciones cromosómicas

Se conoce que ciertos agentes afectan la división celular por la interrupción del aparato mitótico, generando células hijas con diferente número cromosómico de la condición diploide normal, $2n=46$ [125-127]. El número cromosómico modal (más frecuente) encontrado en los cultivos de los lotes testigo y experimental de todos los donadores fue de $2n=46$, es decir, se conservó el número cromosómico de nuestra especie. En promedio más del 60% de las mitosis analizadas en ambos lotes mostraron ese número (Fig. 6.2).

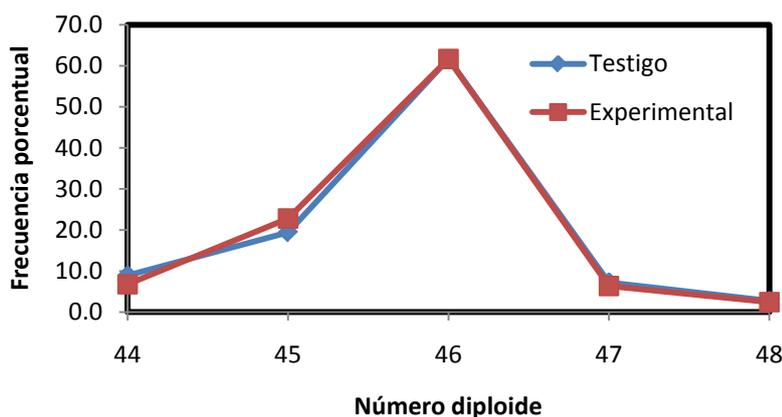


Fig. 6.2. Distribución del número cromosómico de las células de los lotes testigo y experimental.

Con respecto a las alteraciones estructurales, tampoco se registró diferencia significativa entre los cultivos expuestos al material y el testigo. La frecuencia de los rompimientos en una o ambas cromátidas fue de 0.01 para ambos lotes (χ^2 , $p>0.05$); ver Tabla 6.2. No se tomaron en cuenta las hendiduras (*gaps*) debido a que se desconoce su significado biológico.

Tabla 6.2. Frecuencia de aberraciones cromosómicas en una y ambas cromátidas en células en cultivos de linfocitos humanos de los lotes testigo y expuestos al óxido mixto MX.

MX (mg/ml)	G'	G''	B'	B''	Células totales (CT)	$F = \frac{B' + B''}{CT}$
Testigo	16	8	2	0	215	0.01
0.005	14	2	1	1	274	0.01

G', G''= hendiduras cromáticas e isocromáticas, respectivamente; B', B''= rompimientos cromatídicos e isocromatídicos.

6.3.3. Ensayo cometa

En la Tabla 6.3 se presenta la longitud promedio de migración del ADN en aquellas células que presentaron daño en el lote testigo como en el experimental. Los valores son similares y las diferencias no son estadísticamente significativas (Tukey, $p > 0.05$). Esto significa que se preserva la integridad molecular del ADN, en otras palabras, la presencia del óxido no incrementa significativamente la frecuencia de rompimientos simples en la molécula de ADN. Cuando se analizan los datos de la distribución, se encuentra que una gran proporción de células de ambos lotes están en el intervalo de menor migración y que en intervalos mayores de 20 μm el porcentaje de células decrece drásticamente confirmando que el material MX no es genotóxico a nivel molecular.

Tabla 6.3. Proporción de células con daño en el ADN, promedio de migración de ADN y distribución de la migración del ADN en cultivos de linfocitos expuestos al material MX.

Lote	Migración promedio del ADN (μm)	Distribución porcentual de migración del ADN			
		1-20 μm	21-40 μm	41-60 μm	61-80 μm
Testigo	23.9 \pm 0.64	50.1	32.6	12.1	5.2
Experimental	22.2 \pm 0.64	57.2	22.0	17.2	3.6

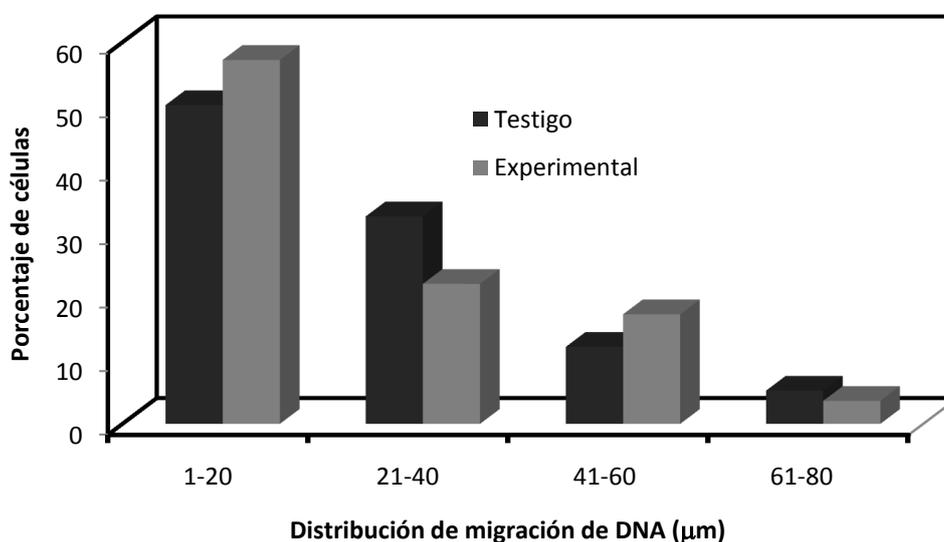


Fig. 6.3. Distribución de la longitud de migración del ADN observada en los lotes testigo y experimental.

6.4. Discusión

Al determinar por el IM que el material no es citotóxico, se puede deducir que al exponer el material a las células linfáticas, este permite su supervivencia, sin que se interfiera el mecanismo de proliferación celular que es de 24 horas aproximadamente. La variabilidad biológica encontrada entre los donadores probablemente puede ser atribuida a los diferentes niveles de sensibilidad de cada donador. De los resultados de las alteraciones numéricas se puede deducir que los cromosomas se unen correctamente a las fibras del huso acromático durante la división celular y que las partículas del óxido no interfieren con la formación del aparato mitótico ni con la distribución equitativa de los cromosomas entre las células hijas.

En cuanto las alteraciones cromosómicas, se observa que la cromatina (ADN, proteínas histonas y no histonas) conservan íntegra su estructura en presencia del aluminosilicato amorfo. Los resultados de aberraciones cromosómicas se corroboran por el análisis hecho en el ensayo cometa, en donde no se encontró diferencia significativa en la frecuencia de rompimientos sencillos de la cadena de ADN estimada a través de la longitud de la migración electroforética de esa molécula.

El criterio para la selección de la concentración del material puede ser un factor a considerar con respecto a los resultados obtenidos. En este caso, la cantidad de óxido disperso en los cultivos celulares coincide con el utilizado en las isotermas de adsorción, en donde se puede probar su efectividad de adsorción de colorantes orgánicos. Probablemente el diseño de la ruta de síntesis de este material que emplea solventes inofensivos como el etanol y el 2-butanol, pequeñas cantidades de NaOH y la eliminación de residuos orgánicos producida por la calcinación de la muestra contribuyan a la inocuidad de MX. Con base en estos resultados, se puede respaldar su empleo como material adsorbente en efluentes coloridos.

6.5. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el material carece de potencial citotóxico y genotóxico, es decir, no es letal, ni daña al material genético y mantiene íntegra la estabilidad del ADN. Estas cualidades lo llevan a ser una alternativa amigable con el medio ambiente que puede contribuir a la eliminación de colorantes en efluentes contaminados.

7. Conclusiones

Se desarrolló una metodología para la obtención de óxidos amorfos vía el proceso sol-gel. De las muestras preparadas sólo el óxido mixto, denominado MX tuvo las características para ser usado como un material encapsulante. La estructura porosa se diseñó *ad hoc* para encapsular los colorantes AM, VM, AL y AC usando el procedimiento denominado *in situ*.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se pueden considerar tres factores importantes en la síntesis de los xerogeles sintetizados que repercuten en la encapsulación de colorantes orgánicos: (1) la composición química de los materiales, (2) la relación molar Si/Al, (3) los valores de la relación molar de H₂O empleada en la hidrólisis y (4) la dimensión fractal y porosidad. La retención de los colorantes en la matriz MX se pudo explicar por la afinidad de los grupos polares presentes en las moléculas de los colorantes. Se encontró que el ácido carmínico (AC) se depositó en la superficie de la matriz, debido a los tamaños de los aglomerados formados, mientras que el azul índigo (AI) no pudo ser retenido por la falta de grupos polares afines a la matriz. MX también posee un área superficial y diámetros de poro adecuados para la adsorción de colorantes orgánicos y que al ser modificado con mesitileno se logrará aumentar la capacidad de adsorción, convirtiéndolo en una opción para la remediación de efluentes contaminados con colorantes.

Al emplear alcóxidos metálicos como precursores en la síntesis de zeolitas, se obtuvieron materiales con estructuras amorfas en el intervalo de 25 a 1000 °C, pasaron de xerogeles (geles secos) a óxidos mixtos. La evolución del material consistió en la eliminación de residuos orgánicos, la deshidroxilación superficial, la disminución del área superficial y distribución del diámetro de poro.

Las propiedades texturales se modificarán en algunos casos usando mesitileno como un agente expansor de la porosidad, incrementando las capacidades de adsorción del azul de metileno, superando las de un aluminosilicato comercial. A nivel molecular, la incorporación del mesitileno da como resultado la distorsión de los ángulos en T-O-T como fue demostrado por los cálculos hechos de los resultados de las funciones de distribución radial.

La inocuidad de MX lo hace una opción para la limpieza de efluentes contaminados con colorantes catiónicos y aniónicos .

8. Perspectivas

Emplear el material MX en la problemática local de la remediación de efluentes contaminados por colorantes orgánicos, como es el caso de la zona textil del poblado de San Martín Texmelucan en el estado de Tlaxcala, México.

Evaluar la degradación fotoquímica y el efecto del pH de los pigmentos obtenidos, con miras hacia su posible empleo como nuevos pigmentos.

Realizar un registro espectrofotométrico del color en los pigmentos obtenidos. Proponiendo un estudio colorimétrico con el propósito de obtener una representación numérica de los diferentes colores en las materiales impregnados.

Complementar la caracterización del óxido mixto MX con un análisis elemental y de ^{25}Mg MAS NMR, para obtener información sobre el ambiente químico de los óxidos en la matriz.

Diseñar y probar otros materiales que puedan ser capaces de adsorber colorantes del tipo disperso como es el azul índigo que es utilizado frecuentemente para teñir mezclilla.

Realizar un estudio teórico de las moléculas de los colorantes orgánicos en donde se calculen las isosuperficies del potencial electrostático y funciones de Fukui, que indican las regiones con mayor acumulación de carga negativa (electrones) y sitios con mayor reactividad, respectivamente, con el fin de realizar una comparación entre los cromóforos y llegar a obtener un método predictivo en la retención de los colorantes en matrices inorgánicas.

Bibliografía

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-gel science, the physics and chemistry of the sol-gel process. Academic Press. San Diego, CA USA 1990.
- [2] D. Avnir. Organic chemistry within ceramic matrixes: doped sol-gel materials. *Acc. Chem. Res.* 28, 1995, 328-334
- [3] J. Livage. Sol-gel processes. *CR Acad. Sic. Paris*, 322, 1996, 417
- [4] D. Levy. Photochromic sol-gel materials. *Chem. Mater.* 9, 12, 1997, 2666-2670
- [5] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Ribot, M. In. Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 19, 2000, 31-38
- [6] D. W. Breck. Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons, New York 1974.
- [7] S. Kowalak, A. Jankowska, S. Zeidler, S. Wieckowski. Sulfur radicals embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites. *J. Solid State Chem.* 180, 2007, 1119-1124
- [8] R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo. On the nature of the sulfur chromophores in ultramarine blue, green, violet, and pink and of the selenium chromophore in ultramarine selenium: characterization of radical anions by electronic and resonance raman spectroscopy and the determination of their excited-state geometries. *Inorganic Chemistry* 22, 1983, 2766-2772
- [9] S. Kowalak, A. Jankowska, S. Zeidler. Ultramarine analogs synthesized from cancrinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 93, 2006, 111-118
- [10] D. N. Bakoyannakis, G. A. Stdidis, D. Zamboulis, D. A. Jannakoudakisb. Studies of alizarine adsorption from solution on to aluminium hydroxide gels. *J. Chemical Technology & Biotechnology* 58, 2007, 247
- [11] S. Murcia-Mascaro, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, M. V. Canamares, J. V. Garcia-Ramos, Spectroscopic identification of alizarin in a mixture of organic red dyes by incorporation in Zr-ormosil. *J. Raman Spectrosc.* 36, 2005, 420

- [12] I. A. Ibarra, S. Loera, H. Laguna, E. Lima, V. Lara. Irreversible adsorption of an aztec dye on fractal surfaces. *Chem. Mater.* 17, 2005, 5763
- [13] E. Lima. Una paleta de colores ilimitada: los pigmentos híbridos. *Materiales avanzados* 9, 2009, 9-14
- [14] M. R. Van De Mark, K. D. Sandefur, K. A. Durham. Paint. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, 17, 2005, 1-24 (versión en línea)
URL:
<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/archlema.a01/current/html>
- [15] I. Del Rio. Grana fina cochinilla, regalo de México para el mundo. Instituto estatal de ecología de Oaxaca. México 2006
- [16] H. Laguna, S. Loera, I. A. Ibarra, E. Lima, M. A. Vera, V. Lara. Azoic dyes hosted on hydrocalcite-like compounds: non-toxic hybrid pigments. *Microporous and Mesoporous Materials* 98, 2007, 234-241
- [17] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. V. Duffel, R. A. Schoonheydt. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 51, 91-138
- [18] S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao. Fabrication of dye-infiltrated macroporous silica for laser amplification. *Journal of non-crystalline solids* 345&346, 2004, 438-442
- [19] B. C. Dave, J. E. A. Ottosson. Sol-gel encapsulation of molecules to generate functional optical materials: a molecular programming approach. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 31, 2004, 303-307
- [20] M. Sharma, D. Mohan, R. D. Singh, N. Singh. Study of emission characteristics in laser dye mixtures encapsulated in silica gel matrices. *Optical materials* 30, 2008, 1273-1283

- [21] V. K. Garg, R. Kumar, R. Gupta. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments* 62, 2004, 1-10
- [22] M. M. Solis. Estudio del mecanismo de acción del ABTS y la lacasa para la oxidación de compuestos orgánicos. Tesis para obtener el grado de doctor en biotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana, México 2005
- [23] N. S. E. Ahmed y R. M. El-Shishtawy. The use of new technologies in coloration of textile fibers. *Journal of Material Science* 45, 2010, 1143-1153
- [24] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, Q. Kang. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials* 172, 2009, 99-107
- [25] S. Wang, H. Li, L. Xu. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 2006, 71-78
- [26] A. Alinsafi, F. Evenou, E. M. Abdulkarim, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments* 74, 2007, 439-445
- [27] M. Muruganandham, M. Swaminathan. Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments* 68, 2006, 133-142
- [28] S. J. Gregg and K. S. Sing. Adsorption surface area and porosity. Academic Press. Londres 1982, pp.1-10
- [29] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, 603-619
- [30] G. D. Stucky, E. J. Mac Dougall. Imaging and manipulating molecules on a zeolite surface with an atomic force microscope. *Science* 247, 1990, 669

- [31] L. C. Klein. Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and specialty shapes. Noyes Publications. U.S.A., New Jersey, 1988, pp 2-13
- [32] P. Bosch, I. Shifter. La zeolita. Una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica. México, 1988
- [33] Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. Atlas of zeolite framework types. Elsevier. Sexta edición, 2007
- [34] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progr. Sol. St. Chem. 18, 1988, 259
- [35] M. A. García-Sánchez, A. Campero. Insertion of lanthanide porphyrins in silica gel. Journal of Non-Crystalline Solids 296, 2001, 50-56
- [36] M. A. García-Sánchez, A. Campero, Ma de L. Avilés. Decomposition of metal tetrasulphophthalocyanines incorporated in SiO₂ gels. Journal or Non-Crystalline Solids 351, 2005, 962-969
- [37] M. Ehrl, H. W. Kindervater, F. W. Deeg. Optical spectroscopy of thiazine and oxazine dyes in the cages of hydrated and dehydrated faujasite-type zeolite: molecular dynamics in a nanostructured environment. Journal. Phys. Chemistry 98, 1994, 11756-11763
- [38] R. Hoppe, G. Schulz-ekloff, D. Wöhle. Synthesis, location and photoinduced transformation of zeolite-encaged thioindigo. Langmuir 10, 1994, 1517-1523
- [39] S. Kowalak, A. Jankowska. Application of zeolites as matrices for pigments. Microporous and Mesoporous Materials 61, 2003, 213-222
- [40] M. Doğan, Y. Özdemir, M. Alkan. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes and Pigments. 75, 2007, 701-713

- [40] E. Lima, P. Bosch, S. Loera, I. A. Ibarra, H. Laguna, V. Lara. Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices. *Applied Clay Science* 42, 2009, 478-482
- [41] M. Shunsuke, F. Koji, N. Kazuki, H. Kazuyuki. Fabrication of dye-infiltrated macroporous silica for laser amplification. *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346, 2004, 438-442
- [42] L. L. Díaz-Flores, J. González-Hernandez, V. Vorobiev. Preparation and optical properties of SiO₂ sol-gel made glass colored with carminic acid. *Journal of Sol-Gel and Technology* 33, 2005, 261-267
- [43] J. Yuan, S. Zhou, G. Gu. Encapsulation of organic pigment particles with silica via sol-gel process. *Journal of Sol-Gel and Technology* 36, 2005, 265-274
- [44] Z. Wu, L. You, H. Xiang, Y. Jiang. Comparison of dye adsorption by mesoporous hybrid gels: understanding the interactions between dyes and gels surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 2006, 346-352
- [45] T. Ren, Z. Yuan, B. Su. Encapsulation of direct blue dye into mesoporous silica-based materials. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 300, 2007, 79-87
- [46] M. Eloy. Tratamiento de efluentes generados por la industria textil, aplicando sistemas biotecnológicos y electroquímicos. Tesis para obtener el grado de maestro en tecnología avanzada. Centro de Investigaciones en Biotecnología Aplicada. Tlaxcala, México 2008
- [47] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dye and pigments* 63, 2004, 243-250
- [48] J. de Souza, N. Bezerra, L. E. Almeida. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of colloid and interface science* 298, 2006, 515-522

- [49] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M. S. Çelik. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments* 62, 2004, 49-60
- [50] G. Atun y G. Hisarli. Adsorption of carminic acid, a dye onto glass powder. *Chemical Engineering Journal* 95, 2003, 241-249
- [51] Y. Zou, B. X. Han. Activated carbons from chinese coals have been prepared by chemical activation technology. *Energy and Fuel* 15, 2001, 1383-1386
- [52] R. A. Shawabkeh, Synthesis and characterization of activated carbo-aluminosilicate material from oil shale. *Microporous and Mesoporous Materials* 75, 2004, 107-114
- [53] S. B. Wang, L. Li, H. Wu, Z. H. Zhu. Unburned carbon as a low-cost adsorbent for treatment of methylene blue-containing wastewater. *Journal of Colloid Interface Science* 292, 2005, 336-343
- [54] V. P. Vinod, T. S. Anirudhan. Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. *Water Air Soil Pollut* 150, 2003, 193-217
- [55] B. K. Nandi, A. Goswami, M. K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials* 161, 2009, 387-395
- [56] Y. Lu, G. Z. Cao, R. P. Kale. Controlling the porosity of microporous silica by sol-gel processing using an organic template approach. *Materials Research Society* 435, 1996, 271
- [57] C. Roger, D. W. Schaefer, G. B. Beaucage, M. J. Hampden-smith. General routes to porous metal oxides via inorganic and organic templates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2, 1993, 67
- [58] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlender. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemistry Society* 114, 1992, 10834

- [59] S. Cabrera, J. E. Haskouri, J. Alamo, Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes. *Advanced Materials* 11, 1999, 379-381
- [60] A. Barrer. Hydrothermal chemistry of silicates. Part XIV. Zeolite crystallization in presence of mixed bases. *Journal of Chemical Society A* 9, 1970, 1470-1475
- [61] V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, B. L. Su, Highly selective oxidation of aromatic hydrocarbons (styrene, benzene and toluene) with H₂O₂ over Ni, Ni-Cr and Ni-Ru modified MCM-41 catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 142B, 2002, 1213-1220
- [62] Z. Shan, J. C. Jansen, W. Zhou, T. Maschmeyer. Al-TUD-1, stable mesoporous aluminas with high surface areas. *Applied Catalysis, A: General* 254, 2003, 339-343
- [62] T. Lu, X. Yao, G. Q. Lu, Y. He. Controlled evolution from multilamellar vesicles to hexagonal mesostructures through the addition of 1,3,5-trimethylbenzene. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 2009, 368-373
- [63] A. Ahmed, R. Clowes, E. Willneff, H. Ritchie, P. Myers, H. Zhang. Synthesis of uniform porous silica microspheres with hydrophilic polymer as stabilizing agent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2010, 602-608
- [64] F. Chi, Y. Guo, Y. Liu, Q. Huo. Size-tunable and functional core-shell structured silica nanoparticles for drug release. *Journal Phys. Chemistry C* 114, 2010, 2519-2523
- [65] S. Budavari. *The merck index of chemicals and drugs*. Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey, 1989
- [66] E. J. Matadamas, *Oro azul el índigo*, Universidad Autónoma Chapingo, México, 2005
- [67] M. Magini, A. Cabrini, Programme en FORTRAN IV pour l'analyse des données expérimentales relatives à la diffusion des rayons X par des substances liquides, amorphes et microcristallisées, *J. Appl. Crystallography* 5, 1972, 14.

- [68] H. Kraus, R. Prins, A27Al MQMAS and Off-Resonance Nutation NMR Investigation of Mo-P/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalyst precursors. *J. Phys. Chem*, 100, 1996, 1636-16345
- [69] C. J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, 1990, pp 581-583
- [70] K. Wojtach, M. Laczka, K. Cholewa-Kowalska. Characteristics of colored inorganic-organic hybrid materials. *J. Non-Crystalline Solids* 353, 2007, 2099-2103
- [71] L. Valdez. Desarrollo experimental de materiales inorgánicos de Si-Ti-Zr. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Universidad Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza" campo: II. México, D.F. 1998
- [72] R. Mendoza. Membranas ultramicroporosas de silicato de titanio obtenidas para la separación de gases. Para la obtención del grado de: doctor en ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2001
- [73] K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, part A*, John Wiley & Sons, New York. Quinta edición, 1997, pp 257, 357
- [74] *The aldrich library of FT-IR spectra*. Vol. 3. Sigma-Aldrich Co. Segunda edición, 1997, p 4379a
- [75] T. Lopez, M. Asomoza, L. Razo, R. Gómez. Study of the formation of silicoaluminates by the sol-gel method by means of IR, DTA and TGA. *J. Non-Crystalline Solids* 1989, 108, 45-48
- [76] T. Fukui, C. Sakurai, M. Okuyama. Structure and hydrolysis of a complex alkoxide as a cordierite precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* 139, 1992, 205-214
- [77] Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang. Encapsulation of fluorescein into MCM-41 mesoporous molecular sieve by a sol-gel method. *Materials Letters* 48, 2001, 44-48
- [78] M. Roulia, A. A. Vassiliadis. Interactions between C.I. basic blue 41 and aluminosilicate sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 2005, 37-44

[79] Nassau K. Color. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, 7, 2004, 303-341 (versión en línea)

URL:

<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/colonass.a01/current/html>

[80] M. V. Orna, The Chemical origins of color, Journal of Chemical Education, 55, 1978, 478-484

[81] H. Zollinger. Color Chemistry. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. Editorial VHG. E. U. A. Segunda edición, 1991.

[82] K. Bergmann, C. T. O'Konski. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite 1963, 2169-2177

[83] J. Bujdák, M. Janek, J. Madejová, P. Komadel. Influence of the layer charge density of smectites on the interaction with methylene blue. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94, 1998, 3487-3492

[84] J. Panitz, F. Geiger. Leaching of the anthraquinone dye solvent blue 59 incorporated into organically modified silica *xerogels*. Journal of Sol-Gel Science and Technology 13, 1998, 473-477

[85] C. J. Brinker, W. Scherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, New York 1990, pp 521-526

[86] C. J. Brinker, W. Scherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, New York 1990, pp 547-560

[87] S. Thoma, T. Nenoff. Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol-gel precursors. Microporous and Mesoporous Materials 41, 2000, 295-305.

[88] E. Chagarov, J. B. Adams, J. Kieffer. Application of design of experiments methodology to optimization of classical molecular dynamics generation of amorphous SiO₂ structure. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng 12, 2004, 337

- [89] H. Klug, L. Alexander. X-ray diffraction procedures, John Wiley and Sons, New York, 1954
- [90] David S. Wragg, Russell E. Morris, Allen W. Burton. Pure silica zeolite-type frameworks: a structural analysis. *Chem. Mater.* 20, 2008, 1561–1570
- [91] Susan E. Lattuner, Joseph Sachleben, B. Iversen, Jonathan Hanson, G. D. Stucky. Covalent Guest-Framework Interactions in heavy metal sodalites: structure and properties of thallium and silver sodalite, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 7135-7144
- [92] R. Keren, H. Talpaz. Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. *Soil. Sci. J. Am. Soc.* 48, 1984, 555
- [93] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B. L. Su, Facile and Generalized Preparation of Hierarchically Mesoporous–Macroporous Binary Metal Oxide Materials, *Chem. Mater.* 16, 2004, 5096-5106.
- [94] E. Lima, M. J. Martínez-Ortiz, E. Fregoso, J. Mendez-Vivar. Capturing natural chromophores on natural and synthetic aluminosilicates. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170B, 2007, 2110-2115
- [95] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 2007, 180–184
- [96] S. M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, K. Damodaran, M. Pruski. Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 95, 2006, 286–295
- [97] J. X. Lin, S. L. Zhan, M. H. Fang, X. Q. Qian. The adsorption of dyes from aqueous solution using diatomite. *J. Porous Mater* 14, 2007, 449-455
- [98] S. J. Allen, G. McKay, J. F. Porter. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 2004, 322-333

- [99] M. A. E. Hamzawy, F. Ashraf. Sol-gel preparation of boron-containing cordierite $Mg_2(Al_4-xB_x)Si_5O_{18}$ and its crystallization, *Materials Characterization* 57, 2006, 414–418
- [100] J. Parmentier, S. Vilminot. Influence of transition metal oxides on sol-gel mullite crystallization. *Journal of Alloys and Compounds* 264, 1998, 136–141
- [101] Chang-Whan Won, Bernard Siffert, Preparation by sol-gel method of SiO_2 and mullite ($3Al_2O_3, 2SiO_2$) powders and study of their surface characteristics by inverse gas chromatography and zetametry, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 131, 1998, 161-172
- [102] C. Pacurariu, I. Lazau, Z. Ecsedi, R. Lazau, P. Barvinschi, G. Marginean. New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 707–710
- [103] D. V. Makarov, A. T. Belyaevskii, D. P. Nesterov, M. F. Yusupova, A Study of the Mechanism and Kinetics of Interaction between Nepheline Powder and Ammonium Hydrofluoride, *Russian Journal of Applied Chemistry* 80, 2007, 175.
- [104] C. J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, San Diego, 1990, p 544.
- [105] G. Pérez López. Efectos de adición de Al^{+3} y Si^{+4} en la actividad catalítica del Ni y Pt soportados en TiO_2 y en óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ y TiO_2-SiO_2 . Para obtener el grado de doctor en ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2008.
- [106] M. Kriechbaum, G. Degovics, J. Tritthart, P. Laggner. Fractal structure of portland cement paste during age hardening analyzed by small-angle x-ray scattering. *Progress in Colloid & Polymer Science* 79, 1989, 101-105
- [107] B. Marqués, S. Leiva, A. Cantín. J.L. Jordá, M. J. Sabater, A. Corma, S. Valencia, F. Rey. Charge matching between the occluded organic cations and zeolite framework as structure directing effect in zeolite synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis* 174, 2008, 249

- [108] M. Roulia, A. A. Vassiliadis. Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite. *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 2008, 732-740
- [109] P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr. Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 10, 2006, 3468-3473
- [110] R. Zemaitaitiene, E. Zliobaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis. The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 214, 2003, 37-47
- [111] T. Kim, J. Yang, S. Kim. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 112 2004, 95-103
- [112] A. Anastasa, F. Spina, V. Prigione , V. Tigini, P. Giansanti ,G. Cristina. Scale-up of a bioprocess for textile wastewater treatment using *bjerkandera adusta*. *Bioresource Technology* 101, 2010, 3067–3075
- [113] S. Wang, H. Li, L. Xu. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 2006, 71-78
- [114] H. Türkez y T. Sisman. Anti-genotoxic effect of hydrated sodium calcium aluminosilicate on genotoxicity to human lymphocytes induced by aflatoxin B1. *Toxicology and Industrial Health* 23, 2007, 82-89
- [115] Ma. A. Aguilar, Ma. C. Piña, R. Ma. López, L. Rodríguez, F. C. M. Driessens. Cytotoxic and genotoxic effects of the exposure of human lymphocytes to a calcium phosphate cement in vitro. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* 3, 2005, 29-34
- [116] H. Oudadesse, A. C. Derrien, S. Martin, H. Chair, G. Cathelineau. Surface and interface investigation of aluminosilicate biomaterial by the "in vivo" experiments. *Applied Surface Science* 255, 2008, 593-596
- [117] A. M. Macmillan, D. Panek, C. D. McGuinness, J. C. Pickup, D. Graham, W. E. Smith. Improved biocompatibility of protein encapsulation in sol-gel materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49, 2009, 380-384

- [118] F. Faust, F. Kassie, S. Knasmüller, R. H. Boedecker, M. Mann, V. Mersch-Sundermann. The use of the alkaline comet assay with lymphocytes in human biomonitoring studies. *Mutation Research* 566, 2004, 209-229
- [119] A. Hartmann, U. Plappert, F. Poetter, W. Suter. Comparative study with alkaline comet assay and the chromosome aberration test. *Mutation Research* 536, 2003, 21-38
- [120] D. Arakaki, R. Sparkes, Microtechnique for culturing leukocytes from whole blood. *Cytogenetics* 2, 1963, 57
- [121] N. Singh, M. McCoy, R. Tice, E. Schneider, A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individuals cells. *Exp. Cell. Res.* 175, 1988, 184-191
- [122] P. Ostrosky-Wegman. El índice mitótico y la cinética de proliferación en el monitoreo biológico. *Gac. Med. Mex.* 30 1994, 423-427
- [123] E. Rojas, R.Montero, L. Herrera. Are mitotic index and lymphocyte proliferation kinetics reproducible endpoints in genetic toxicology testing? *Mutat. Res.* 282, 1992, 283-286
- [124] M. A. Aguilar, E. Espinosa, L. Rodríguez, M.C. Piña. Biocompatibility in vitro tests of ZinalcoTM. *Mutat Res* 446, 1999, 129-134
- [125] P. V. Jallepalli, C. Lengauer, Chromosome segregation and cancer: cutting through the mystery. *Nature* 1, 2001, 109-17
- [126] T. Wittmann, A. Hyman, A. Desai. The spindle: a dynamic assembly of microtubules and motors. *Nature Cell Biol.* 3, 2001, 28-34
- [127] A. Kramer, K. Neben, A. D. Ho. Centrosome replication, genomic instability and cancer. *Leukemia* 16, 2002, 767–775
- [128] P. Bosch, V. H. Lara. Difracción y fluorescencia de rayos X para químicos. Materiales policristalinos. Editorial Terracota, México D.F., 2010

Anexo 1.

Función de distribución radial

Si el material estudiado no es cristalino, es decir, que el orden se presenta sólo a corto alcance, en el difractograma no aparecen picos agudos, sino anchos, indefinidos y poco intensos que abarcan intervalos angulares de más de 10° (2θ). En este caso es imposible identificar el compuesto o determinar los parámetros de red, pues no existe una red cristalina propiamente dicha.

Sin embargo, se puede establecer una relación entre las distancias interatómicas más probables presentes en el compuesto y la forma del patrón de difracción. Los resultados se expresan según una función de distribución radial en la cual aparecen picos para ciertos radios; dichos picos corresponden a las distancias interatómicas más probables presentes en el material.

Las distancias se atribuyen a ciertas parejas de átomos a partir de datos conocidos. Este análisis no identifica a qué pareja de átomos se debe la distancia observada, sólo la mide. En un sólido amorfo los átomos tienen vecinos permanentes, pero no hay ninguna estructura que se repita, sólo existen configuraciones locales. Sin embargo, los átomos tienen tamaños bien definidos y hay distancias de mínimo acercamiento. Por lo tanto, los sólidos amorfos, presentan una estructura bien definida referida a un origen que se encuentra en el centro de un átomo promedio. Este tipo de estructura es lo que se expresa con una función de distribución radial $4\pi r^2 \rho(r)$, tal que $4\pi r^2 \rho(r) dr$ es el número de centros de átomos entre las distancias r y $r + dr$ desde el centro del átomo promedio antes mencionado.

Experimentalmente, los difractogramas deben obtenerse a valores de s tan grande como sea posible con radiación estrictamente monocromática ($s = 4\pi \sin\theta / \lambda$). Para alcanzar tales valores se suele medir el patrón de difracción en un tubo de ánodo de molibdeno (0.71 \AA). Así se alcanzan valores de s aproximados a 20 \AA^{-1} [128].

Anexo 2.

Dispersión de rayos X a ángulos pequeños

Una propiedad típica de un objeto fractal con un tamaño idealmente infinito es que presenta una escala invariable (autosimilar), esto significa que su estructura (volumen o superficie) tiene la misma apariencia en todas las escalas. En este formalismo una estructura puede caracterizarse con el parámetro de dimensión fractal, D_f , definido como el exponente de la ley de escalamiento que relaciona la masa de un objeto, M con su tamaño, R , por medio de la siguiente relación:

$$M \sim R^{D_f}.$$

En los métodos de dispersión, especialmente SAXS, se utiliza frecuentemente como la herramienta para determinar la dimensión fractal de manera experimental como se describirá más adelante en la Ley de Porod .

Una variación continua o discontinua de la densidad electrónica produce una dispersión de rayos X a ángulos pequeños. Es decir, cuando un conjunto de finas partículas dispuestas al azar se encuentran en el paso de un haz muy fino de fotones, se comprueba un ensanchamiento del haz. Son las heterogeneidades en un medio continuo las que darán lugar a la dispersión de rayos X a ángulos pequeños, trátase de poros, partículas, precipitados en las aleaciones, variación de la cristalinidad en polímeros. Los cambios en la densidad electrónica de un medio que atraviesa el haz generan tal ensanchamiento.

La forma del haz dispersado $I(q)$ puede correlacionarse con el tamaño de los objetos que lo dispersan. Si se trata de un sólido poroso, será con el tamaño y la forma de sus poros. La morfología de las entidades dispersoras, y no de su naturaleza, será la que determine la forma del haz dispersado.

Convencionalmente, la intensidad dispersada se suele analizar utilizando dos aproximaciones. Por un lado, se ha propuesto una ecuación exponencial y, por otro, una fórmula polinomial. La primera se conoce como la Ley de Guinier y la segunda como la Ley de Porod. La Ley de Guinier coincide bien con los datos experimentales en los ángulos muy pequeños, por lo que será muy útil si las heterogeneidades dispersoras son relativamente grandes, mientras que la Ley de Porod es la más adecuada para ajustar la parte más alejada de la intensidad.

La Ley de Guinier se expresa como:

$$I(q) = \exp(-Rgq^2)$$

Donde q es el parámetro angular definido por $q=4\pi\text{sen}(\theta/\lambda)$, pero en los ángulos pequeños $\text{sen}\theta=\theta$ y, por lo tanto, $q=4\pi(\theta/\lambda)$, siendo θ el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de la radiación. R_g es el radio de giro y se determina fácilmente a partir de la pendiente de la curva $\text{Log } I(q)$ en función de q^2 .

La Ley de Porod se expresa como:

$$I(q) = Aq^4$$

Pero si la colimación es lineal, la expresión válida es $I(q)=A/q^{3+B}$. Aquí se incorpora además la constante B , que representa el fondo continuo del experimento. La constante A , que es la ordenada en el origen del gráfico $q^3 I(q)$ versus q^3 (colimación lineal) resulta ser:

$$A = S(\rho-\rho_0)^2/8\pi^3$$

Donde ρ y ρ_0 son dos densidades: una corresponde a la partícula y la otra al medio en el que se encuentran. La constante A es proporcional a S que es el área de las partículas dispersoras por gramo de muestra. Si se trata de un sólido poroso, ésta área corresponderá también el área inaccesible a los gases, es decir, que incorpora el área de las burbujas y de los poros cerrados.

La Ley de Porod, tal y como se expresa, se cumple cuando la frontera entre el medio y las partículas dispersoras es nítida, pero si ésta no es uniforme y presenta fluctuaciones en la densidad electrónica localmente, se dice que hay desviaciones a la Ley de Porod. La ley se vuelve:

$$I(q) = A/q^{D_f}$$

Esta ecuación es válida mientras $1/q$ se mantenga en el intervalo que va del radio de la partícula al del cúmulo (para ser exactos, su radio de giro o longitud de correlación). Por lo tanto, de la pendiente del gráfico del logaritmo de la intensidad en función de q , se obtiene no sólo la dimensión fractal (D_f) del objeto dispersor, sino también el dominio fractal.

La forma de las heterogeneidades responsables de la dispersión de rayos X a ángulos pequeños se infiere a partir de una gráfica conocida como gráfica de Kratky, es decir, $q^2 I(q)$ en función de q . Si la curva obtenida es una parábola, las heterogeneidades son esferas, si se obtiene una recta, la forma es fibrilar. Por último, si es media parábola, se trata de láminas [128].

**ESTUDIO DE MATERIALES POROSOS
CON PROPIEDADES
ESTRUCTURALES PARA ATRAPAR
COLORANTES ORGÁNICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA

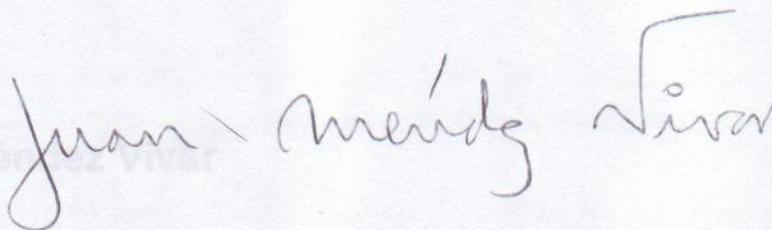
ORLANDO MARTÍNEZ ZAPATA

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química) presenta

Orlando Martínez Zapata

asesor:

Dr. Juan Méndez Nivar



México D.F., junio de 2011

Junio de 2011