

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física



Síntesis y caracterización de la sílice mesoporosa ordenada
SBA-15 y compuestos relacionados tipo $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

María Estefanía Ascanio

Tutor: MSc. Jackeline Quiñones

Caracas, Marzo 2011

Síntesis y caracterización de la sílice mesoporosa ordenada
SBA-15 y compuestos relacionados tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

María Estefanía Ascanio

Trabajo especial de grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por la bachiller
María Estefanía Ascanio Arteaga como
requisito parcial para optar al título de
Licenciada en Física.

"All our science, measured against reality, is primitive and childlike—and yet it is the most precious thing we have".

Albert Einstein

RESUMEN

Síntesis y caracterización de la sílice mesoporosa ordenada SBA-15 y compuestos relacionados tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15

María E. Ascanio A.

Universidad Central de Venezuela

En este trabajo se sintetizó SBA-15 mediante el método sol-gel. Se utilizaron temperaturas de tratamiento hidrotérmico de 35 °C, 65 °C y 100°C. Para la SBA-15/100 se utilizaron dos métodos de secado: convencional por evaporación y liofilización. A partir de las muestras obtenidas se elaboraron compuestos del tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15, para lo cual se introdujo la SBA-15 en el proceso de síntesis del óxido MO. Fe₂O₃ en condiciones de atmósfera inerte.

La caracterización de la estructura porosa de los sólidos se realizó por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET), a partir de las isotermas de N₂ a 77 K. La muestra SBA-15 sintetizada a 100 °C presentó el ciclo de condensación más marcado, la mayor área superficial y la presencia de microporosidad. Las muestras SBA-15 sintetizadas a 65 °C y 35 °C, mostraron la ausencia de microporosidad, un aspecto fundamental que caracteriza a la SBA-15. La muestra SBA-15 liofilizada resultó con un área superficial y volumen de poros menor a la secada en estufa.

Los estudios de difracción de rayos X a bajo ángulo indicaron la formación de la SBA-15, con ligeras diferencias estructurales entre las muestras evaporada y liofilizada. La caracterización del óxido de hierro elaborado previamente a la síntesis de los compuestos MO.Fe₂O₃/SBA-15 indica que el método usado permitió obtener ferrita de hierro nanométrica con un tamaño de partícula menor a 20 nm. Sin embargo no se logró identificar la fase ferrita en los compuestos a través de las técnicas de caracterización empleadas. El análisis magnético por magnetometría de muestra vibrante, dio como resultado un comportamiento superparamagnético para la ferrita y en los compuestos MO.Fe₂O₃/SBA-15 se verificó un comportamiento de tipo paramagnético.

DEDICATORIA

Primero que todo se la dedico a Dios y a mis ángeles, quienes han sido mi motivación espiritual en los momentos difíciles.

A mi adorada familia: mi papá **Ysidro Ascanio**, mi mamá **Milagros Arteaga de Ascanio**, *Nitis*, *Sury*, *Ichirito* y *Miski*. Mi vida no estaría completa sin ustedes, fueron los pilares que me sostuvieron cuando sentía que no podía seguir. Los amo.

A esa persona tan especial , mi *toñito*. Llegaste en el momento indicado, y fuiste la luz que necesitaba durante ese tiempo de oscuridad. Mi apoyo incondicional en la realización de este trabajo, te amo.

AGRADECIMIENTOS

Sin duda alguna expreso mi más profundo agradecimiento a mi tutora la profesora **Jackeline Quiñones**, por darme la oportunidad de realizar mi T.E.G. con ella. Excelente profesional, dedicada a lo que hace, y con una calidad humana incuestionable.

Al profesor **John Mantilla** por darme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Caracterización de Muestras Policristalinas.

A **Osiris Barrios** (futura colega) y a mis amigos de pasillo, que aunque nos veamos por poco tiempo, nuestras conversaciones y encuentros me alegran el día.

A la **Dra. Gema González** y al profesor **Igor Bautista** del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del IVIC, por colaborar en la realización de los análisis de las muestras de mi trabajo.

Al CDCH-UCV por el financiamiento a través del Proyecto de Grupo PG-03-00-6850-2007.

A todas aquellas personas, que de alguna forma colaboraron para que este trabajo pudiera ser culminado.

Índice general

Índice de figuras	9
Introducción	12
1. MARCO TEÓRICO	14
1.1. Sólidos porosos	14
1.2. Síntesis de sólidos porosos	15
1.2.1. Síntesis mediante la utilización de plantillas	17
1.2.2. Síntesis mediante autoensamblaje molecular	17
1.2.3. Síntesis restringidas espacialmente	19
1.2.4. Procesos involucrados en la síntesis de sólidos porosos	19
1.3. Sílice mesoporosa ordenada tipo SBA-15	22
1.4. Compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$	25
1.4.1. Síntesis de compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$	29
1.5. Caracterización de la estructura porosa	30
1.5.1. Porosidad	30
1.5.2. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para medidas del área superficial	35
1.5.3. Microporosidad mediante el método t-plot	37
1.6. Caracterización estructural	38
1.6.1. Difracción de Rayos X	42
1.7. Caracterización magnética	46
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
2.1. Síntesis de sílice mesoporosa tipo SBA-15	49

	8
2.2. Síntesis de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	52
2.3. Caracterización del Material	55
2.3.1. Área superficial específica (BET)	55
2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	55
2.3.3. Difracción de Rayos X	56
2.3.4. Magnetometría de Muestra Vibrante	57
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1. Caracterización de la Sílice Mesoporosa SBA-15	59
3.1.1. Área superficial específica (BET)	59
3.1.2. Difracción de Rayos X	64
3.1.3. Microscopía Electrónica	66
3.2. Caracterización de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃	70
3.3. Caracterización de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	74
3.3.1. Difracción de Rayos X	74
3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	75
3.3.3. Magnetometría de Muestra Vibrante	76
Conclusiones	80
Recomendaciones	82
Apéndice A	83
Apéndice B	85
Bibliografía	91

Índice de figuras

1.1. Clasificación de poros [11]	15
1.2. Esquema formación de poros [12]	15
1.3. Técnicas de construcción de sólidos porosos [12]	17
1.4. Estructuras micelares [11]	18
1.5. Esquemmatización del punto triple de un solvente [16]	21
1.6. Interacciones electrostáticas de algunos sólidos porosos [17]	23
1.7. Red hexagonal y vista en 2D de la base rómbica de la red [7]	24
1.8. Ordenamiento hexagonal de los poros y porosidad complementaria [7]	24
1.9. Estructura espinela normal [20]	26
1.10. Dominios magnéticos [21]	27
1.11. Estructura de la magnetita [21]	27
1.12. Estructura de la hematita[19]	28
1.13. Zonas de llenado de la monocapa y la multicapa [4]	31
1.14. Tipos de isothermas de adsorción [4]	32
1.15. Tipos de histéresis y posibles estructuras porosas [4]	34
1.16. Condensación capilar de acuerdo al tamaño de poro [4]	34
1.17. Gráfica BET [24]	36
1.18. Adsorción de Nitrógeno en función de t [24]	38
1.19. Señales generadas cuando un rayo de electrones de alta energía interactúa con el espécimen [31]	39
1.20. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión [16]	40
1.21. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido [16]	41

	10
1.22. Sistemas Cristalinos [21]	42
1.23. Redes de Bravais [21]	43
1.24. Difracción de rayos x por dos planos de átomos [16]	44
1.25. Diagrama Difractómetro[16]	45
1.26. Ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético [19]	47
1.27. Curva de magnetización de partículas superparamagnéticas de AgFe [19]	48
2.1. Esquema de Síntesis SBA-15	50
2.2. Síntesis SBA-15	51
2.3. Esquema de síntesis compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃	52
2.4. Esquema de síntesis compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	53
2.5. Síntesis de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	54
2.6. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220	56
2.7. Difractómetro Instituto de Ciencias de la Tierra	57
2.8. Magnetómetro de Muestra Vibrante IVIC	58
3.1. Isotermas correspondientes a las muestras SBA-15/100 SBA-15/65 y SBA-15/35	60
3.2. Isotermas correspondientes a las muestras SBA-15/100 sintetizadas con las mismas condiciones	62
3.3. Isotermas correspondiente a la SBA-15 liofilizada comparada con la SBA-15 calcinada (síntesis 1)	63
3.4. Difractogramas correspondientes a la SBA-15 en condiciones estándar realizado con K _α Co	64
3.5. Difractogramas correspondientes a la SBA-15/100 y SBA-15/Lio realizados con K _α Cu	65
3.6. Micrografía de SEM SBA-15 sintetizada a 100 ° secada en estufa	67
3.7. Micrografías de la SBA-15/100 Secada en estufa	68
3.8. Micrografías de la SBA-15 Liofilizada	68
3.9. Micrografías de la SBA-15/35	69
3.10. Difractograma de la muestra MO.Fe ₂ O ₂ realizado con K _α Co	70

3.11. Comparación del difractograma con la ficha 00-019-0629 (líneas azules) correspondiente a la magnetita sintética	71
3.12. Micrografía de la muestra MO.Fe ₂ O ₃ , la micromarca representa 50 nm	73
3.13. Difractograma de las muestras MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15 y MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15 Lio realizados con K _α Cu calcinadas a 200°	74
3.14. Micrografía de la muestra MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	75
3.15. Micrografía de la muestra MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15 Lio	75
3.16. Curva de magnetización correspondiente a la muestra Fe ₃ O ₄ medida a 300 K	76
3.17. Curvas de magnetización de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15 medidas a 300 K	77
3.18. Curvas de magnetización de compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15 Lio medidas a 300 K	78

INTRODUCCIÓN

La lista de logros en la ciencia de los materiales, las cuales incluyen el descubrimiento de zeolitas sintéticas y los nanotubos de carbono, fue expandida en 1992 gracias a los trabajos de la Mobil Oil Corporation en la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas autoensambladas. Estos trabajos iniciaron una red de búsqueda intensiva en el desarrollo de materiales mesoporosos ordenados (OMMs), es decir, materiales cuyo tamaño de poro se encuentra entre los 2 y 50 nm organizados en arreglos hexagonales, cúbicos o laminares.[1–3].

Dentro de este grupo, los materiales mesoporosos basados en sílice atraen la atención debido a sus potenciales aplicaciones que van desde la adsorción, catálisis y limpieza ambiental hasta nanotecnología y medicina. El uso de sílice para para la síntesis de estos materiales proporciona un sinfín de posibilidades para la creación de diversas estructuras, superficies químicas y morfologías [4].

Las sílices mesoporosas ordenadas poseen propiedades atractivas como una alta área superficial específica, un gran volumen de mesoporos y poros de tamaños ajustables. Estas sílices pueden ser sintetizadas en forma de partículas de diferentes figuras y tamaños . A su vez las sílices mesoporosas son utilizadas como plantillas duras para fabricar carbones mesoporosos, polímeros, metales, óxidos metálicos y otros materiales no basados en sílice [5, 6].

La mayoría de los trabajos reportados hasta ahora [7] se han enfocado en la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas con poros tipo canales. Uno de los materiales más estables y versátiles fue reportado en 1998 por Zhao y col. [5], la sílice mesoporosa tipo SBA-15.

Esta puede ser sintetizada mediante el método Sol-Gel en un medio ácido [8] utilizando un copolímero de tres bloques (Pluronic P-123) y varias fuentes de sílice (TEOS).

La SBA-15 posee una simetría hexagonal bidimensional y exhibe características muy atractivas que incluyen una alta área superficial específica (500 a 750 m²/gr), grandes poros tipo canal ordenados hexagonalmente y conectados mediante porosidad complementaria, es decir, microporos y pequeños mesoporos presentes en las paredes de la sílice [9]. Este tipo de estructura es una ventaja para procesos de catálisis en las que se ven envueltas moléculas de gran tamaño [10]. Además, puede ser empleado como encapsulador de fármacos o de nanopartículas magnéticas para ser utilizado en aplicaciones biomédicas.

De esta manera surge la idea de incorporar nanopartículas de compuestos de hierro (ferritas) en la estructura de la SBA-15, con la finalidad de estudiar el efecto de la incorporación en la estructura porosa de la SBA-15 e identificar las propiedades magnéticas de los nuevos compuestos sintetizados.

Este es el primer trabajo de investigación enmarcado dentro del Proyecto de Grupo PG-03-00-6850-2007 financiado por el CDCH-UCV que tiene como nombre: "Producción y caracterización de compuestos nanoestructurados multifuncionales de sílice mesoporosa mediante hornos convencionales y microondas", bajo la supervisión de la Msc. Jackeline Quiñones.

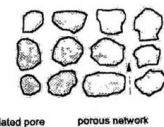


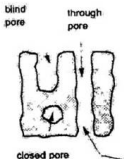



MARCO TEÓRICO

1.1. Sólidos porosos

Los sólidos porosos han sido estudiados intensivamente durante los últimos años. La presencia de poros representa en sí características superficiales y estructurales únicas que otros materiales no poseen. Generalmente los sólidos porosos contienen espacios vacíos que le permiten adsorber cualquier tipo de fluido y que hacen que sean apropiados en aplicaciones técnicas como catálisis, intercambio iónico, sensores, aislamiento molecular y procesos de purificación.

Los poros se clasifican en dos tipos: **poros abiertos** los cuales poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material y los **poros cerrados** que se encuentran totalmente aislados del exterior.

En la siguiente tabla (Figura 1.1) se clasifican los poros según su geometría y por su tamaño de acuerdo a lo establecido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Disponibilidad a un Fluido Externo	Geometría	Tamaño del Poro*
Abiertos 	Poros Cilíndricos 	Macroporos > 50 nm
	Poros en forma de rendija 	
Cerrados 	Espacios Huecos entre esferas 	Mesoporos 2 nm – 50 nm
	En Forma de Pote de tinta 	
	En forma de Embudo 	Microporos < 2 nm

* De acuerdo a la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)

Figura 1.1: Clasificación de poros [11]

1.2. Síntesis de sólidos porosos

El uso de moléculas orgánicas permite preparar materiales porosos cuyas características puedan ajustarse variando los parámetros de síntesis. El principio esencial para la formación de poros a cualquier escala es acomodar el precursor inorgánico alrededor de bloques orgánicos que son los ordenadores de la estructura final, tal como se muestra en la figura 1.2

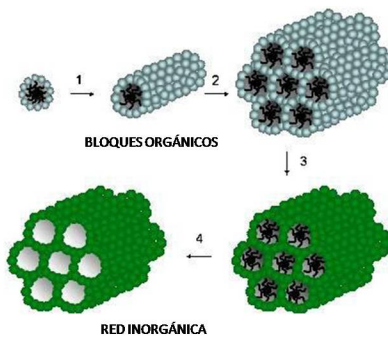


Figura 1.2: Esquema formación de poros [12]

Durante la síntesis de estos materiales, que se lleva a cabo en condiciones hidrotermales

(aumento de temperatura a presión constante), debemos prestar atención a la naturaleza del precursor inorgánico [3, 4, 10]. En particular los alcóxidos metálicos (ROM) son reactivos adecuados para la síntesis de numerosos sólidos porosos, debido a:

- Su alta pureza.
- Se pueden hidrolizar lentamente, es decir, el desdoblamiento del compuesto (formación de grupos OH) por acción del agua se realiza gradualmente favoreciendo la interacción con la plantilla.
- La gran variedad en los que se encuentran disponibles comercialmente.

De igual forma, las plantillas utilizadas deben cumplir con los siguientes requisitos:

- Estabilidad en el medio de reacción, que fortalezca la estructura de la molécula plantilla.
- Tipo de interacción con el precursor, por lo general interacciones electrostáticas. (Sección 1.3).
- Posibilidad de ser eliminado al finalizar la reacción de síntesis mediante procesos de calentamiento como la calcinación.

Teniendo conocimiento de esto, encontramos tres técnicas para la construcción de materiales porosos:

1. La utilización de plantillas (Figura 1.3 A) en torno a las cuales crece el sólido (color amarillo). Estas plantillas mantienen su forma original durante la síntesis.
2. El crecimiento de sólidos alrededor de estructuras supramoleculares (azules y verdes) en la figura 1.3 B. La estructura se forma previamente a partir de moléculas individuales.

3. Mediante el uso de moldes (azul oscuro) en la figura 1.3 C, que restringen el crecimiento del sólido en su interior.

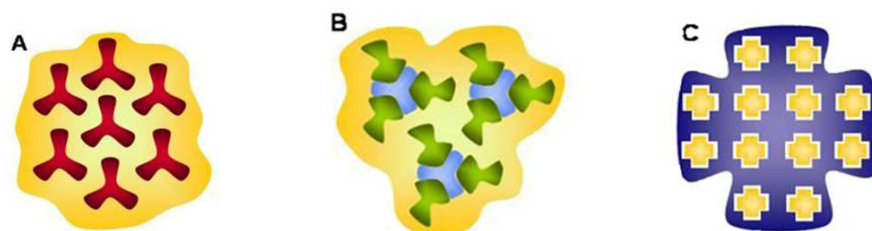


Figura 1.3: Técnicas de construcción de sólidos porosos [12]

1.2.1. Síntesis mediante la utilización de plantillas

Esta estrategia de síntesis está basada en la utilización de moléculas orgánicas como plantillas las cuales dirigen la formación de sólidos en torno a ellas, estas plantillas se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material poroso [12].

Entre los materiales preparados mediante el uso de plantillas orgánicas destacan las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos (tamaño de poro inferior a los 2 nm) ampliamente utilizados en catálisis, separación, adsorción e intercambio iónico. [1]

1.2.2. Síntesis mediante autoensamblaje molecular

La síntesis mediante autoensamblaje molecular se diferencia de la anterior en que las moléculas orgánicas utilizadas para estructurar el material final no conservan su forma y tamaño durante la síntesis del sólido poroso. Siguiendo esta estrategia de síntesis, se han preparado numerosos sólidos de porosidad controlada, y se han utilizado una gran variedad de moléculas orgánicas capaces de autoensamblarse.

Estas moléculas orgánicas, responsables de la estructuración del sólido, son *anfifílicas*, es decir, están formadas por al menos dos dominios con propiedades muy diferenciadas, en general una zona *hidrofílica* y otra *hidrofóbica* [13]. Esta característica, propia de

los tensioactivos catiónicos y los copolímeros de tres bloques (hidrofílico-hidrofóbico-hidrofílico), induce la organización supramolecular o autoensamblaje de estas moléculas en *micelas* de distintas geometrías.

Las micelas se conoce como un conglomerado de moléculas el cual alcanza una posición favorable de acuerdo al medio en que se encuentre. Las micelas formadas en un ambiente acuoso pueden tener una variedad de formas, con un exterior hidrofílico y un núcleo hidrofóbico (Figura 1.4 a y b). En un ambiente no polar, como aceite, se formarían micelas inversas con un exterior hidrofóbico y un núcleo hidrofílico como se muestra en la figura 1.4 c y d.

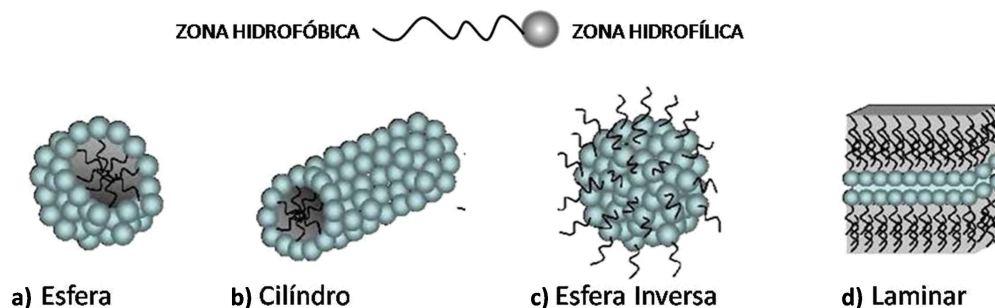


Figura 1.4: Estructuras micelares [11]

La formación de micelas en la síntesis de sólidos porosos ocurre de dos maneras diferentes:

1. Antes de la formación del sólido **-Mecanismo de Cristal Líquido-** en el que el sólido crece en torno a una estructura micelar previamente formada.
2. Durante la formación del sólido poroso **-Mecanismo Cooperativo-** en el que la interacción entre la estructura micelar y el precursor inorgánico induce la formación del sólido [11].

Las estructuras preparadas mediante autoensamblaje molecular son, en general, más grandes que las que se obtienen con plantillas orgánicas [14]. Este tipo de síntesis produce

un ordenamiento a escalas en torno al nanómetro, originando materiales mesoporosos. El gran tamaño de los mesoporos (2 - 50 nm) facilita el acceso de reactivos al interior del sólido lo que permite procesar moléculas voluminosas que no pueden acceder al interior del sólido con poros más pequeños, como por ejemplo las zeolitas.

1.2.3. Síntesis restringidas espacialmente

Las técnicas descritas hasta ahora presentan algunas limitaciones en cuanto al control macroscópico del sólido, que en general, se obtiene en forma de polvo, fibras o películas delgadas. Sin embargo, es posible controlar la forma y tamaño final del sólido mediante el uso de técnicas que restrinjan el espacio donde se lleva a cabo la síntesis, logrando, en combinación con las estrategias de síntesis que se describieron anteriormente, un control preciso de la estructura de los sólidos desde el nivel molecular al macroscópico (Figura 1.3 C).

Este método nos permite replicar materiales con gran precisión desde la escala nanométrica a la forma macroscópica de la pieza. La necesidad de preparar un molde que se elimine tras el proceso de réplica, y los bajos rendimientos son inconvenientes que hacen que este tipo de síntesis no sea la más adecuada al momento de elaborar sólidos porosos.

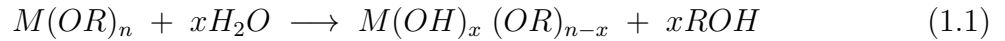
1.2.4. Procesos involucrados en la síntesis de sólidos porosos

Pinnavaia y col. [1] desarrollaron un método para sintetizar materiales mesoporosos basados en interacciones orgánicas-inorgánicas no iónicas. Utilizaron tensioactivos neutros y varias fuentes de sílicio siguiendo el método sol-gel basado en la *hidrólisis y la condensación* de metales orgánicos o alcóxidos metálicos [15].

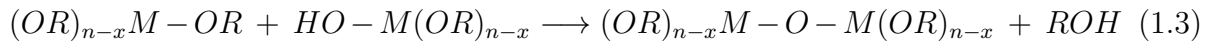
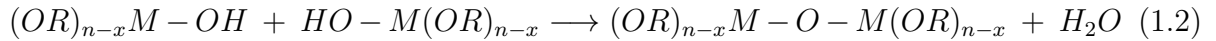
El **método sol-gel** se refiere a la transición de un sistema de partículas coloidales suspendidas en un líquido llamado "sol" a una fase llamada "gel". Un sol puede prepararse a partir de un compuesto orgánico o inorgánico. Precursores ideales para este tipo de

método son los alcóxidos metálicos (R-O-M), que son como los alcoholes (R-O-H) pero con un átomo metálico M, que reemplaza el hidrógeno H en el grupo hidroxilo [15] .

El proceso sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado (En el caso de compactación para obtener muestras con una forma específica). En la primera parte del proceso el precursor reacciona rápidamente con el agua y se producen reacciones de hidrólisis, cuya forma general es:



En esta reacción R representa un protón u otro ligando (ión o molécula que rodea a un metal). Dependiendo de la cantidad de agua la reacción puede completarse, esto significa que todos los grupos OR son reemplazados por grupos OH o están parcialmente hidrolizados. Cuando existe una hidrólisis parcial las partículas se unen mediante la reacción de condensación:



En la primera reacción se liberan moléculas de agua y en la segunda de alcohol. Con el tiempo, la combinación de las reacciones de hidrólisis y de condensación del alcóxido produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una red polimérica tridimensional.

En este paso el "sol", o dispersión coloidal evoluciona hacia la formación de una red difásica que contiene tanto la fase líquida como la fase sólida, conocido como "gel" .

Las propiedades y estructura del gel se establecen durante su envejecimiento con el líquido atrapado formando los poros a temperatura ambiente o bajo condiciones hidotermales. Las reacciones que causan la gelación, también continúan después de

alcanzar el punto de gelado, produciendo fortalecimiento, endurecimiento y contracción de la red. La eliminación del líquido residual requiere un proceso de secado que suele ser acompañado por una cantidad significativa de contracción y densificación. La velocidad a la que el disolvente se puede eliminar queda determinada por la distribución de la porosidad en el gel [15]. Se puede realizar un secado convencional por estufa mediante la evaporación del solvente o utilizar otros métodos como la *Liofilización*.

La Liofilización es un proceso utilizado para la eliminación del agua, u otro solvente, mediante desecación al vacío a muy bajas temperaturas. Es un proceso en el que se congela el producto, y una vez congelado se introduce en una cámara de vacío para separar el sólido del solvente por sublimación.

De esta manera se elimina el solvente desde el estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido, llevando el sistema alrededor del punto triple del solvente, es decir, aquel en el cual coexisten en equilibrio el estado sólido, el estado líquido y el estado gaseoso de una sustancia como se muestra en la figura 1.5 [16]. En ella se indican los pasos para la eliminación del solvente por liofilización: De A -B: congelamiento, de B-C: disminución de la presión por debajo del punto triple.

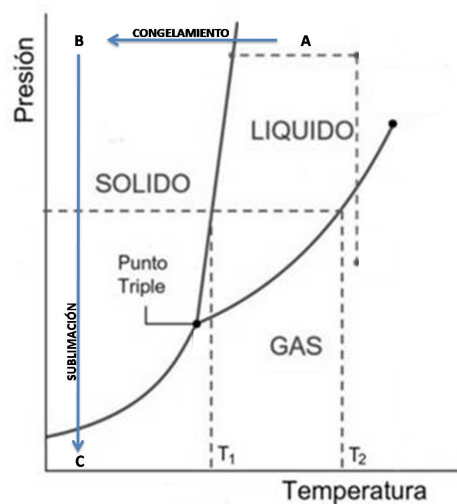


Figura 1.5: Esquemización del punto triple de un solvente [16]

El tiempo de residencia de la fase líquida durante la etapa de secado permite la

formación de una red de poros dentro de los geles poliméricos, favoreciendo la formación de una estructura sólida denominada esqueleto. Las dimensiones promedio de los poros y el espesor de la estructura del esqueleto, dependen de la estructura que existe en el punto de gelado y de la contracción o distorsión que resulta del proceso de secado [15].

De los compuestos obtenidos por el método Sol-Gel, debemos destacar un material mesoporoso ordenado basado en óxido de silicio denominado SBA-15 que durante los últimos años ha llamado mucho la atención por sus interesantes características morfológicas.

1.3. Sílice mesoporosa ordenada tipo SBA-15

Dentro de la familia de los materiales porosos la más conocida es la zeolita, un tamiz molecular en el orden de los microporos con diversos usos, sin embargo, presenta varias limitaciones en los procesos de catálisis donde se ven involucradas moléculas de gran tamaño. Por esta razón, investigadores de la compañía petroquímica Mobil Co. a finales de 1990 iniciaron con éxito un proyecto que se enfocó en el agrandamiento del tamaño de los poros, y así surge el descubrimiento de materiales mesoporos ordenados, que permiten que moléculas de gran tamaño se alojen dentro del sistema de poros, para ser procesadas allí y dejar el sistema de nuevo [2]. Estos materiales poseen una gran área superficial, tamaños de poros mucho mayores y de tamaños ajustables.

Los primeros sólidos mesoporosos ordenados fueron preparados a partir de tensioactivos iónicos (moléculas anfifílicas), y basándose en las interacciones electrostáticas entre el tensioactivo y la especie inorgánica en un medio ácido. Uno de los grupos más útiles de tensioactivos son los copolímeros de tres bloques ($\text{PEO}_x\text{-PPO}_x\text{-PEO}_x$) conocidos comercialmente como Pluronic. Estos tienen la propiedad de formar estructuras mediante el mecanismo de cristal líquido (*ver sección 1.2.2*), y pueden ser utilizados para sintetizar diversos sólidos mesoporosos ordenados de diferentes composiciones [1]. La figura 1.6 hace referencia a algunos materiales mesoporosos que

se forman mediante este mecanismo de ensamblaje electrostático, y especifica el tipo de interacción entre cada una de las especies.

Plantilla	Interacción	Condiciones de Síntesis	Ejemplos	
Surfactante Iónico	• Directa (Iónica)	$I^+ S^{\text{AAAAAAA}}$	Básica	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16
		$I^+ S^{\text{AAAAAAA}}$	Neutral - Básico	AMS (Aluminio, Hierro, Óxidos menores)
	• Intermedia (Iónica)	$I^+ X^+ S^{\text{AAAAAAA}}$	Ácida	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
		$I^+ X^- S^{\text{AAAAAAA}}$	Básico	Aluminio, Óxidos de Zinc
Surfactante No Iónico	• No Iónica	$I^0 S^{\text{AAAAAAA}}$		HSM
Copolímero		$I^0 S^{\text{AAAAAAA}}$	Ácida	SBA-15, MSU, TLCT
Mecanismo Cooperativo	• Enlace Covalente	$I-S^{\text{AAAAAAA}}$		Nb-TMS, Ta-TMS
Nanoensamblaje	—	—	—	CMK-n

S^{AAAAAAA} =Surfactante

I= Especie Inorgánica

Figura 1.6: Interacciones electrostáticas de algunos sólidos porosos [17]

Durante varios años (desde 1998) [18], la sílice SBA-15 (*Santa Barbara Amorphus*) se ha convertido en el material mesoporoso ordenado más novedoso, su estructura bien definida y ordenada, además de otras características la convierten en un material interesante y útil en procesos de catálisis. Varias investigaciones [8] han reportado que este tipo de sílice puede ser sintetizada mediante la utilización de copolímeros de tres bloques con una relación baja entre las cadenas EO/PO a través del mecanismo de autoensamblaje entre la plantilla y el precursor de sílice para formar estructuras mesoporosas hexagonales en 2D altamente ordenadas con canales cilíndricos.

La sílice SBA-15 posee una simetría hexagonal ($p6mm$) en dos dimensiones (2D), es decir, posee una red hexagonal primitiva cuya forma se logra tomando una celda múltiple integrada por tres prismas rectos de base rómbica como se muestra en la figura 1.7. Su eje de rotación está compuesto de seis elementos cuyas reflexiones pasan por ese mismo eje.

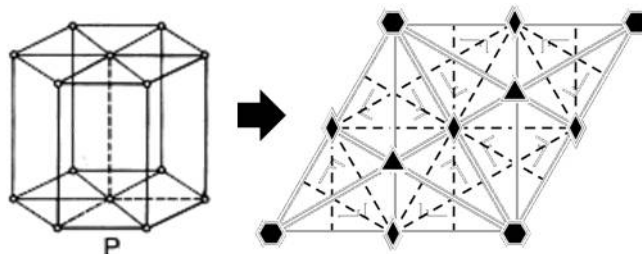


Figura 1.7: Red hexagonal y vista en 2D de la base rómbica de la red [7]

En una escala microestructural los grandes canales ordenados de la SBA-15 se encuentran interconectados hexagonalmente mediante porosidad complementaria, es decir, microporos desordenados y pequeños mesoporos presentes en las paredes de la sílice, como se muestra en la figura 1.8.



Figura 1.8: Ordenamiento hexagonal de los poros y porosidad complementaria [7]

Como consecuencia de este ordenamiento, la SBA-15 exhibe muchas características atractivas, las cuales incluyen una gran área superficial específica (500 a 750 m² por gramo, a modo de comparación una cancha de tenis tiene aproximadamente 250 m²), un volumen de poro mayor que las zeolitas y un diámetro comprendido entre los 46-100 Å .

Zhengwei y col. [8] basándose en los principios generales de la técnica del sol-gel, demostraron que los valores del PH juegan un importante rol en las reacciones de hidrolisis y policondensación del TEOS (precursor de sílice) durante la síntesis de la SBA-15 y por lo tanto la estructura de la sílice resultante varía con la acidez del medio.

Por otra parte, *Rico Rockman y col.* [9] en la síntesis de SBA-15 estudiaron los efectos de la temperatura del tratamiento hidrotérmal en la disminución del tamaño de poro, encontrando que cualquier aumento de la temperatura conlleva a un aumento del tamaño del poro. De igual forma reportaron que la sílice SBA-15 mantiene su estructura

mesoporosa luego de calentarla a 1000 °C por varias horas y que la aplicación de este tratamiento conlleva a una reducción sustancial del diámetro del poro y del volumen [7].

El propósito inicial de los investigadores era utilizar este tipo de compuestos como tamices moleculares [5]. Hoy en día, los compuestos de sílice mesoporoso como la SBA-15 tienen muchas aplicaciones en la medicina, como encapsulador de fármacos, biosensores, entre otros [9].

1.4. Compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$

Los compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, mejor conocidos como *ferritas*, son compuestos cerámicos que tienen como principal componente el óxido de hierro III (Fe_2O_3), donde M es un ión metálico divalente como magnesio, níquel, cobalto, hierro entre otros.

El término se extiende a veces para incluir otros óxidos que no necesariamente contienen hierro, pero que tienen propiedades magnéticas similares. Las ferritas magnéticas se pueden clasificar mayormente dentro de dos grupos con estructuras cristalinas diferentes: cúbica y hexagonal. Las ferritas cúbicas poseen la fórmula general $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$. Estas tienen una estructura tipo espinela, y algunas veces son llamadas ferroespinelas, debido a que su estructura se encuentra cercanamente relacionada con el mineral espinela $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$. La fórmula general de las espinelas es AB_2O_4 [19], esta estructura está constituida por un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de iones óxido, la estructura, aunque regular, es algo compleja, por lo que la apreciaremos mejor estudiando el modelo de la figura 1.9.

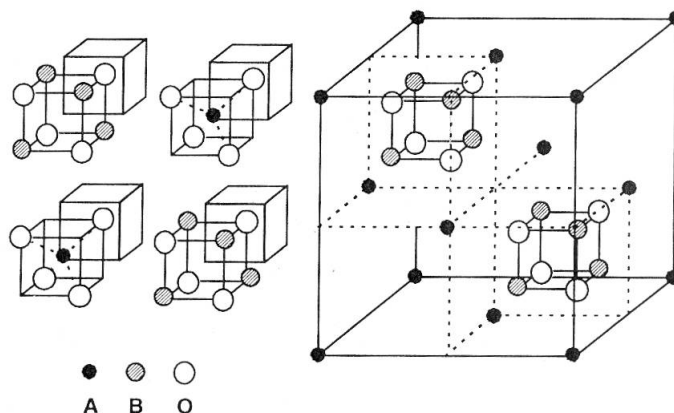


Figura 1.9: Estructura espinela normal [20]

La estructura puede considerarse como ocho octantes con tetraedros AO_4 y octaedros B_4O_4 alternados de acuerdo con el diagrama de la izquierda; los oxígenos tienen la misma orientación en los ocho octantes y en conjunto forman una red cúbica centrada en las caras con 32 iones oxígeno, con A en coordinación tetraédrica y B en coordinación octaédrica. La celda unidad se completa mediante un cubo circundante, centrado en las caras de iones A, como puede verse en el diagrama de la derecha [20]. Algunas ferritas tienen exactamente esta estructura, con el ión metálico divalente en la posición A y el Fe^{+3} en la posición B. Esta es llamada la estructura de espinela normal.

Otras ferritas, sin embargo, poseen la estructura de espinela inversa la cual se caracteriza por el mismo empaquetamiento de iones óxido, pero los iones metálicos divalentes (A) ocupan espacios octaédricos y los iones trivalentes (Fe^{+3}) se encuentran distribuidos entre espacios octaédricos y tetraédricos.

Las características ferrimagnéticas de las ferritas están relacionadas con los dominios formados por los iones situados en una geometría determinada. El *ferrimagnetismo* es un fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos, de modo que no todos están alineados en la misma dirección y sentido. Algunos de ellos están opuestos y se anulan entre si, sin embargo, estos momento magnéticos que se anulan están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización

espontánea [21].

Los materiales ferrimagnéticos, al igual que los ferromagnéticos, no se magnetizan en la misma dirección en todo su volumen, sino que poseen dominios autosaturados como en la figura 1.10. Otra similitud, es que por encima de cierta temperatura, la temperatura de Curie, se pierde el ferrimagnetismo y el material pasa a ser paramagnético [19].

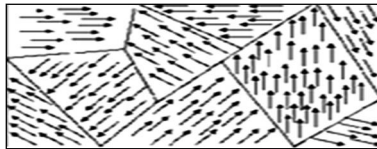


Figura 1.10: Dominios magnéticos [21]

Entre las sustancias ferrimagnéticas podemos mencionar dos tipos de óxidos de hierro: el óxido de hierro III, Fe_2O_3 , y el óxido mixto Fe_3O_4 .

Ferrita de Hierro Mixta (Fe_3O_4)

Mejor conocida como **magnetita**, es una sustancia ferrimagnética que posee una estructura tipo espinela inversa en una red FCC. Posee una distribución al azar de iones Fe^{+3} y Fe^{+2} en lugares equivalentes de la red. Esto explica su elevada conductividad eléctrica en el orden de $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, próxima a la de los metales. Esta conductividad no es iónica, sino electrónica, la corriente es transportada mediante un intercambio rápido de electrones entre el Fe^{+3} y el Fe^{+2} en posiciones octaédricas [20]. La composición química de la estructura es de 24.1 % de Fe^{+2} , 48.3 % de Fe^{+3} y un 27.6 % de O_2 .

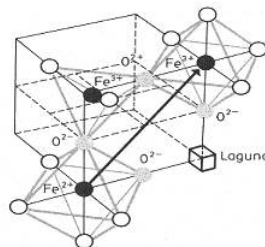


Figura 1.11: Estructura de la magnetita [21]

Ferritas de Fe^{+3} (Fe_2O_3)

De este compuesto podemos encontrar dos variedades:

- Ferrita tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: este compuesto también llamado *maghemita* se obtiene a partir de la oxidación de la magnetita. Posee una estructura cúbica, todos sus iones son idénticos, y su ferrimagnetismo se debe a una distribución dispar de los iones Fe^{+3} en posiciones octaédricas y tetraédricas.
- Ferrita tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: al ser la maghemita inestable, esta se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al ser calentada sobre $400\text{ }^\circ\text{C}$, y se conoce como *hematita*. Su estructura pertenece al sistema romboédrico y es antiferromagnética [19].

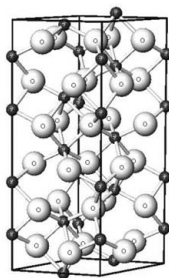


Figura 1.12: Estructura de la hematita[19]

Hasta ahora nos hemos referido a propiedades asociadas a sólidos extensos como el caso del ferrimagnetismo para las ferritas de hierro. Si consideramos ahora un conjunto de partículas ferrimagnéticas no interactuantes y lo suficientemente pequeñas como para tomarlas como partículas de dominio único, se puede observar un comportamiento magnético diferente al ferrimagnetismo que se conoce como el **Superparamagnetismo**.

1.4.1. Síntesis de compuestos tipo MO.Fe₂O₃

Las partículas de óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula y morfología. La síntesis de estos óxidos se han reportado por diferentes métodos: sonoquímicos, solvotermico, microemulsiones, sol-gel, hidrotermales y otros. Los óxidos presentan especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, como agentes anticorrosivos, y catalizadores [37].

Jing Xu y col. [22], sintetizaron nanopartículas de magnetita utilizando el método sol-gel en un rango de temperatura de calcinación de 200-400° en una atmósfera inerte. Su estudio se centra en la obtención de un método sencillo para la elaboración de magnetita sin la necesidad de tener un control de las relaciones molares entre el Fe⁺² y el Fe⁺³. El tamaño de las partículas fue controlado a través la temperatura de calcinación. En los resultados obtenidos no observaron un comportamiento superparamagnético para el tamaño de partícula obtenido (entre 8,5 y 15,5 nm) a temperatura ambiente.

Ya conociendo esto, en este trabajo se investigan las características de la SBA-15 sintetizada mediante tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas (100°, 65°, 35°), utilizando el copolímero tribloque Pluronic P-123, se sintetizan compuestos tipo MO.Fe₂O₃ obtenidos por el método propuesto por Jing Xu y se estudia la modificación de la estructura porosa mediante la incorporación de ferritas de hierro en la SBA-15.

1.5. Caracterización de la estructura porosa

1.5.1. Porosidad

Dos métodos principales se utilizan para realizar medidas de porosidad, la porosimetría de mercurio y la adsorción de gases [6, 23], se hará énfasis en la adsorción de gases ya que será la técnica empleada en este trabajo.

Adsorción de gases

La adsorción se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie (adsorbente), y es muy diferente de la absorción debido a que esta última es un fenómeno de volumen.

Puede ser de dos tipos:

- ***Fisisorción:*** la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. El gas se adsorbe formando capas sucesivas, por lo general es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción.
- ***Quimisorción:*** en este proceso la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. La adsorción queda restringida a una monocapa, y la molécula está más cerca de la superficie.

Una técnica ampliamente utilizada para determinar la porosidad se basa en la adsorción física y la subsecuente desorción de un adsorbato sobre la superficie de un adsorbente. Cuando un adsorbente (sólido) interactúa con un adsorbato (vapor), generalmente nitrógeno a bajas temperaturas, una cantidad de vapor se adsorberá físicamente en la superficie y en los poros como función de la presión parcial del vapor [24]. La cantidad de vapor que se adsorbe sobre la superficie de un sólido depende

de la temperatura, la presión y la interacción potencial entre el adsorbato y el adsorbente. Una gráfica de la cantidad de vapor adsorbida y desorbida a una temperatura constante se conoce como *isoterma*.

Isotermas de adsorción física

La mayoría de las isotermas de adsorción física se pueden agrupar en seis tipos, según lo propuesto originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [25]. Más recientemente, el grupo en general ha sido denominado la clasificación Brunauer, Emmett y Teller (BET) [26].

En todos los casos, la cantidad de vapor adsorbido aumenta a medida que su presión parcial se aumenta llegando a ser en algún punto equivalente a una monocapa, y seguirá aumentando hasta llegar al rango de las multicapas, las que eventualmente se funden en una fase condensada a medida que la presión relativa P/P_0 llega a 1 [24], tal y como se muestra en la figura 1.13.

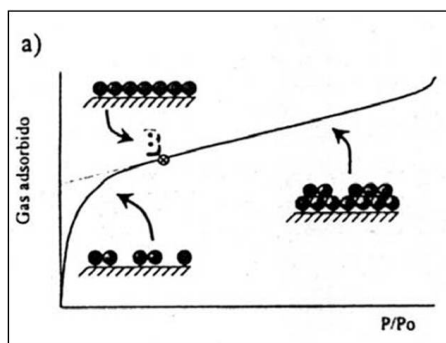


Figura 1.13: Zonas de llenado de la monocapa y la multicapa [4]

La forma de la isoterma puede variar sustancialmente dependiendo de la naturaleza del adsorbente y el adsorbato. Según la literatura [26] existen seis tipos de isotermas de adsorción, que se muestran en figura 1.14.

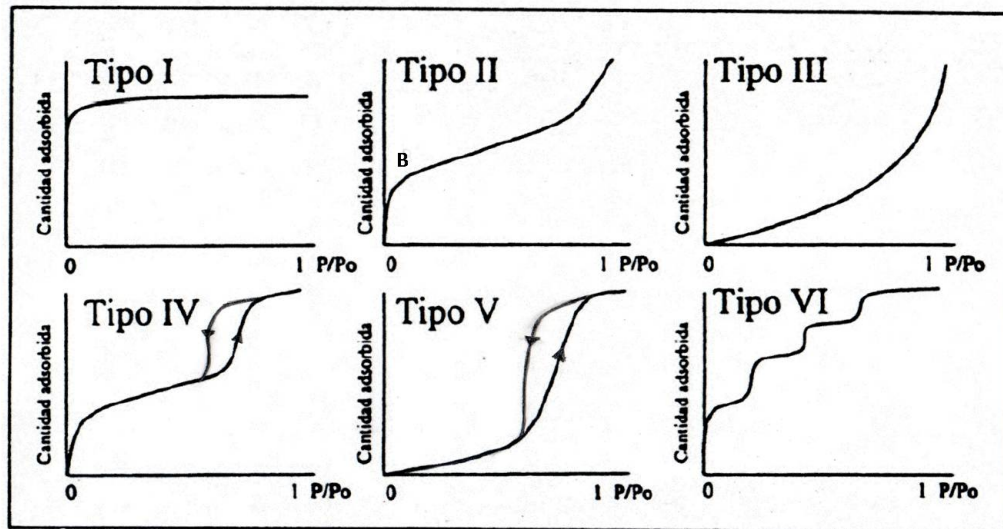


Figura 1.14: Tipos de isothermas de adsorción [4]

- La isoterma **tipo I** también llamada de tipo Langmuir, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los sólidos microporosos.
- La isoterma **tipo II** algunas veces llamada isoterma con forma de S o sigmoidea, es característica de sólidos macroporosos o no porosos. En el punto B se produce una "rodilla" y es el momento en el cual se completa una monocapa y comienza el llenado en multicapas.
- La isoterma **tipo III** no exhibe un punto B (rodilla), es relativamente rara y es típica de sistemas en los cuales las fuerzas entre adsorbato-adsorbente son débiles, como cuando el adsorbato no es mojado por la superficie.
- La isoterma **tipo IV** es encontrada en materiales que poseen poros en el rango de 2 a 50 nm (mesoporos). A bajos valores de la presión relativa P/P_0 la isoterma es similar a la tipo II, pero luego la adsorción incrementa marcadamente para altos valores de P/P_0 donde la condensación capilar toma lugar.

Se observa un efecto de histéresis que se asocia con la condensación capilar. La porción baja de este ciclo corresponde a la adsorción mientras que la porción más

alta del ciclo corresponde a la desorción. Las isothermas de este tipo son usualmente encontradas en catalizadores industriales, y las curvas de condensación capilar pueden ser utilizadas para determinar la distribución del tamaño de poro.

- La isoterma **tipo V** es similar a la tipo III, pero la condensación capilar toma lugar para grandes valores de P/P_0 . Es una isoterma poco común.
- Parfit y Sing (1976) asignaron la **tipo VI** a una isoterma en la cual la adsorción ocurre en pasos. Cada paso representa la adsorción de una capa adicional, la energía de adsorción es casi constante durante la construcción de una capa, pero luego cae abruptamente a medida que la siguiente capa comienza a formarse. Este comportamiento es encontrado solamente en superficies relativamente uniformes, como el grafito [24].

Las isothermas se componen de un ciclo de adsorción y un ciclo de desorción, en su mayoría estos dos ciclos se superponen, pero en algunos casos la curva de desorción se desplaza ligeramente, dando origen a los conocidos *efectos de histéresis*.

Efectos de histéresis

Estos ocurren casi siempre en adsorciones físicas realizadas sobre materiales porosos. La curva de desorción siempre está a la izquierda y por encima de la curva de adsorción, es decir, para un determinado valor de P/P_0 más vapor se condensa en los poros a medida que se disminuye la presión. La explicación principal se encuentra en la complejidad de la geometría de los poros de materiales porosos típicos. La IUPAC [27] clasifica cuatro tipos de ciclos de histéresis, que se muestran en la figura 1.15.

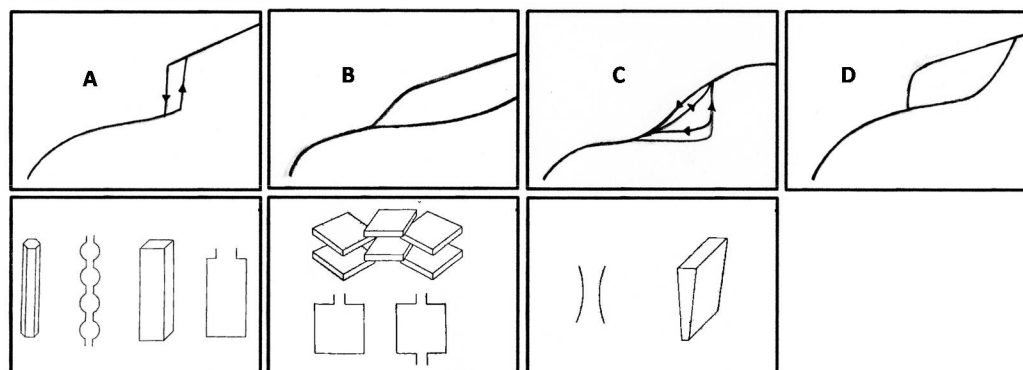


Figura 1.15: Tipos de histéresis y posibles estructuras porosas [4]

La histéresis aparece en el rango de las multicapas de las isotermas y se asocia con la condensación capilar en las estructuras porosas. Las medidas más útiles se realizan mediante adsorción de vapor de gas de dimensiones moleculares suficientemente pequeñas esto con la finalidad de penetrar intersticios de pocas décimas de nanómetro.

En el rango de 1.5 a 100 nm, la adsorción de gases puede ser utilizada para determinar el tamaño del poro. Se asume que la adsorción se ve favorecida en pequeños capilares debido a la superposición de los potenciales de superficie, que resulta en la condensación de vapor a lo largo del radio de un capilar, como se muestra en la figura 1.16.

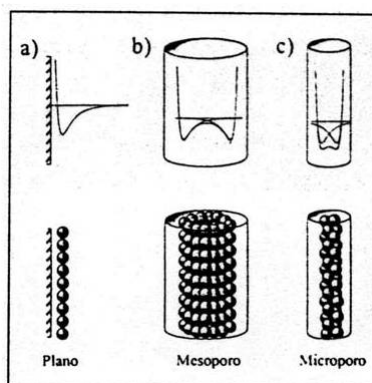


Figura 1.16: Condensación capilar de acuerdo al tamaño de poro [4]

1.5.2. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para medidas del área superficial

El método más común para la medida del área superficial es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller [26]. La teoría BET es una regla para la adsorción de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido y sirve como base para una importante técnica de análisis especializada en la medida de la superficie específica de un material.

El concepto de la teoría es una extensión de la teoría de Langmuir (teoría de adsorción molecular en monocapas) a la adsorción en multicapas y se basa en las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas son adsorbidas físicamente en un sólido en capas infinitas.
- No existe interacción entre cada capa adsorbida.
- La teoría de Langmuir puede ser aplicada para cada capa.

En la aproximación de Langmuir, para la primera capa la tasa de evaporación del adsorbato es considerada igual a la tasa de condensación, y el calor de adsorción se toma independiente de la cubierta. Para capas más allá de la primera, la tasa de adsorción se toma proporcional a la fracción aún vacante de la capa más baja y la tasa de desorción se toma como proporcional a la cantidad presente en esa capa. (Todas estas suposiciones son realizadas por conveniencia matemática) [26]. La suma sobre un número infinito de capas adsorbidas nos da finalmente la expresión:

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P-1}\right)} = \left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.4)$$

Siendo:

V el volumen de gas adsorbido a una presión P .

V_m el volumen de una monocapa adsorbida de vapor.

P_0 la presión de saturación del adsorbato gas a la temperatura experimental.

C constante relacionada con el calor de adsorción y la energía de liquefacción del gas (constante BET).

Si la ecuación 1.4 es obedecida, un gráfico de $\frac{1}{v} \cdot \frac{\phi}{1-\phi}$ en función de P/P_0 debería dar una línea recta, la pendiente y el punto de corte de la misma pueden ser utilizados para la obtención de V_m y C . Este gráfico, denominado el gráfico BET, se muestra en la figura 1.17.

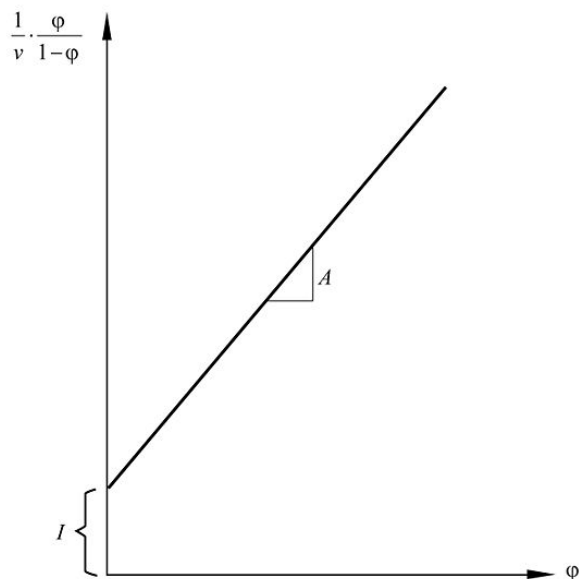


Figura 1.17: Gráfica BET [24]

La relación lineal de esta ecuación se mantiene sólo para el rango comprendido de $0,05 < P/P_0 < 0,35$ [28]. Para valores muy grandes de C , la curva es más nítida en la región del punto B, y el área superficial puede ser calculada casi exactamente, el valor de esta constante, basada en la utilización de N_2 como adsorbato, se encuentra en el rango de 50 a 300 para diversos adsorbentes [6].

Finalmente, conocida la cantidad de gas adsorbido para la formación de una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido.

El área superficial total y el área superficial específica son obtenidas mediante las siguientes relaciones respectivamente:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot \delta \cdot N_A \cdot A}{M} \quad (1.5)$$

$$S_{ESP} = \frac{S_{BET}}{M} \quad (1.6)$$

Siendo:

δ : Densidad del adsorbato gas.

N_A : Número de Avogadro.

A: Sección transversal de una molécula del adsorbato.

M: Peso molecular del adsorbato.

Cualquier vapor inerte puede ser utilizado en el método BET, pero para medidas más seguras las moléculas deben ser pequeñas y aproximadamente esféricas, el nitrógeno es utilizado usualmente como adsorbato estándar, disponible en alta pureza y con una sección transversal molecular conocida de $0.162nm^2$ en su punto de ebullición [29].

1.5.3. Microporosidad mediante el método t-plot

Lippens y de Boer [30] utilizaron un procedimiento que proporciona tanto el área superficial como el volumen de los microporos. El volumen de gas adsorbido se gráfica en función de t (el espesor de la multicapa) en vez de la presión relativa P/P_0 , donde t es determinada a partir de medidas sobre materiales no porosos idénticos o similares al material bajo estudio.

Para la gráfica de volumen adsorbido en función de t , en ausencia de microporos, existe una región lineal que se extiende a lo largo del origen, la pendiente de la misma es proporcional al área superficial. En la figura 1.18 se observan medidas realizadas por el método t-plot para algunos compuestos.

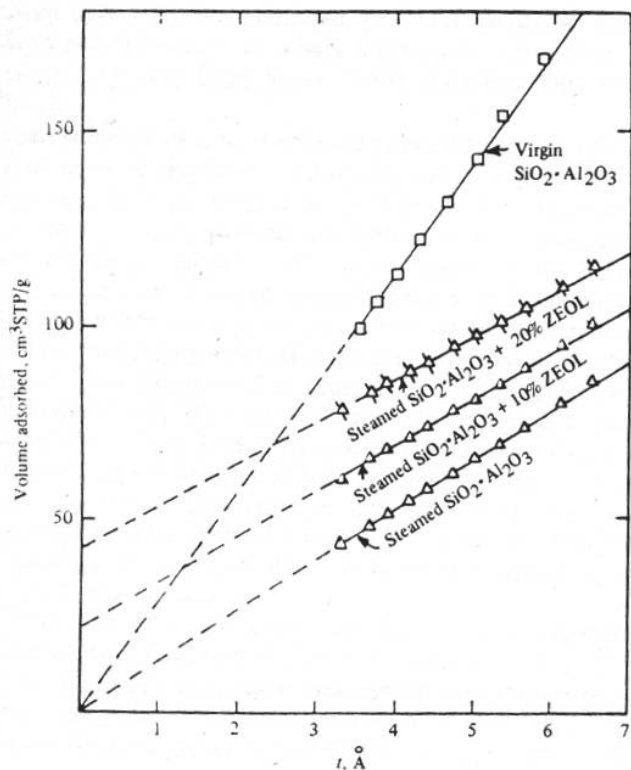


Figura 1.18: Adsorción de Nitrógeno en función de t [24]

Cuando la gráfica puede ser extrapolada al origen, se demuestra la ausencia de microporos. En estructuras que contienen tanto microporos como mesoporos la gráfica se extrapola linealmente a $t=0$, lo que nos permite conocer el volumen de los microporos; cuando $t>0$ tenemos una distribución menor de microporos y cuando $t<0$ hay ausencia de microporos. Está claro que en el llenado de los microporos la proximidad de las paredes de los poros aumenta la interacción adsorbente-adsorbato y de esta manera los poros comienzan a llenarse a muy bajos valores de P/P_0 [24].

1.6. Caracterización estructural

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Un microscopio electrónico utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible, para formar imágenes de objetos diminutos. Su principio de funcionamiento se basa en las

interacciones de los electrones con las muestras a analizar. En este caso los electrones son un tipo de “radiación ionizante”, este término en general es otorgado al tipo de radiación capaz de remover los electrones más cercanos al núcleo de un átomo.

Una de las ventajas de utilizar radiación ionizante, es que produce un amplio rango de señales secundarias a partir del espécimen como: electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger, electrones secundarios, electrones dispersados elásticamente e inelásticamente, radiación de frenado (Bremsstrahlung), entre otros. Estas señales se resumen en la figura 1.19.

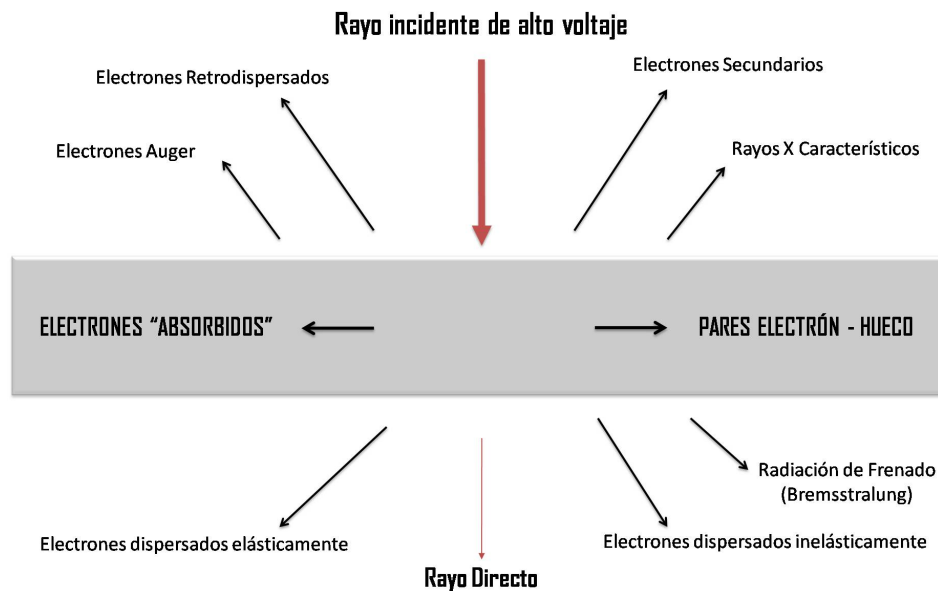


Figura 1.19: Señales generadas cuando un rayo de electrones de alta energía interactúa con el espécimen [31]

La mayoría de estas señales pueden ser detectadas en diferentes tipos de microscopios electrónicos. La dirección que se muestra en cada una de las señales de la figura 1.19 no siempre representa la dirección física de la señal, pero indica de manera relativa, donde la señal es más fuerte o en donde es detectada [31].

Así pues, el microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebota o son absorbidos

por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del objeto, la figura 1.20 muestra el esquema de un microscopio electrónico de transmisión.



Figura 1.20: Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión [16]

En este sistema, los electrones que bombardean a la muestra provienen de un filamento de tungsteno (cátodo) que se calienta por el paso de una corriente y son acelerados por un alto voltaje. Estos pasan por un sistema de condensadores, a través de la muestra y finalmente por un sistema de lentes magnéticas que enfocan y dirigen el haz de electrones hacia la pantalla visual, donde se observa la imagen final.

Todo este proceso se realiza en vacío, con el fin de evitar desviaciones de los electrones. La corta longitud de onda de los electrones implica que el límite de resolución para la microscopía electrónica de transmisión sea del orden de los 2,5 nm y suele ampliar imágenes desde 10000 a 100000 x [16].

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido ha sido usada particularmente para la examinación morfológica de ciertos compuestos mediante la detección de los electrones secundarios provenientes del bombardeo de la muestra. El microscopio electrónico

de barrido produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEBs sólo requieren que estas sean conductoras, en caso contrario la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. La figura 1.21 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido.

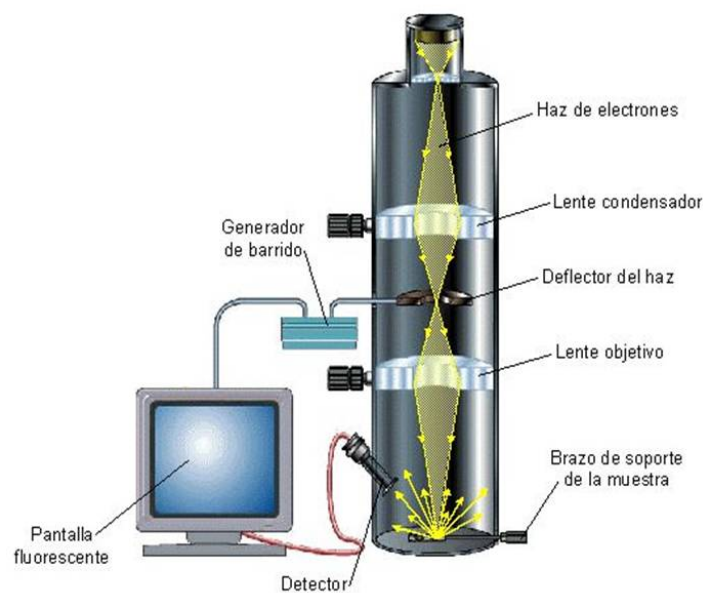


Figura 1.21: Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido [16]

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio [24].

1.6.1. Difracción de Rayos X

El estudio de la estructura, o disposición de los átomos en los materiales cristalinos constituye la *cristalografía*. Se puede decir, que los patrones tridimensionales que sigue la disposición atómica pueden delimitarse a **7 sistemas cristalinos** y **14 redes de Bravais** puntuales. Los sistemas cristalinos se clasifican de acuerdo a longitudes de los lados o ejes elementales y de los ángulos que forman, de acuerdo a esto se distinguen siete sistemas cristalinos:

SISTEMA CRISTALINO	EJES	ANGULOS ENTRE EJES
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (o Romboédrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

Figura 1.22: Sistemas Cristalinos [21]

Ahora bien, para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denominan puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las cara, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.

- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.
- R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, sólo existen 14 configuraciones básicas, pudiéndose el resto obtener a partir de ellas. Estas estructuras se denominan redes de Bravais.

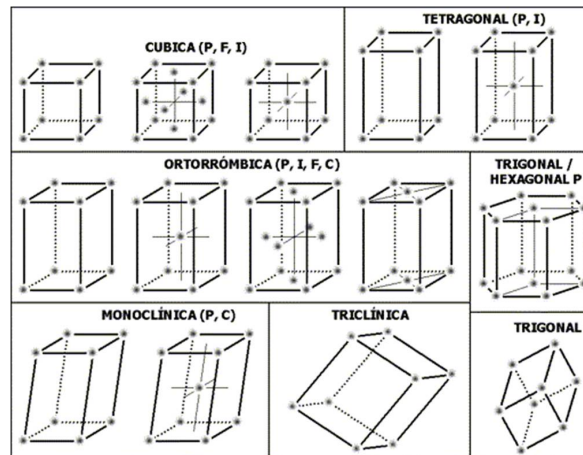


Figura 1.23: Redes de Bravais [21]

El método de *difracción de rayos X*, es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética que produce efectos de interferencia con estructuras comparables, en tamaño, a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo, las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones experimentales específicas [21].

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el rango de 0,1 a 100×10^{-10} m. Los rayos X son productos de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 1000eV) al chocar con un blanco metálico. Cuando los electrones que

son acelerados poseen cierta energía crítica, pueden pasar cerca de una subcapa interna de los átomos que componen el blanco. Debido a la energía que recibe el electrón, este puede escapar del átomo, dejando al átomo en un estado excitado. Eventualmente, el átomo regresará a su estado de equilibrio emitiendo un conjunto de fotones de alta frecuencia, que corresponden al espectro de líneas de rayos X, estos rayos X no son monocromáticos, por lo que se requiere de un filtro para obtener radiación monocromática (una sola longitud de onda).

Modelo de Bragg

Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Los rayos dispersados en las sucesivas capas de partículas del cristal pueden presentar ondas que estén en concordancia de fase, y su combinación aditiva dará lugar a una haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda.

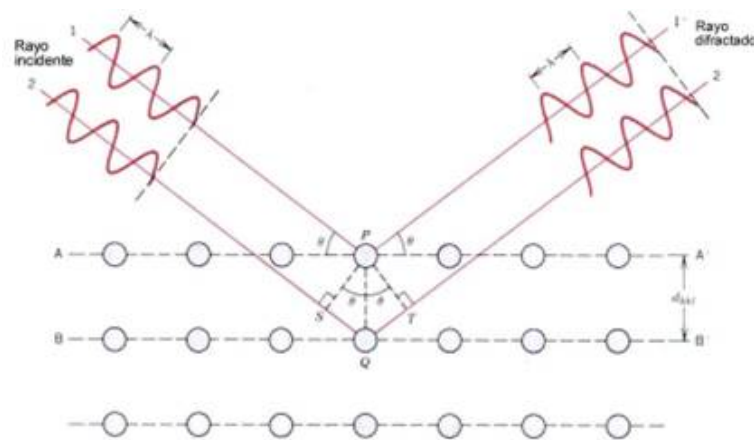


Figura 1.24: Difracción de rayos x por dos planos de átomos [16]

La observación de la figura 1.24 permite comprobar que esta situación entre los rayos 1 y 2 ha de surgir cuando se satisfaga la relación:

$$n\lambda = \bar{S}Q + \bar{Q}R = d \text{ Sen}\theta + d \text{ Sen}\theta \quad o \quad (1.7)$$

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.8)$$

Esta importante ecuación se conoce como la **Ley de Difracción de Bragg** y expresa que para un determinado valor de la longitud de onda de los rayos X, la medida de los ángulos θ o $\text{Sen}\theta$, ha de suministrar información acerca del espaciado entre planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal.

Método de polvo cristalino

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos o cristales del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestas a una radiación x. Cada partícula de polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de estos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse [24]. **El difractómetro** es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, un esquema de la configuración usada en el difractómetro se muestra en la figura 1.25.

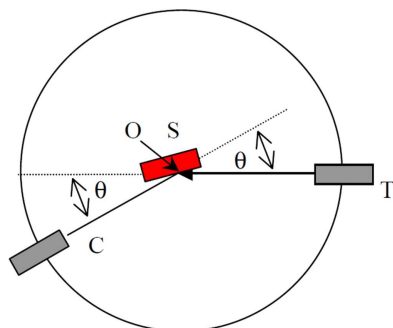


Figura 1.25: Diagrama Difractómetro[16]

Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X

monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos x y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro [24]. El registro gráfico de este proceso conocido como *difractograma* consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

1.7. Caracterización magnética

La forma más común de representar las propiedades magnéticas de un material es graficando la inducción magnética \mathbf{B} para diferentes intensidades de campos \mathbf{H} . Alternativamente gráficas de la magnetización \mathbf{M} en función de \mathbf{H} son utilizadas, pero esta contienen la misma información ya que $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$.

Las curvas de magnetización de los materiales ferrimagnéticos no son iguales cuando se aumenta el campo aplicado que cuando se disminuye. a esta falta de reversibilidad se le conoce como histéresis [19]. Una curva de magnetización típica con un ciclo de histéresis se muestra en la figura 1.26.

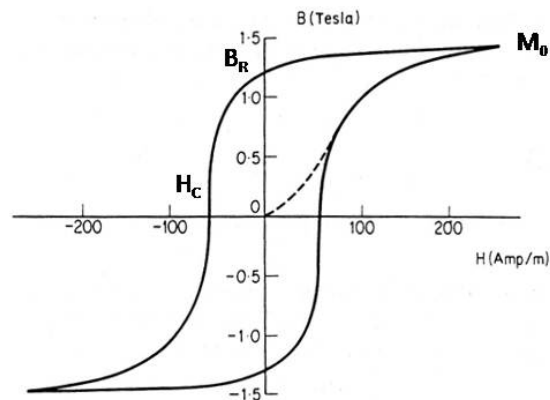


Figura 1.26: Ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético [19]

La utilidad de materiales ferrimagnéticos se determina principalmente por las características mostradas en su curva de magnetización y del ciclo de histéresis. Estas características son enunciadas a continuación.

a) Magnetización de Saturación

De las curvas de magnetización se puede observar que un material ferrimagnético, en su estado inicial, no está magnetizado. La aplicación de un campo H hace que la inducción magnética aumente en la dirección del campo. Si H aumenta indefinidamente la magnetización eventualmente alcanza la saturación, valor la cual designaremos M_0 en la figura. Esta representa la condición donde todos los dipolos magnéticos dentro del material se encuentran alineados en la dirección del campo magnético H . Para materiales como la ferritas de hierro la magnetización de saturación posee un valor de $0,2 \times 10^{-6}$ A/m. [19].

b) Remanencia

Cuando el campo externo se reduce a cero, luego de la magnetización del material, la inducción magnética que persiste se conoce como *inducción remanente* B_R y la magnetización que perdura es llamada *magnetización remanente* M_R , que está relacionada con la inducción de la siguiente manera:

$$B_R = \mu_0 M_R \quad (1.9)$$

c) Coercitividad

La inducción magnética puede ser reducida a cero aplicando un campo magnético inverso de magnitud H_C . La magnitud de este campo se conoce como la *coercitividad*. Este es fuertemente dependiente de las condiciones de la muestra, y es afectada por factores como el calor.

La *coercitividad intrínseca*, denotada H_{CI} , se define como la magnitud del campo en el cual la magnetización \mathbf{M} se reduce a cero. El valor de campo coercitivo para las ferritas de hierro se encuentra cerca de los 8 A/m. [19].

En el caso de sustancias superparamagnéticas, las curvas de magnetización no presentan, a temperatura alguna, un ciclo de histéresis magnética. Estas poseen una alta magnetización de saturación del orden de los 0.25 emu/g y una magnetización de remanencia nula [19]. Una curva de magnetización típica de un material superparamagnético se presenta en la figura 1.27.

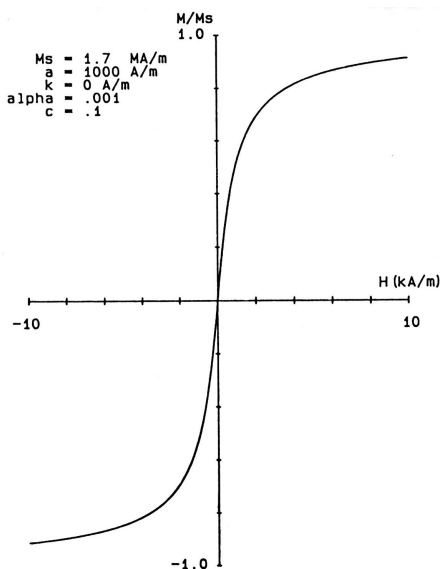


Figura 1.27: Curva de magnetización de partículas superparamagnéticas de AgFe [19]

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de sílice mesoporosa tipo SBA-15

Las muestras de SBA-15 se sintetizaron mediante el método de autoensamblaje molecular [9]. Se prepararon en una solución acuosa utilizando el copolímero tribloque PLURONIC-P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, Aldrich) como plantilla orgánica y como la fuente de sílice Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), la composición molar inicial fue 1,0 TEOS : 0,017 Pluronic P-123 : 5,880 HCl : 197 H₂O.

Secado Convencional

En una síntesis típica, el surfactante PLURONIC-P123 fue disuelto en una solución de agua destilada y HCl 2M con agitación. Posteriormente se le agregó el TEOS gota a gota y se continuó agitando por varias horas a 40 °C para luego someterla a un tratamiento hidrotermal (condiciones de presión y temperatura constantes) a 35 °C, 65 °C y 100 °C por 36 horas. El sólido resultante se centrifugó, se lavó y se secó en estufa a 65 °C durante una noche, para finalmente calcinarlo a 550 °C por 8 horas a razón de 1 °C por minuto en atmósfera de aire.

El esquema del procedimiento de síntesis se presenta en la figura 2.1 y en la figura 2.2 se presentan algunas imágenes del procedimiento.

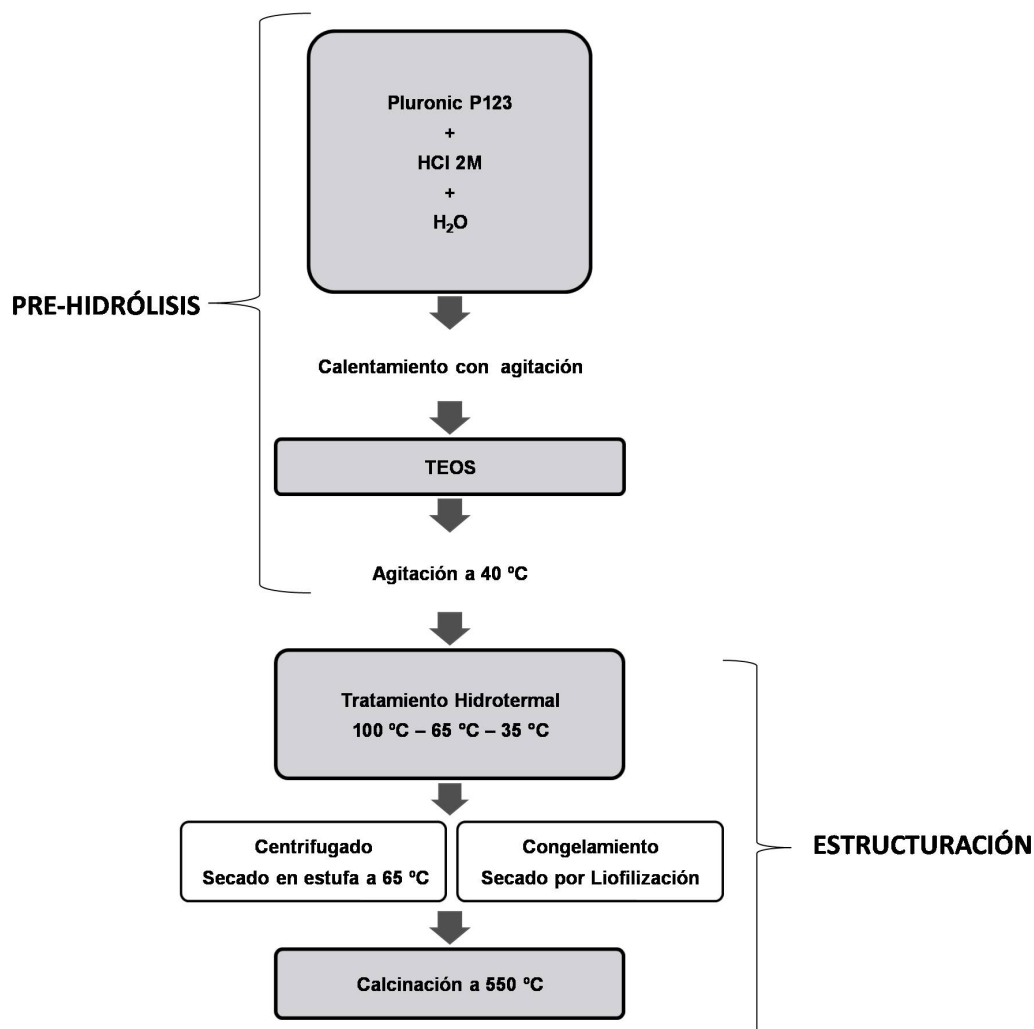


Figura 2.1: Esquema de Síntesis SBA-15

Secado por Liofilización

A diferencia del procedimiento anterior, para el secado se utilizó la técnica de liofilización, para esto se utilizó un Liofilizador marca Labconco. El proceso duró aproximadamente dos días, a una temperatura de -24° y a una presión de 120×10^{-3} mBar. Finalmente se calcinó con las mismas condiciones del primer procedimiento.



Figura 2.2: Síntesis SBA-15

2.2. Síntesis de compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

Para la síntesis de compuestos $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ se utilizó un método simple y económico reportado por *Xu y col.* [22], pero haciendo la modificación de trabajar en flujo de N_2 (no en vacío como indica la referencia). En la síntesis se utilizó Nitrato de Hierro Nanohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Aldrich) y mediante el método sol-gel se logró obtener una muestra en polvo de color negro. El esquema de síntesis se muestra en la figura 2.3.

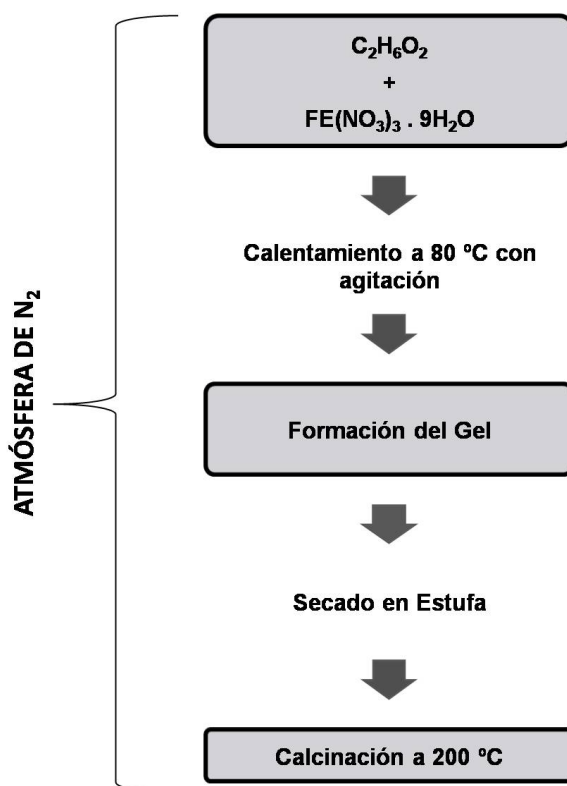


Figura 2.3: Esquema de síntesis compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$

Las muestras de $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ se prepararon utilizando los mismos reactivos reportados por la referencia [22] y añadiendo SBA-15 previamente preparada mediante secado convencional y secado por liofilización. El proceso de síntesis presenta algunas modificaciones y se ilustra en la figura 2.4. En la figura 2.5 se presentan algunas imágenes.

Para la síntesis de compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ la composición molar inicial fue $0,3 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 : 2,7 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2 : 1,7 \text{ SBA-15}$. El Nitrato de Hierro se disolvió junto a la SBA-15 con el Etilenglicol, la mezcla se calentó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta haber obtenido un gel marrón y se secó en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Luego del secado, el xerogel se calcinó a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche. Todo este proceso se realizó en un flujo de N_2

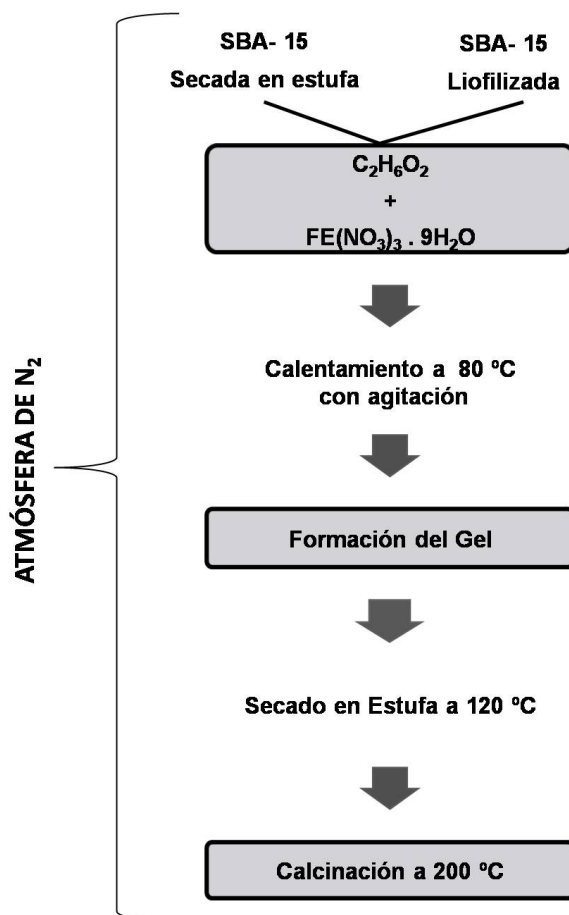
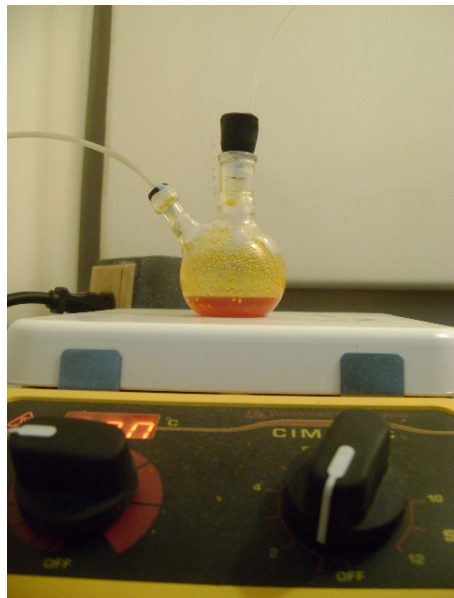
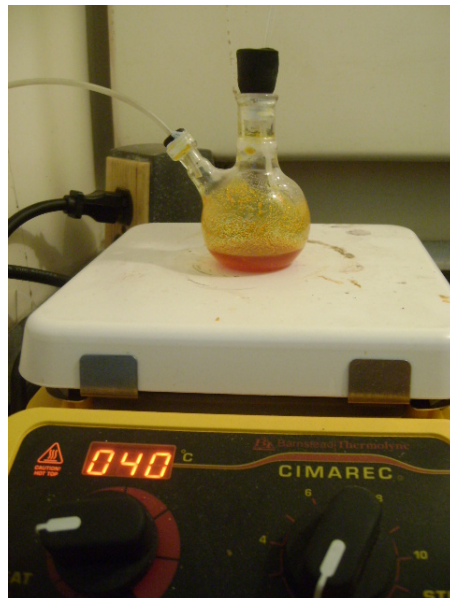


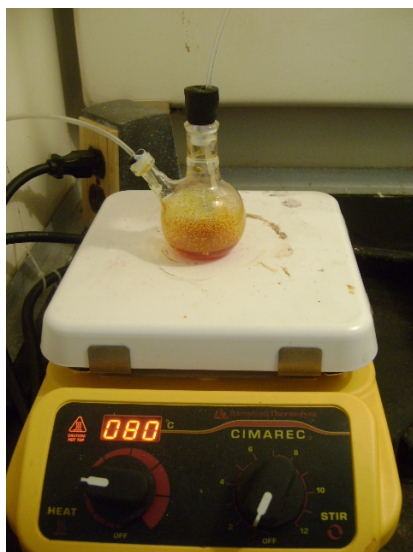
Figura 2.4: Esquema de síntesis compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$



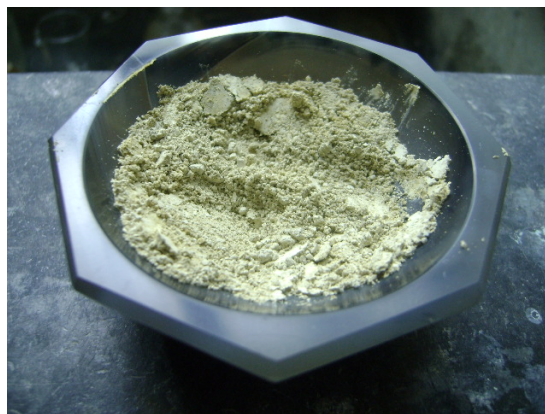
(a) Inicio síntesis



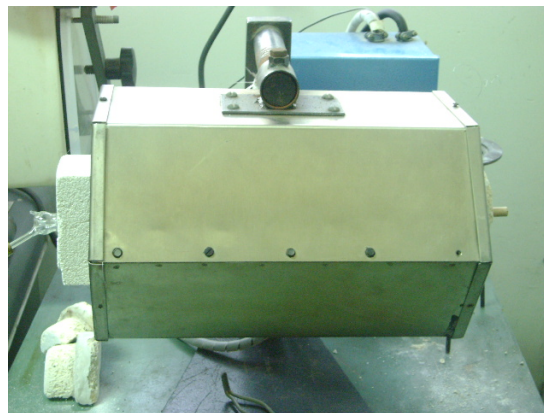
(b) Calentamiento



(c) Aumento de temperatura



(d) Material en polvo

(e) Calcinación en atmósfera de N₂

(f) Horno de calcinación

Figura 2.5: Síntesis de compuestos tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15

Siguiendo esta metodología se sintetizaron siete muestras que fueron identificadas de la siguiente manera:

NOMBRE	ESPECIFICACIÓN
SBA-15/100	SBA-15 sintetizada a 100 °C (tratamiento hidrotermal) - secada en estufa
SBA-15/65	SBA-15 sintetizada a 65 °C (tratamiento hidrotermal) - secada en estufa
SBA-15/35	SBA-15 sintetizada a 35 °C (tratamiento hidrotermal) - secada en estufa
SBA-15/Lio	SBA-15 sintetizada a 100 °C (tratamiento hidrotermal) - secada mediante liofilización
MO.Fe₂O₃	Compuesto tipo MO.Fe ₂ O ₃ sintetizado según la referencia [22] con algunas modificaciones.
MO.Fe₂O₃/SBA-15	SBA-15 secada en estufa con compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ incorporados a la estructura porosa
MO.Fe₂O₃/SBA-15 Lio	SBA-15 secada mediante liofilización con compuestos tipo MO.Fe ₂ O ₃ incorporados a la estructura porosa

Tabla 2.1: Identificación de las muestras sintetizadas

2.3. Caracterización del Material

2.3.1. Área superficial específica (BET)

El área superficial y la microporosidad de cada una de las muestras se determinó por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET), a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K, utilizando un equipo marca MICROMERITICS modelo TRISTAR 3000 ubicado en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Antes de comenzar el análisis las muestras son calentadas a 500 °C. Este equipo utiliza la adsorción física y los principios de la condensación capilar para obtener información sobre la porosidad de las muestras.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes de Microscopía Electrónica por Transmisión MET fueron tomadas en el Laboratorio de Polímetros de la Universidad Simón Bolívar, ubicada en el Valle de

Sartenejas, Miranda-Venezuela. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM 1220 con un voltaje acelerador de 100,0 kV.

Antes de realizar la medición, con la finalidad de dispersar las partículas en el portamuestras, se coloca por separado una pequeña porción de las muestras en una solución de agua y etanol se lleva a un ultrasonido por un periodo aproximado de 5 minutos y con un gotero se coloca una gota de esta solución en una rejilla de cobre. Para tomar las micrografías se siguió el protocolo correspondiente para el uso del microscopio electrónico.



Figura 2.6: Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220

2.3.3. Difracción de Rayos X

Los estudios por difracción de rayos X se realizaron entre el Laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela y el Laboratorio de difracción de rayos X de INGEOMIN en Caracas.

El equipo utilizado en el Instituto de Ciencias de la Tierra fue un difractómetro marca Brucker, modelo D8 adaptado para difracción de rayos x bajo el método de polvo. Los análisis fueron realizados utilizando radiación de Cobre. Rango de barrido entre $(0,5-90)^\circ$ con una resolución de $0.05^\circ/\text{min}$, en condiciones operativas estándar de 35 KV y 20 mA.



Figura 2.7: Difractómetro Instituto de Ciencias de la Tierra

En INGEOMIN el equipo utilizado fue un Xpert Pro, marca Phillips, con un goniómetro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20. Los análisis fueron realizados utilizando radiación de cobalto. Rango de barrido entre $(5-90)^\circ$, con una resolución de $0.01^\circ/\text{seg}$, en condiciones operativas estándar de 40 KV y 20 mA.

2.3.4. Magnetometría de Muestra Vibrante

Las medidas de Magnetometría de Muestra Vibrante fueron tomadas en el Laboratorio de materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC ubicado en Altos de Pipe, Miranda-Venezuela.

El equipo utilizado fue un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca Princeton Applied Research modelo 155, provisto de un electroimán marca VARIAN modelo 922550 y un gaussímetro marca F.W. BELL modelo 5180. El principio del VSM

es el siguiente: en toda muestra bajo la acción de un campo magnético uniforme, se induce un momento magnético proporcional a la susceptibilidad magnética de la muestra y al campo aplicado. Si esta muestra vibra, induce a su vez una fuerza electromotriz en unas bobinas ubicadas de tal forma que el campo magnético quede perpendicular a la vibración de la muestra. La señal obtenida, que tiene la frecuencia de la vibración mecánica, es proporcional al momento magnético del material [19].

Para la medida de las curvas de magnetización, se pesa una pequeña porción de la muestra en una capsula, luego, se rellena el espacio restante con algodón común para mantener la muestra fija mientras vibra en la medición. Para la adquisición de los datos del magnetómetro, se procedió de acuerdo con el protocolo correspondiente a temperatura ambiente.



Figura 2.8: Magnetómetro de Muestra Vibrante IVIC

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la Sílice Mesoporosa SBA-15

3.1.1. Área superficial específica (BET)

La caracterización de la estructura porosa se realizó a través de isothermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K. Las isothermas presentadas en la figura 3.1, de acuerdo a la clasificación IUPAC, son del tipo IV lo cual indica que los sólidos preparados entran en la clasificación de mesoporosos. En cada una de ellas se evidencia un ciclo de histéresis (tipo A) que sugiere el llenado de los poros por el fenómeno de condensación capilar y se relaciona con la geometría de los poros. Según la literatura [32] este tipo de histéresis es característica de poros cilíndricos.

Los ciclos de condensación capilar que presentan las isothermas en la figura 3.1 se encuentran más definidos con el aumento de la temperatura del tratamiento hidrotermal, es decir, ocurre un aumento significativo del volumen de gas adsorbido por el sólido para un valor dado de la presión relativa y se observa un corrimiento del ciclo de condensación capilar hacia presiones relativas más altas.

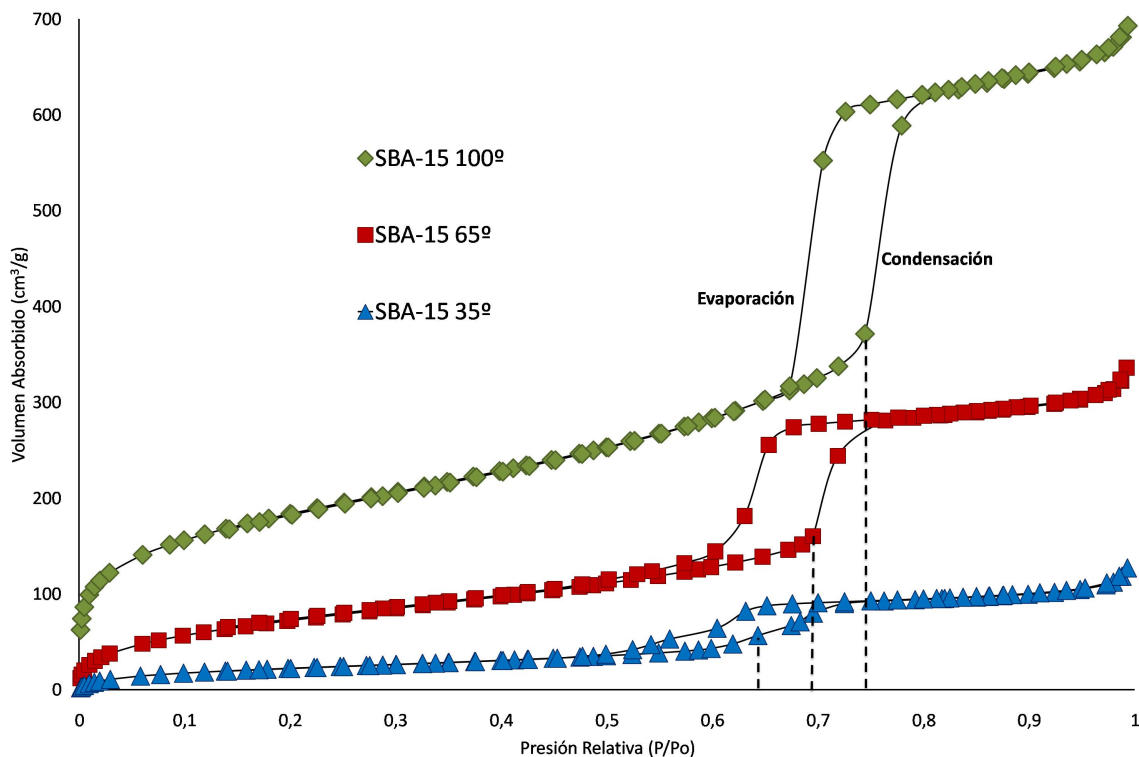


Figura 3.1: Isotermas correspondientes a las muestras SBA-15/100 SBA-15/65 y SBA-15/35

Para la SBA-15/100 el ciclo de condensación capilar ocurre a una presión relativa de **0.74**, para la SBA-15/65 a **0.69** y para la SBA-15/35 a **0.64**. Este efecto se relaciona con el valor del área superficial del sólido, por lo tanto se puede esperar que para la SBA-15/100 se obtengan valores del área superficial mucho mayores que para la SBA-15/65 o la SBA-15/35.

Se puede apreciar que a presiones relativas cercanas a cero el volumen de gas adsorbido para la SBA-15/100 es mucho mayor que para las otras muestras. Según la literatura [32], el incremento acelerado en el volumen adsorbido a muy bajas presiones relativas es un indicativo del desarrollo de la microporosidad en cualquier sólido.

A continuación se presentan los valores del área superficial específica, el tamaño promedio del poro, el volumen de poros y de microporos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción (Tabla 3.1)

Tabla 3.1: Características de las sílices mesoporosas SBA-15 sintetizadas a diferentes temperaturas

MUESTRA	Diámetro promedio de poro (nm) $\pm 0,01$	Área BET (m²/g) $\pm 10\%$	Volumen de poros (cm³/g) $\pm 0,01$	Volumen de Mesoporos (cm³/g) $\pm 0,001$	Volumen de Microporos (cm³/g) $\pm 0,001$
SBA-15/100	6,67	642	1,07	1,002	0,068
SBA-15/65	7,55	275	0,52	—	—
SBA-15/35	9,09	86	0,19	—	—

El volúmen de poros se obtuvo a partir del modelo BJH. El volumen de microporos se obtuvo mediante el método t-plot.

Según los resultados de la tabla 3.1, el aumento de la temperatura de síntesis aumenta el volumen de poros y se obtienen poros con un diámetro menor. En efecto, el ciclo de condensación capilar más definido para la SBA-15/100 hace referencia a un valor de área superficial específica mucho mayor que para la SBA-15/65 y la SBA-15/35.

Para la muestra sintetizada a 100° los poros poseen un diámetro menor pero un volumen mayor que podría tomarse como un indicativo de la presencia de poros cilíndricos mas largos. Este hecho, junto a la existencia de microporosidad, sugiere la formación de la estructura porosa característica de la SBA-15. En diversas publicaciones los valores de área BET registrados [8, 9] para la SBA-15 oscilan entre los 500 y 750 m²/g, la única muestra cuyo valor de área superficial se encuentra entre esos valores fue la SBA-15 sintetizada a 100°.

Conociendo la temperatura adecuada del tratamiento hidrotérmal para la obtención de SBA-15, con la finalidad de estudiar la reproducibilidad del método, se sintetizó otra muestra con las mismas condiciones de la SBA-15/100. A continuación se presentan ambos resultados del estudio de áreas BET.

Las isothermas de adsorción obtenidas y contrastadas en la figura 3.2 de acuerdo a la clasificación IUPAC son del tipo IV, y al igual que para la SBA-15/100 se evidencia un ciclo de histéresis tipo A característico de la condensación capilar en poros cilíndricos o cerrados.

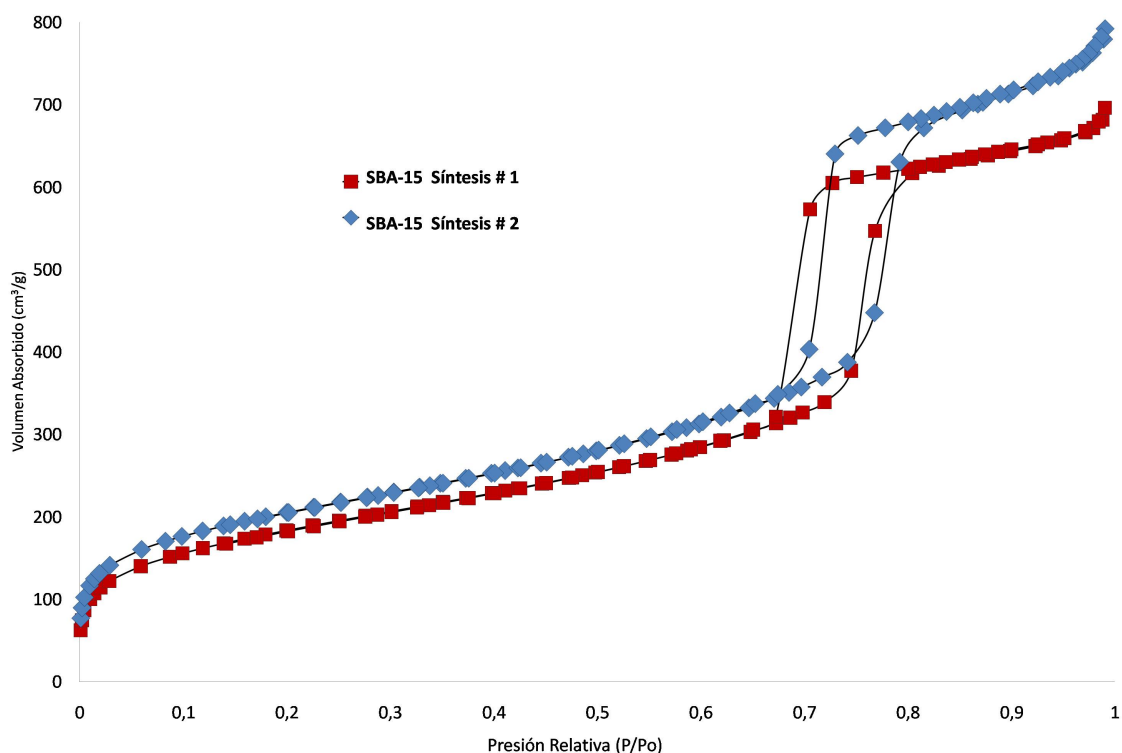


Figura 3.2: Isothermas correspondientes a las muestras SBA-15/100 sintetizadas con las mismas condiciones

Los datos mostrados en la tabla 3.2. (área superficial, volumen de poros, diámetro del poro y volumen de microporos) correspondientes a la segunda síntesis presentan ligeros cambios respecto a la primera. A pesar de estos resultados, se puede asegurar la obtención de SBA-15 debido a que las muestras poseen microporosidad y los valores de área superficial se encuentran dentro del rango reportado en la literatura [9].

Tabla 3.2: Características de las sílices mesoporosas SBA-15/100 en distintas condiciones.

SBA-15/100	Diámetro promedio de poro (nm) ±0,01	Área BET (m ² /g) ±10 %	Volumen de poros (cm ³ /g) ±0,01	Volumen de Mesoporos (cm ³ /g) ±0,001	Volumen de Microporos (cm ³ /g) ±0,01
Síntesis 1	6,67	643	1,07	0,823	0,068
Síntesis 2	6,90	710	1,22	1,002	0,052
Liofilizada	8,54	403	0,85	1,168	0,031

Los resultados obtenidos a través del análisis por áreas BET de la muestra liofilizada se muestran a en la tabla 3.2. En la figura 3.3 se presenta la isoterma de adsorción obtenida para la muestra liofilizada y se incluye a manera de referencia la isoterma correspondiente a la SBA-15/100 de la síntesis 1. La isoterma es del tipo IV, y al igual que las anteriores presenta un ciclo de histéresis tipo A, aunque no tan marcado como la SBA-15 calcinada. La adsorción a bajas presiones indica la presencia de microporosidad, pero se puede observar que para la SBA-15 liofilizada es menor.

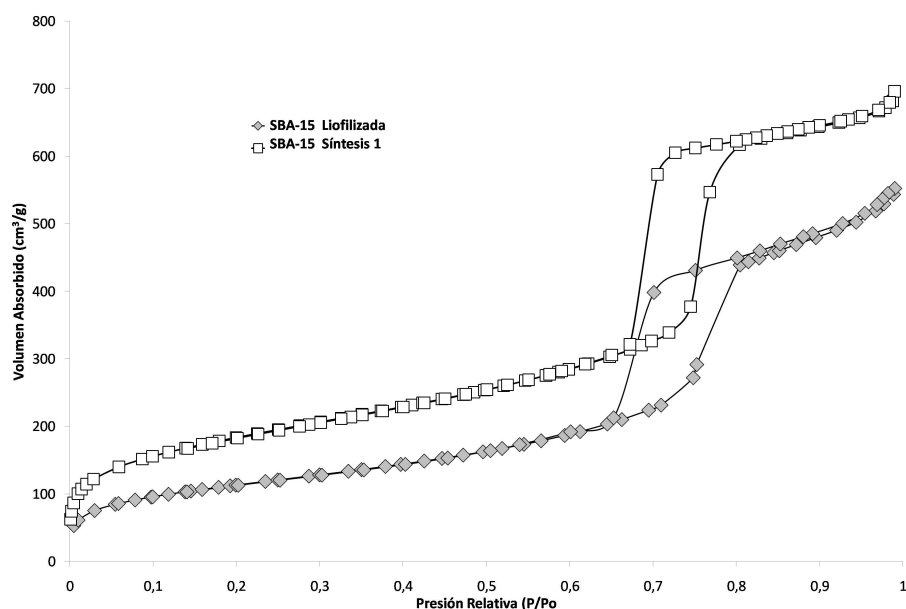


Figura 3.3: Isothermas correspondiente a la SBA-15 liofilizada comparada con la SBA-15 calcinada (síntesis 1)

Para la muestra liofilizada se esperaba que el proceso de congelamiento preservara de mejor forma las características de la estructura porosa luego del tratamiento hidrotérmal. Sin embargo, los valores de área superficial de la SBA-15 liofilizada son menores a los de la SBA-15 secada en estufa, a pesar de que posee un diámetro de poro mayor. Esto puede deberse a que el volumen de poros y de microporos es menor comparado con la SBA-15 secada en estufa.

Es importante mencionar, que el proceso de congelamiento de la SBA-15 se realizó incorporándole nitrógeno líquido. Puede que este proceso sea muy brusco y modifique las características texturales de la misma.

3.1.2. Difracción de Rayos X

El difractograma para la sílice SBA-15 es presentado en la figura 3.4 y tiene la siguiente forma:

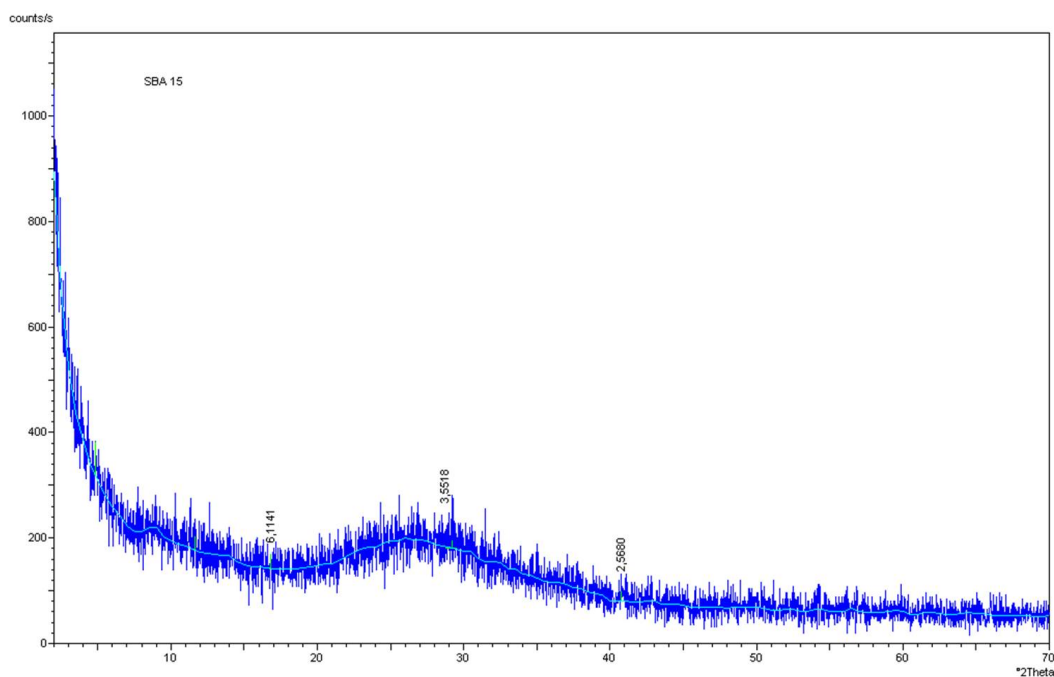


Figura 3.4: Difractogramas correspondientes a la SBA-15 en condiciones estándar realizado con $K_{\alpha}Co$

Este presenta un único pico con ensanchamiento en la base característico de un amorfo, o lo que se interpreta como una ausencia de orden a largo alcance. Por lo que para la

observación de picos bien definidos de la muestra se realizaron los análisis a bajo ángulo, en un rango de $0,5^\circ - 3^\circ$.

En la figura 3.5 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras SBA-15/100 y SBA-15/Lio en polvo. Según las referencias [8, 9], la sílice posee una red con simetría hexagonal ($p6mm$) en la cual los tres picos observados pueden ser indexados como reflexiones de los planos $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ y $(2\ 0\ 0)$.

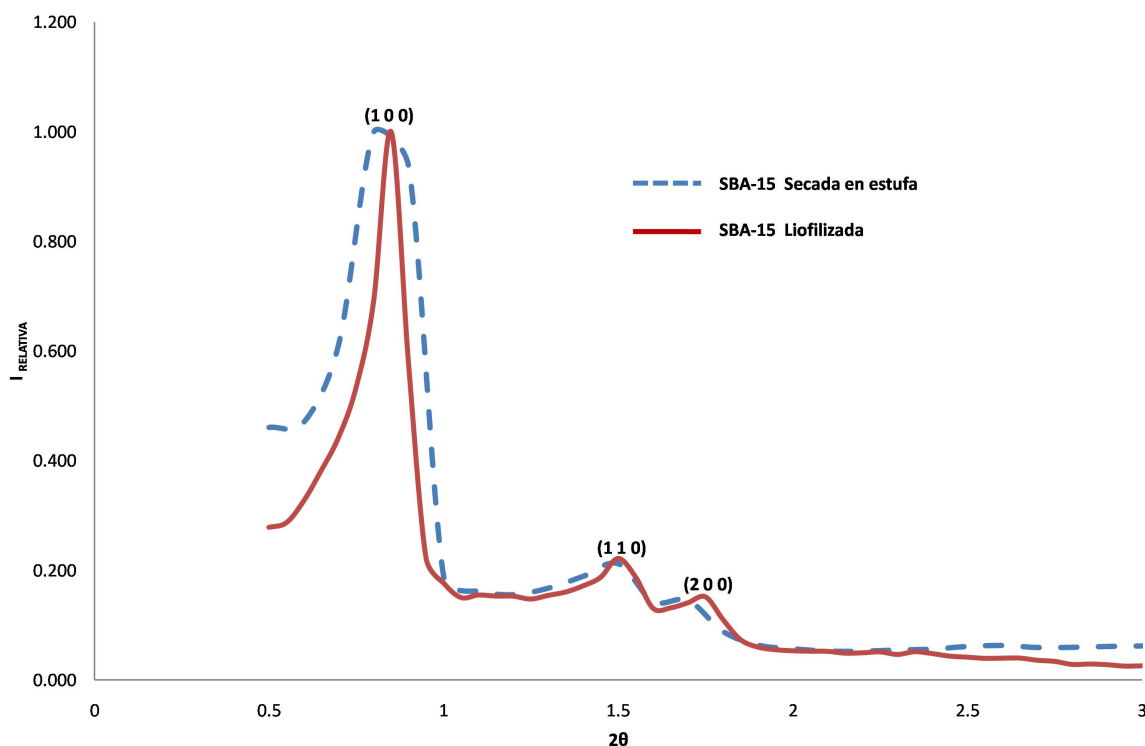


Figura 3.5: Difractogramas correspondientes a la SBA-15/100 y SBA-15/Lio realizados con $K_\alpha Cu$

Se puede observar en la figura 3.5 que el ancho de pico de la SBA-15 secada en estufa es mayor que el ancho de pico de la muestra liofilizada. La anchura del pico se relaciona con el orden estructural de la SBA-15, entre más definido esté el pico, mayor será el ordenamiento a largo alcance de la estructura de la sílice. Según el difractograma se puede esperar que la SBA-15 liofilizada posea una estructura hexagonal más ordenada que la SBA-15 calcinada.

En la tabla 3.3 se presenta el espaciado interplanar “d” junto con los (h k l) asociados de los picos más intensos reportados en los difractogramas. Estos resultados fueron calculados utilizando la Ley de Bragg y la relaciones de espaciado interplanar para una red hexagonal [35] como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Aunque la red hexagonal se identifica con los parámetros “a” y “c”, sólo se reporta el parámetro de red “a”, ya que las reflexiones necesarias para calcular el otro parámetro no se observaron en el difractograma.

Tabla 3.3: Resultados estructurales para la SBA-15 secada en estufa y la SBA-15 Liofilizada

Muestra	(h k l)	d ±0.01(nm)	a ±0.01(nm)	⟨a⟩ (nm)
SBA-15 Secada en estufa	(1 0 0)	10,69	12,34	11,99 ± 0,40
	(1 1 0)	6,05	11,40	
	(2 0 0)	5,30	12,24	
SBA-15 Liofilizada	(1 0 0)	10,06	11,62	11,44 ± 0,13
	(1 1 0)	5,70	11,40	
	(2 0 0)	4,89	11,29	

En los valores obtenidos del parámetro de red “a” se observa una ligera diferencia entre ambos, lo que nos permite suponer que la SBA-15/100 posee una red más expandida que la SBA-15/Lio.

3.1.3. Microscopía Electrónica

Al poseer la SBA-15/100 las características propias de la SBA-15, se realizó su estudio morfológico mediante microscopía electrónica de barrido.

El análisis de las imágenes se hizo mediante el uso del software libre ImageJ. En la figura 3.6 la micrografía de la izquierda muestra un aglomerado de partículas alargadas

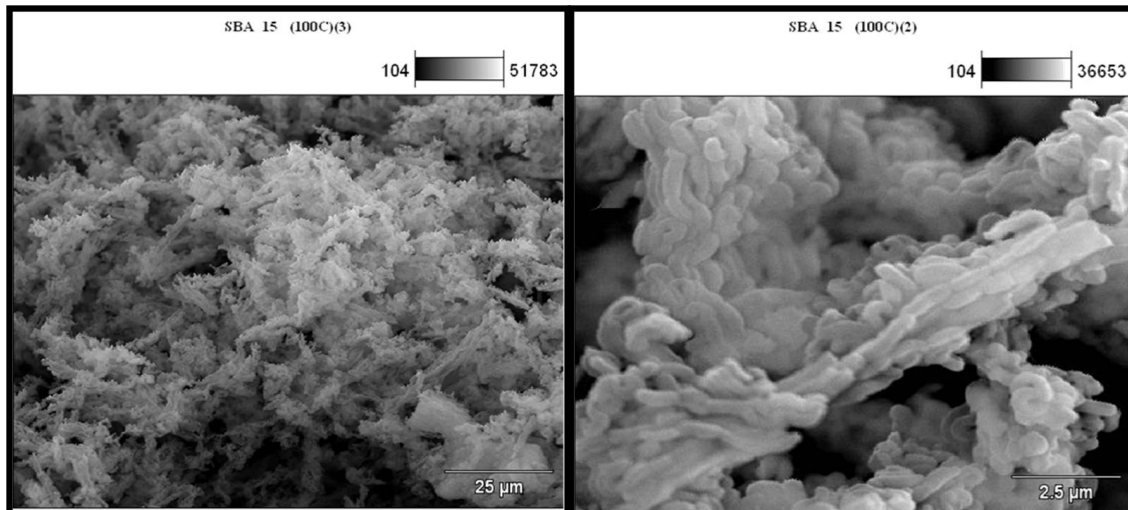


Figura 3.6: Micrografía de SEM SBA-15 sintetizada a 100 ° secada en estufa

de aspecto cilíndrico. La longitud promedio de las partículas observadas en la micrografía de la derecha es de $1 \mu\text{m}$ y el diámetro promedio es de $0,37 \mu\text{m}$, según la micromarca.

Esta técnica permite observar claramente la geometría de cada una de las partículas de la SBA-15, pero no permite observar los canales hexagonales, y medir el ancho de los mesoporos. Una técnica que resulta más apropiada en la microscopía electrónica de transmisión.

El estudio por MET permitió observar en detalle, para la SBA-15/100 secada en estufa, la presencia de los canales hexagonales ordenados característicos de la SBA-15 (Figura 3.7). Las dimensiones de la sección transversal de cada uno de los poros determinadas a través del análisis de la imagen son de $5,4 \text{ nm}$. El ancho promedio de la partícula es de $0,36 \mu\text{m}$, valor que concuerda significativamente con el obtenido por MEB y áreas BET.

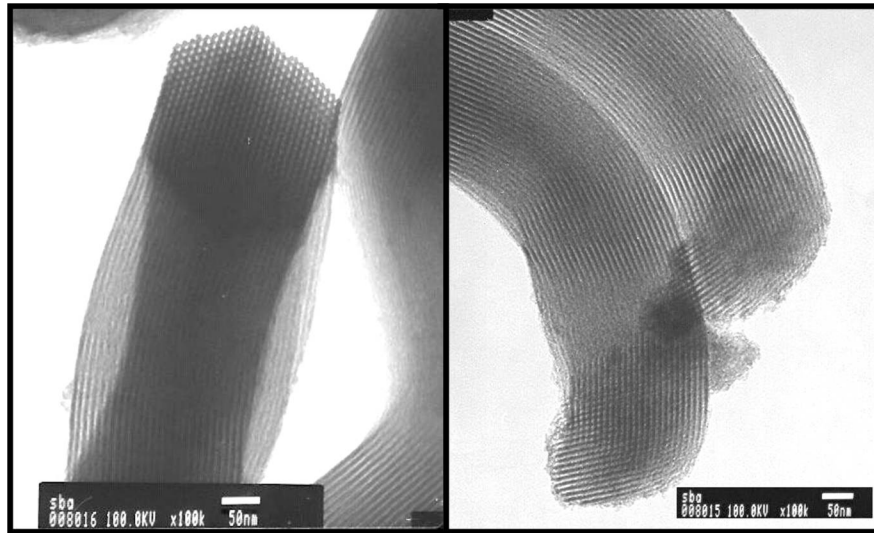


Figura 3.7: Micrografías de la SBA-15/100 Secada en estufa

La SBA-15 liofilizada, al igual que la SBA-15 secada en estufa, presenta canales hexagonales ordenados y estructuras alargadas (figura 3.8). Las dimensiones de la sección transversal de los poros son en promedio de **5,77 nm**. El ancho promedio de la partícula es de **0,34 μm** .

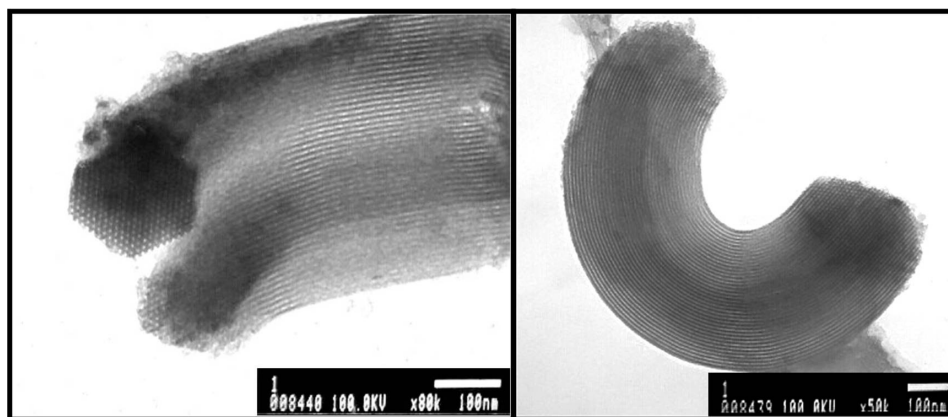


Figura 3.8: Micrografías de la SBA-15 Liofilizada

Los valores de MET para la SBA-15 calcinada y la SBA-15 liofilizada no se encuentran muy alejados. Estos resultados en conjunto con los obtenidos por DRX indican que el método de secado no influyó de manera significativa en la formación de la estructura, aunque si hubo una diferencia en las propiedades texturales.

La técnica MET también se utilizó para observar la muestra SBA-15/35. En la figura 3.9, se puede ver un arreglo hexagonal en donde la medida promedio de los poros es de **8,64 nm**. Sin embargo, en la figura no se evidencia la formación de estructuras alargadas, o poros cilíndricos como los encontrados en la SBA-15/100.

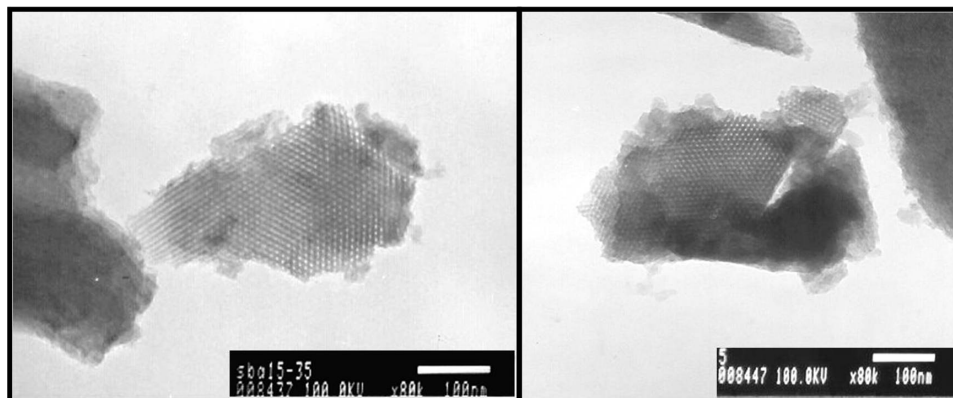


Figura 3.9: Micrografías de la SBA-15/35

En los resultados de adsorción de N_2 obtenidos se observó que la SBA-15/35 poseía un área superficial muy baja a pesar de tener un radio de poro mayor. Este hecho, junto a lo observado por MET, indica que la temperatura del tratamiento hidrotérmal a la que se sometió la muestra no permitió la formación adecuada de los canales cilíndricos de la SBA-15.

3.2. Caracterización de compuestos tipo $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Para la obtención del compuesto $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ se utilizó el método reportado por *Xu y col.* para la obtención de magnetita nanométrica, pero con algunas modificaciones.

En la figura 3.10 se presenta el difractograma de la muestra $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ en polvo. El difractograma presenta una coincidencia aceptable entre los valores de las posiciones angulares e intensidades correspondientes a la magnetita sintética ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ o Fe_3O_4) con la ficha de difracción 00-019-0629 [33] para un sistema cúbico, grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, con un parámetro de red $a=8.396 \text{ \AA}$.

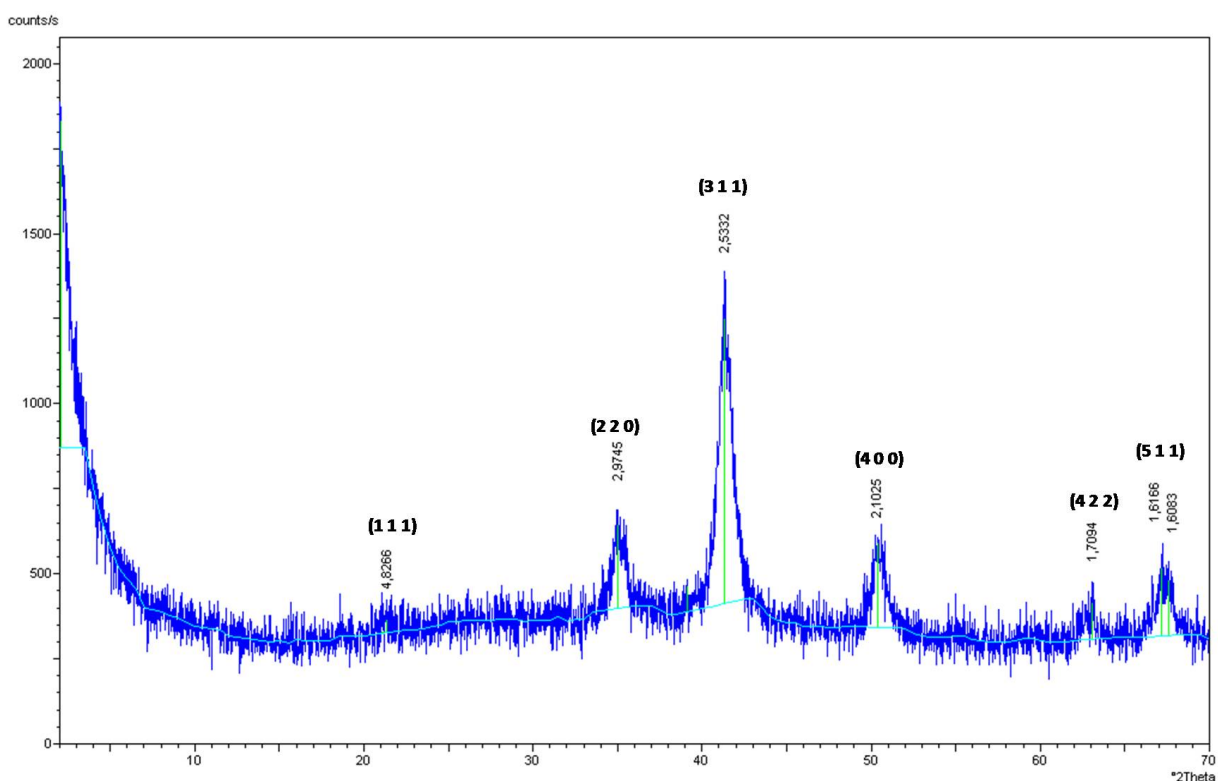


Figura 3.10: Difractograma de la muestra $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_2$ realizado con $\text{K}\alpha\text{Co}$

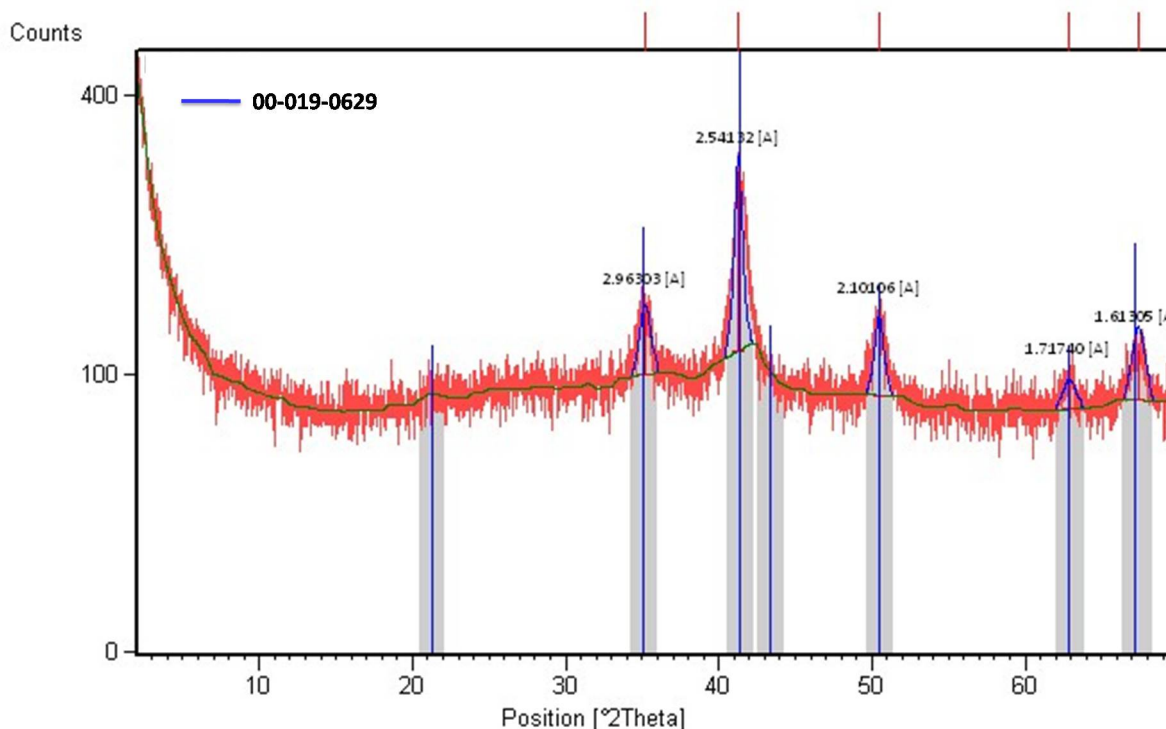


Figura 3.11: Comparación del difractograma con la ficha 00-019-0629 (líneas azules) correspondiente a la magnetita sintética

En la figura anterior se compara el difractograma obtenido con la ficha de difracción 00-019-0629, correspondiente a la magnetita sintética (Fe_3O_4). A pesar de que las posiciones e intensidades concuerdan (apéndice B), se observa que las reflexiones o picos para los planos (1 1 1) a $21,2^\circ$ y (2 2 2) a $43,3^\circ$ no fueron identificadas por el programa. Esto es debido a que las intensidades para esos ángulos son pequeñas comparadas con las intensidades de los otros picos.

En la tabla 3.3 se presenta el espaciado interplanar “d” junto con los (h k l) asociados de los picos más intensos reportados en los difractogramas. Estos valores fueron calculados utilizando la Ley de Bragg y la relaciones de espaciado interplanar para una red cúbica [35] como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad (3.2)$$

Tabla 3.3: Resultados estructurales para la muestra MO.Fe₂O₃ en polvo

Muestra	(h k l)	d ±0.01(nm)	a ±0.001(nm)	⟨a⟩ (nm)
MO.Fe ₂ O ₃	(2 2 0)	2,97	8,41	8,378 ± 0,017
	(3 1 1)	2,53	8,40	
	(4 0 0)	2,10	8,41	
	(4 2 2)	2,10	8,35	
	(5 1 1)	1,61	8,40	

El valor promedio del parámetro de red “a” calculado a partir de los datos del difractograma es más cercano al valor suministrado por la ficha de difracción 00-019-0629 para la magnetita sintética. Aunque podría confundirse con el valor de la maghemita sintética (8,34 Å) [34], en los difractogramas no aparece el pico correspondiente a la maghemita del plano (2 1 1) a 30,4 °. Como se refirió en el procedimiento experimental, el color de la muestra en polvo obtenida es negra, un indicio de la obtención magnetita (en la literatura [22] reportan un color marrón para la maghemita).

Por otra parte, se determinó el tamaño de partícula, mediante la medida del ancho a media escala y aplicando la ecuación de Scherrer [35].

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (3.3)$$

Donde: t el tamaño de partícula, λ la longitud de onda de la radiación utilizada, B el ancho a media altura del pico más intenso y θ_B el ángulo al cual se obtiene la intensidad máxima. El valor 0,9 es una constante que se toma asumiendo que las partículas son esféricas [35].

Para el pico más intenso, el calculo estimó un tamaño de partícula de **17,9 nm**. En condiciones similares Xu y col.[22] reportaron un tamaño de partícula de 15,5 nm.

La figura 3.12 presenta la micrografía obtenida para la muestra Fe_3O_4 . En esta se observa un aglomerado de partículas pequeñas, con una distribución uniforme. Sin embargo, la resolución de la imagen no permitió determinar los tamaños de partícula. Según la micromarca, serían partículas menores a los 20 nm.

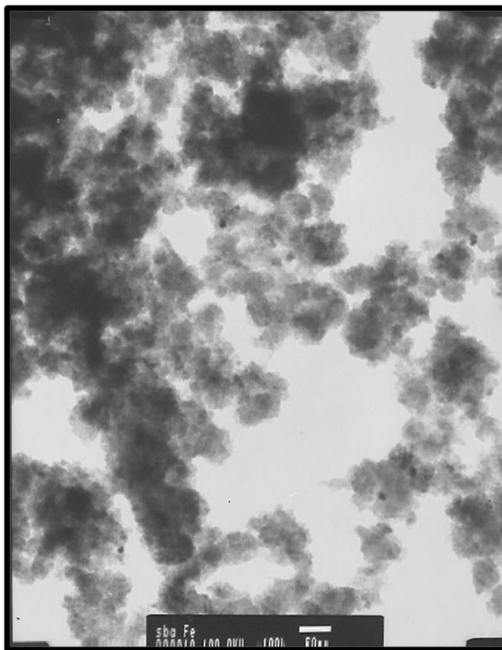


Figura 3.12: Micrografía de la muestra $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, la micromarca representa 50 nm

El método de síntesis aplicado fue simple y permitió obtener Fe_3O_4 nanométrica. De acuerdo a los resultados anteriores, y como la sílice mesoporosa SBA-15 posee poros que se encuentran en el rango de 2-50 nm, se repitió el procedimiento anterior incorporando SBA-15 a fin de estudiar el comportamiento del sistema $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

3.3. Caracterización de compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

3.3.1. Difracción de Rayos X

Estas muestras se sintetizaron con un 20 % en peso del óxido de hierro sobre la SBA-15 (Cálculos apéndice B). En este caso no se realizó una difracción a bajo ángulo, ya que se había verificado que en efecto la SBA-15 ya estaba formada. A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ y $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ Lio.

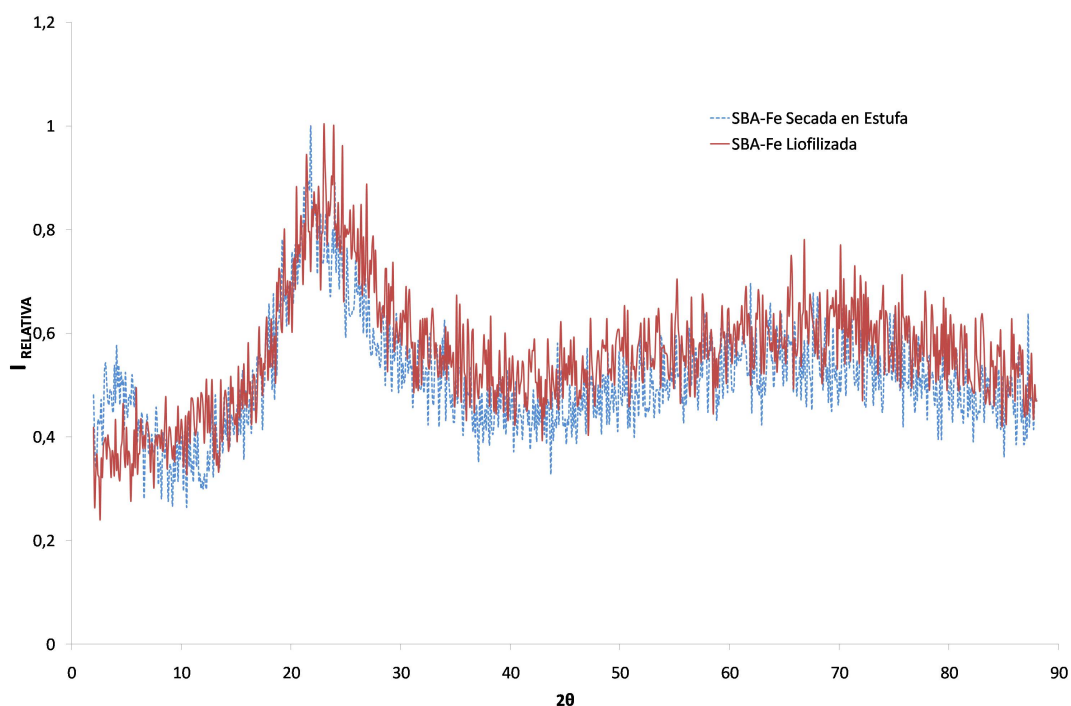


Figura 3.13: Difractograma de las muestras $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ y $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ Lio realizados con K_αCu calcinadas a 200°

En el difractograma de la figura 3.13 se observa un amorfo típico de SBA-15, es decir el mismo patrón de difracción de la SBA-15 en condiciones estándar. Esto sugiere que la incorporación de la SBA-15 en la síntesis de $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ no permitió la formación de la fase de magnetita u otro óxido de hierro, tampoco debe descartarse que la relación en peso del óxido en la SBA-15 no sea detectada por la técnica.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la figura 3.14 se presentan las imágenes de la muestra MO.Fe₂O₃/SBA-15. En ellas se observan las estructuras alargadas características de la SBA-15 y alrededor de ellas aglomerados de partículas (indicadas en la imagen) posiblemente correspondientes a las fases no formadas de las ferritas de hierro.

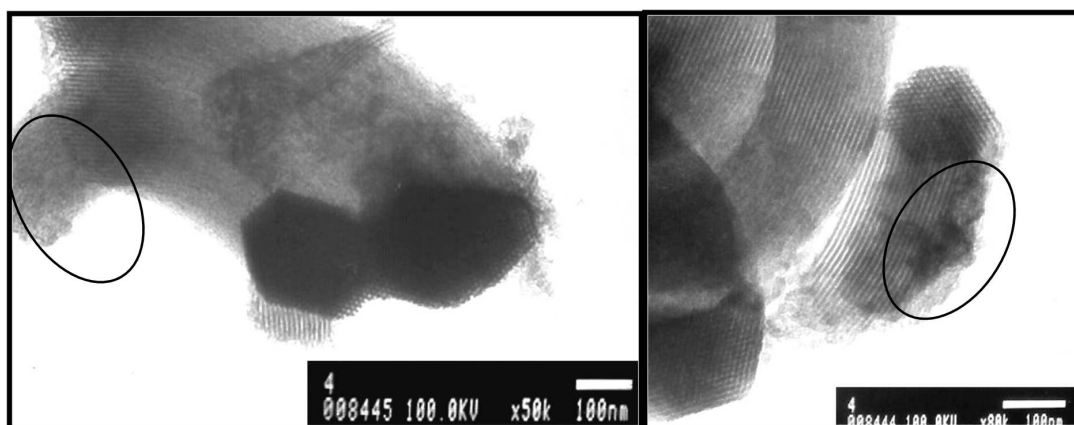


Figura 3.14: Micrografía de la muestra MO.Fe₂O₃/SBA-15

De igual forma para la muestra MO.Fe₂O₃/SBA-15 Lio, las micrografías presentadas en la figura 3.15 muestran un conjunto de partículas alrededor de los pequeños cilindros y no se logró detectar la intrusión de este compuesto dentro de los canales de la sílice.

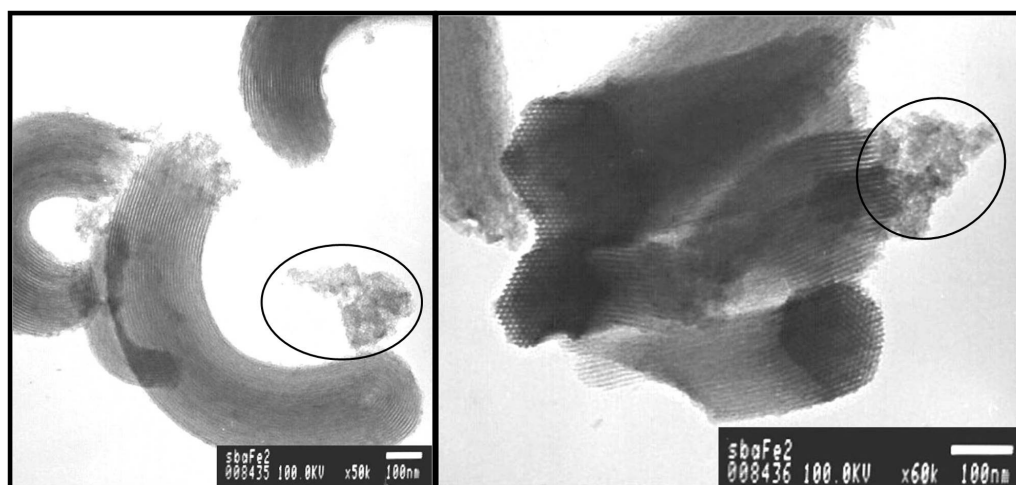


Figura 3.15: Micrografía de la muestra MO.Fe₂O₃/SBA-15 Lio

Inicialmente se tenía conocimiento de que el tamaño de las partículas sintetizadas por el método citado en la referencia [22] eran menores a 15 nm y que la SBA-15 poseía un tamaño de poro entre 2 y 50 nm, por lo que sería viable la incorporación de las nanopartículas en la SBA-15. Sin embargo, al observar las micrograffías no se pudo asegurar la incorporación de los compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ en la SBA-15.

3.3.3. Magnetometría de Muestra Vibrante

Las propiedades magnéticas de las muestra fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), aplicando un campo máximo de 10 Kilogauss. En la figura 3.16 se presenta la curva de magnetización de la muestra $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ para 65,8 mg.

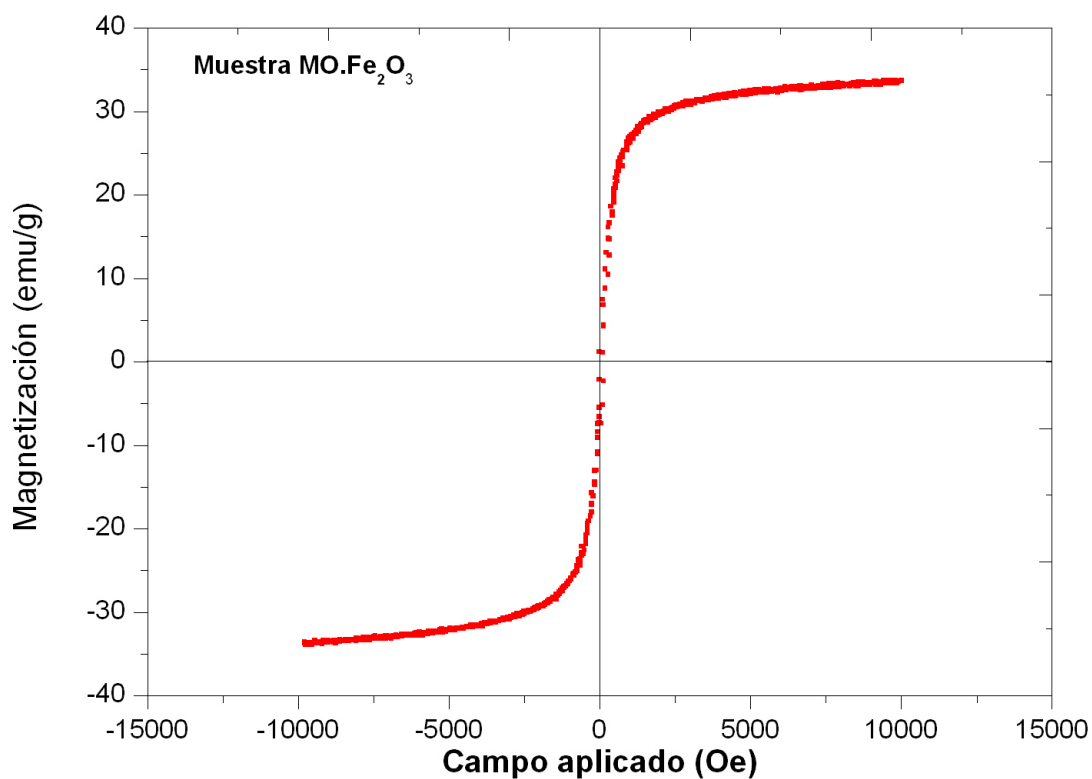


Figura 3.16: Curva de magnetización correspondiente a la muestra Fe_3O_4 medida a 300 K

La curva de magnetización obtenida no presenta histéresis magnética, posee un valor magnetización de saturación cercano a los 34 emu/g y una coercitividad nula. Este tipo de comportamiento es típico de un material superparamagnético.

A manera de comparación, para la magnetita (Fe_3O_4), los valores de magnetización para el material en "bulk" se encuentra en el orden de los 93 emu/g [36], la disminución de este valor puede ser debido al incremento de las fluctuaciones térmicas cerca de la superficie de las nanopartículas y por el desorden magnético en la superficie [36].

Las figuras 3.17 y 3.18 presentan las curvas de magnetización de las muestras $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (18,7 mg) y para la $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ Lio (17,1 mg).

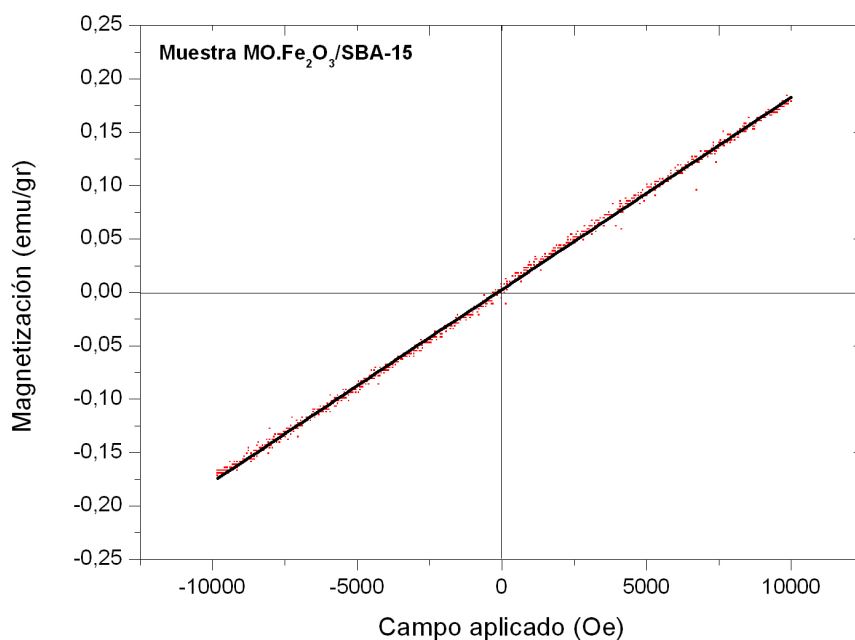


Figura 3.17: Curvas de magnetización de compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ medidas a 300 K

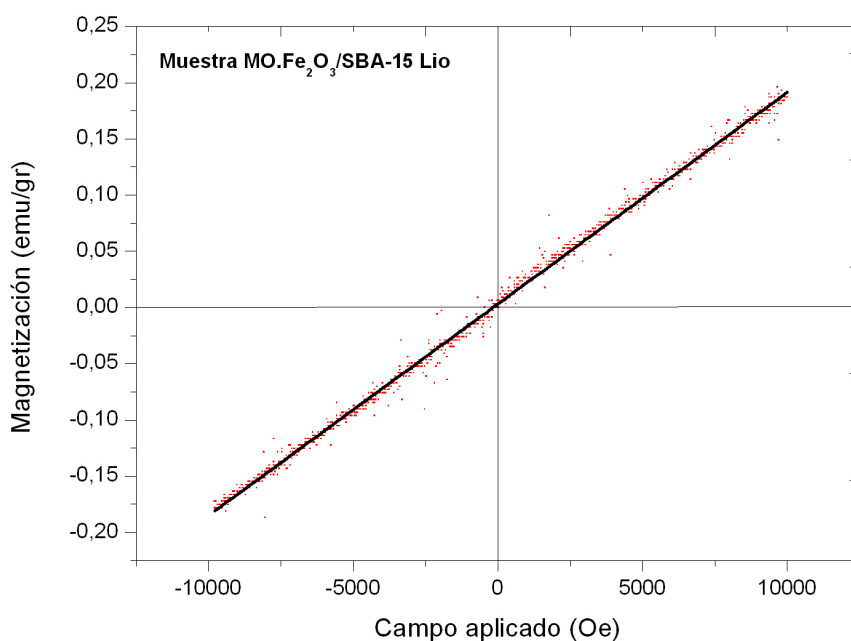


Figura 3.18: Curvas de magnetización de compuestos tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15 Lio medidas a 300 K

En las figuras se puede observar que para ambas muestras, no se alcanzó la saturación, y es posible que esta se consiga a campos magnéticos superiores a 10.000 gauss.

En la tabla 3.4. se presentan los valores de magnetización de remanencia y susceptibilidad para las muestras analizadas.

Tabla 3.4. Datos obtenidos a partir de las curvas de magnetización medidas a 300 K

Muestra	$M_r \pm 1 \times 10^{-5}$ (emu/gr)	Susceptibilidad $\pm 0,001 \times 10^{-5}$ (emu/gr.Oe)
MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	0,00272	$1,801 \times 10^{-5}$
MO.Fe ₂ O ₃ /SBA-15	0,00320	$1,882 \times 10^{-5}$

Los valores pequeños de magnetización de remanencia y de susceptibilidad a temperatura ambiente (300 K), indican un comportamiento del tipo paramagnético. Estos

resultados permiten verificar que los compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ no muestran un comportamiento ferrimagnético y no se puede concluir acerca de la incorporación del óxido de hierro en las mismas.

CONCLUSIONES

1. La síntesis hidrotérmal de la SBA-15 a 100 °C resultó apropiada para obtener sílice mesoporosa SBA-15 con un área superficial de 642,27 cm³/g, presencia de microporos y mesoporos, con una simetría hexagonal tipo *p6mm*. Con las condiciones de 35 ° C y 65 °C no fue posible observar las características propias de la SBA-15.
2. La variación del método de secado para la SBA-15, no preservó las características texturales de la sílice luego del tratamiento hidrotérmal. A pesar de esto, los difractogramas obtenidos indican un mayor orden a largo alcance y una red más expandida para la SBA-15 liofilizada .
3. El estudio por MET permitió observar en detalle, para la SBA-15 tratada a 100 °C la presencia de los canales hexagonales ordenados característicos de la SBA-15. Las micrografías de la muestra SBA-15 tratada a 35 °C, muestran un arreglo hexagonal sin embargo, no se evidencia la formación de estructuras alargadas, o poros cilíndricos como los encontrados en la SBA-15 tratada a 100 °C.
4. La modificación del método reportado por *Xu y col.* [22] permitió obtener ferrita nanométrica con partículas menores a 20 nm, lo cual se verificó a través de los valores del parámetro de red y las características físicas estudiadas. La medida de magnetización permitió verificar el carácter superparamagnético de dichas partículas.
5. Los difractogramas obtenidos para las muestras tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15 sugieren que la incorporación de la SBA-15 en la síntesis de MO.Fe₂O₃ no permitió la formación de la fase de magnetita u otro óxido de hierro. Sin embargo, no se

descarta la posibilidad de que el porcentaje de óxido de hierro utilizado sea una limitación para ser detectado por las técnicas empleadas. Los valores pequeños de magnetización de remanencia y de susceptibilidad a temperatura ambiente (300 K), de los compuestos tipo MO.Fe₂O₃/SBA-15 indican un comportamiento del tipo paramagnético y no se puede concluir acerca de la incorporación del óxido de hierro en las mismas.

RECOMENDACIONES

1. Implementar el uso de microondas para la creación de nuevas rutas de síntesis de SBA-15 u otros materiales mesoporosos.
2. En el proceso de liofilización, realizar el congelamiento de una forma no tan brusca, con la finalidad de que se preserve la estructura porosa de la SBA-15.
3. Considerar la aplicación de la técnica de espectroscopía Mössbauer para el análisis de los óxidos de hierro con el fin de verificar de manera inequívoca la fase de óxido de hierro obtenida.
4. Aumentar el porcentaje de óxido de hierro en los compuestos tipo $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, para que en trabajos futuros puedan ser detectados por las técnicas empleadas.

Apéndice A

Cálculo de las composiciones nominales:

Ejemplo de cálculo para la obtención de $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, con un 20% en peso del óxido de hierro sobre la SBA-15. Para un 1 g de SBA-15 necesitamos obtener 0,2 g de Fe_3O_4 .

En primer lugar calculamos en n° de moles en 0,2 gramos Fe_3O_4 utilizando su peso molecular:

$$X n_1 = \frac{0,2g \text{ Fe}_3\text{O}_4}{PM \text{ Fe}_3\text{O}_4} \quad (3.4)$$

donde $n_1 = n^\circ$ de moles del óxido de hierro, en este caso Fe_3O_4 .

Ahora hallamos en número de Fe presentes en esta cantidad de moles:

$$X n_2 = \frac{X n_1 \cdot 3 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4} \quad (3.5)$$

donde $n_2 = n^\circ$ de moles de hierro presentes en esa cantidad de óxido de hierro.

Conociendo esto, procedemos a calcular la cantidad en gramos de Nitrato de Hierro:

$$n \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 = \frac{X n_2 \cdot 1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Fe}} \quad (3.6)$$

$$gr \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 = \left(\frac{X n_2 \cdot 1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3}{1 \text{ mol Fe}} \right) \cdot PM \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \quad (3.7)$$

Para calcular la cantidad de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) empleado, se toma como referencia que por cada 100 ml del producto se requieren 0,2 moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Por lo tanto:

$$Vol_{C_2H_6O_2} = \frac{n Fe(NO_3)_3 \cdot 100 ml C_2H_6O_2}{0,2 mol Fe(NO_3)_3} \quad (3.8)$$

Apéndice B

Resultados de análisis realizado con el programa X'pert
Highscore de la muestra $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$

Bibliografía

- [1] Taguchi A., Schuth F., *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 1-45, 2005.
- [2] Koch H., Liepold A., *Chemical Engineering & Technology* 22, 807-811, 1999.
- [3] Corma A., *Chemical Reviews* 97, 2373-2419, 1997.
- [4] García Martínez J., Pérez J., *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Publicaciones Universidad de Alicante, Alicante, 1997.
- [5] Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D., *Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15*. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, (18), 8723-8732.
- [6] Lowell S., Shield J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1984.
- [7] Matos, J. R.; Mercuri, L. P.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *The Synthesis of Extra-Large-Pore MCM-41 Analogues*. *Chemistry of Materials* 2001, 13, (5), 1726-1731.
- [8] Zhengwei, J.; Xiaodong, W.; Xiuguo, C., *Acidity-dependent mesostructure transformation of highly ordered mesoporous silica materials during two-step synthesis*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 253, (2007), 2507-2514.
- [9] Rico R., Grit K. *Applied Surface Science* 253, 5666-5670, 2007.
- [10] Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel dekker, Inc., Nueva York, 2003.

- [11] G. J. de A. A. Soller-Illia, Sanchez C., Ribot F., *Chemistry of Materials* 13, 3061-3083, 2001.
- [12] G. J. de A. A. Soller-Illia, Sanchez C., Lebeau B., *Chemical Reviews* 102, 4093-4138, 2002.
- [13] Antonietti M., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6, 3061-3083, 2001.
- [14] Galliot C., Larré C., Caminade A., Majoral J., *Science* 277, 1981-1984, 1997.
- [15] Reyes J., *Aplicación de la técnica Sol-Gel Fuente electrónica* [en línea]. UCOL. Colima. 1997.
- [16] Regodón J. A., *Biología y Geología Fuente electrónica* [en línea] <http://www.almez.pntic.mec.es>, 2002.
- [17] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society 1998, 120, (24), 6024-6036.
- [18] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science 1998, 279, (5350), 548-552.
- [19] Jiles D., *Introduction to magnetism and magnetic materials*. Chapman & Hall. Iowa. 1991.
- [20] Greenwood N. N., *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*. Editorial Alhambra, S. A. Madrid. 1968.
- [21] Kittel C., *Introducción a la física del estado sólido*. Editorial Reverté, S. A. Barcelona. 1997.
- [22] Jing Xu. et. al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 307-311, 2007.

- [23] Allen T., *Particle Size Measurements, 3rd ed.*. Chapman and Hall, London. 1981.
- [24] Satterfield C. N., *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1991.
- [25] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732, 1940.
- [26] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319, 1938.
- [27] Sing K. S. W. et al., *Pure applied chemistry* 57, 603. 1985.
- [28] Hsu S.M. et al., *Characterization of ceramic powders: Data and analysis-Final Report*. Ceramic Division, National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [29] Schneider S. M. Jr., *Engineered materials handbook 4: ceramic and glasses*, ASM International, USA, 1991.
- [30] Broekhoff J. C. P., Linsen B. G. *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*. Academic, New York. 1970.
- [31] Williams D. B. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press. New York. 1996.
- [32] S. J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. New York. 1969.
- [33] PDFWIN v. 2.1 2000 of JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [34] Garza M., Inojosa M. *Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita*. FIME, UANL. 2006.
- [35] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. Massachusetts. 1956.
- [36] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka. *Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis*. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, (2007), 274-280.

- [37] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chemistry of materials* 6 , 1176. 1994.
- [38] F. Schüth, *Chemistry of materials* 13, 3184. 2001.