



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“Síntesis y estudio de nanopartículas esféricas y mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.  
Su aplicación en la liberación de Rh6G.”**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN:**  
**CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**

**PRESENTA:**

**FÍSICO. PEDRO FRANCISCO SANTIAGO.**

**TUTOR**  
**DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO**  
Instituto de Física

**COMITÉ TUTOR**

**DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM.**

**DRA. MARÍA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y CASTREJÓN**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM.**

**MÉXICO, D.F.**

**NOVIEMBRE 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres Salvador y Dolores,  
Por darme la vida y a  
Porfirio y Miriam por enseñarme a vivirla.*

## AGRADECIMIENTOS

*Quiero dar gracias a Dios por permitirme vivir un día más y a mis padres por brindarme toda la confianza del mundo.*

*Quisiera agradecer a Porfirio y a Miriam por darme todo el apoyo, la confianza y enseñarme a ser una persona de buenos valores.*

*José Remedios gracias por seguir confiando en mí y por todos los consejos que me has dado que de alguna manera me han enseñado a ser una persona responsable. A la familia Flores Arce por estar siempre con migo y confiar en mí en todo momento.*

*A mis hermanos José, Ana, Catalina y Dolores que me han apoyado en todo momento de la vida, en cosas buenas y malas.*

*Gracias a mis amigos Gina, Karla, Fernando, Arturo<sup>†</sup>, Valente y Maricela que me han demostrado todo su apoyo y confianza. A mi mejor amiga Jooslyn que siempre ha confiado en mí en todo momento y por haberme brindado su gran amistad hace años.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de seguir estando dentro de ella. A CONACYT por la beca otorgada por 2 años y así lograr concluir con este trabajo.*

*Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada gracias por consejos en estos 2 años en la maestría y haberme orientado a continuar con mis estudios.*

*Gracias a mis sinodales Dr. Ramiro García García, Dr. Jaime Santoyo Salazar por su pequeña amistad que me ha brindado en poco tiempo, Dra. Monserrat Bizarro Sordo por sus comentarios y correcciones hechas para el mejoramiento del trabajo, Dra. Patricia Guadarrama Acosta por haberme brindado parte de su conocimiento en la elaboración de este trabajo y al Dr. Jorge Alfonso García Macedo por su apoyo en la conclusión de este trabajo.*

*Gracias al Dr. Alfredo Franco Pérez por haberme orientado en este trabajo.*

*EL trabajo en el laboratorio fue posible gracias al apoyo económico de los siguientes proyectos UCMEXUS CN-10-457, PAIT IN111413, CONACYT 179607, Bilateral 174506.*

## Resumen

En este trabajo uno de los objetivos fue sintetizar nanopartículas mesoporosas y esféricas de  $\text{SiO}_2$  modificando el “Método de Stöber”, encontrando una nueva síntesis sin la utilización de reactivos que modifican la estructura de las nanopartículas donde su morfología es totalmente esférica. Los patrones de Difracción de Rayos X mostraron que las nanopartículas mesoporosas tienen estructura 2D-Hexagonal y para las partículas esféricas la superficie es irregular. Los tamaños de las nanopartículas mesoporosas fueron de  $140.41 \pm 25.84$  nm y para las nanopartículas esféricas fue de  $131.05 \pm 9.30$  nm. Con la técnica BET se determinó el área superficial y el tamaño de poro para las nanopartículas mesoporosas de manera similar para las nanopartículas esféricas. Otro objetivo de este trabajo fue medir la liberación de la molécula Rodamina 6G (RH6G) que fue introducida en las nanopartículas mesoporosas y en la superficie de las nanopartículas esféricas; con el propósito de usar las nanopartículas en una aplicación futura y utilizarlas para liberar medicamentos para tratamientos de cáncer en el cuerpo humano.

Índice	
Agradecimientos	3
Resumen	4
Introducción	7
Capítulo I	8
1. Teoría.	8
1.1. Proceso sol-gel.	8
1.1.1. ¿Qué es el proceso sol-gel?	8
1.1.2. Hidrólisis y condensación de silicatos.	10
1.2. Dependencia del pH.	10
1.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio.	11
2. Nanopartículas mesoporosas.	12
2.1. Antecedentes.	12
2.2. Métodos de formación de nanopartículas mesoporosas.	14
3. Rayos X.	16
3.1. Difracción de rayos X.	16
4. Adsorción, área superficial y porosidad.	18
4.1. Sólidos porosos y no porosos. Área superficial.	20
4.2. Modelo BET.	21
5. Luminiscencia.	22
5.1. Luminiscencia intrínseca.	22
5.2. Luminiscencia extrínseca.	22
5.3. Procesos radiativos y no radiativos.	22
6. Rodamina 6G.	23
Capítulo II.	24
2. Desarrollo experimental.	24
2.1. Preparación de nanopartículas mesoporosas de SiO <sub>2</sub> .	24
2.2. Difracción de Rayos X (DRX).	24
2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	24
2.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).	25
2.5. Absorción Óptica (AO).	25
2.6. Técnica BET.	27

Capítulo III.	28
3. Análisis de Resultados.	28
3.1. Síntesis de nanopartículas y nanopartículas mesoporosas de SiO <sub>2</sub> .	28
3.2. Relación entre el pH, temperatura y velocidad de agitación.	28
3.3. Difracción de Rayos X (DRX).	34
3.4. Análisis BET.	37
3.5. Luminiscencia.	44
3.6. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas y esféricas de SiO <sub>2</sub> .	46
3.6.1. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas esféricas de SiO <sub>2</sub> .	46
3.6.2. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas de SiO <sub>2</sub> .	48
4. Conclusiones.	52
5. Bibliografía.	53

## Introducción.

La primera síntesis reportada sobre partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  fue en 1968 por Stöber con diámetros del orden de micras. Durante varios años se ha tomado como referencia el “Método de Stöber” para generar nanopartículas mesoporosas de  $\text{SiO}_2$  con diferentes estructuras y tamaños, algunas por mencionar Material Cristalino Mobil No. 41 (MCM-41), Material Cristalino Mobil No. 51 (MCM-51), Material Cristalino Mobil No. 50 (MCM-50), Materiales mesoporosos No.41 (M41S).

Las nanopartículas mesoporosas de  $\text{SiO}_2$  tienen su aplicación en catálisis, liberación de medicamentos, y en separación de mezclas líquidas. Las nanopartículas mesoporosas y esféricas generadas en este trabajo están basadas en los métodos de síntesis de Taguchi, Zhao y Stöber, los cuales han reportado las mejores síntesis de nanopartículas esféricas y mesoporosas siendo las más óptimas.

Las nanopartículas mesoporosas y esféricas de  $\text{SiO}_2$  generadas con la nueva síntesis encontrada que combina los métodos anteriores, serán estudiadas para su aplicación en la liberación de medicamentos. A partir de las técnicas de caracterización como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Adsorción de Gas y Fotoluminiscencia, con ello se logró determinar la morfología de las nanopartículas. Con la técnica de Fotoluminiscencia se estudió la cinética de liberación de la molécula Rodamina 6G.

La Rodamina 6G tiene la propiedad de ser una molécula luminiscente, lo cual nos permitió seguir el tiempo de liberación ya impregnada sobre las nanopartículas mesoporosas y esféricas. Los resultados obtenidos se compararon con resultados previamente reportados en la literatura, encontrando una gran consistencia y mostrando nuevos resultados respecto a la síntesis y caracterización de las nanopartículas.

Los objetivos que se plantearon para este trabajo fueron:

- Sintetizar nanopartículas mesoporosas y esféricas de  $\text{SiO}_2$  por el método sol-gel.
- Caracterizar las nanopartículas mesoporosas y esféricas de  $\text{SiO}_2$  por las técnicas mencionadas.
- Estudiar la liberación de la molécula Rodamina 6 G impregnada en las nanopartículas mesoporosas y esférica de  $\text{SiO}_2$ .

Los objetivos fueron alcanzados teniendo en el Capítulo III los análisis y resultados.

A continuación se describe la teoría que corrobora los estudios realizados en las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .



# Capítulo I.

## 1. Teoría.

### 1.1. Proceso sol-gel.

El proceso sol-gel es un método de síntesis de materiales que para su entendimiento requiere conocimientos de Física (por ejemplo, geometría fractal y teoría de percolaciones), y fundamentos de Química (por ejemplo, acerca de las reacciones involucradas en mecanismos de hidrólisis y condensación). En este apartado se explicará brevemente el proceso sol-gel.

#### 1.1.1. ¿Qué es el proceso sol-gel?

Un coloide es una suspensión de partículas en una fase líquida, con partículas con dimensiones del orden de 1-1000nm, donde la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones dominantes son fuerzas de mediano-largo alcance, como atracciones de Van der Waals y efectos de cargas superficiales. En estos sistemas la inercia de la fase dispersa es pequeña en comparación con el movimiento Browniano, es decir, el movimiento aleatorio de las partículas es generado por las colisiones de las moléculas del medio en suspensión [11].

Existen varios tipos de coloides:

- 1.- Un sol es una suspensión de partículas sólidas dentro de un líquido.
- 2.- Un aerosol es una suspensión de partículas en un gas (la suspensión es llamada *fog* (niebla) si las partículas son líquidas y *smoke* (humo) si éstas son sólidas).
- 3.- Una emulsión es una suspensión de gotas líquidas dentro de un líquido.

Los diferentes tipos de coloides se pueden usar para generar polímeros, partículas y materiales cerámicos.

El proceso sol-gel permite la obtención de toda una variedad de óxidos metálicos, nitratos y carburos, tanto cristalinos como no cristalinos. Durante la formación de coloides, en el proceso sol-gel se suelen utilizar precursores alcóxidos (compuestos iniciales) que constan de un elemento metálico o metaloide rodeado por grupos ligantes.

Los grupos ligantes más utilizados en los precursores del método sol-gel se observan en la siguiente Tabla I.

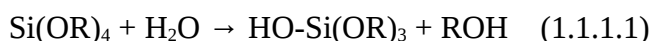
ALQUIL		ALCOXI	
Metil	•CH <sub>3</sub>	Metoxi	•OCH <sub>3</sub>
Etil	•CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Etoxi	•OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
n-propil	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-propoxi	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
iso-propil	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>3</sub>	iso-propoxi	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>3</sub>
n-butil	•CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-butoxi	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
sec-butil	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	sec-butoxi	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
iso-butil	•CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	iso-butoxi	•OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

tert-butil	•C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	tert-butoxi	•OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
OTROS			
acetilacetonato	H <sub>3</sub> COC(•O)CH <sub>2</sub> (O•)CO CH <sub>3</sub>		
acetato	•OOCCH <sub>3</sub>		

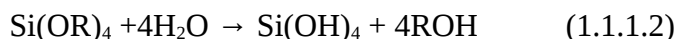
TABLA I. Grupos ligantes más comúnmente utilizados en los precursores alcóxidos del método sol-gel (el símbolo ( • ) indica que un electrón se encuentra disponible para formar un enlace).

Existe también una gran variedad de precursores organometálicos, los cuales tienen ligantes orgánicos o enlaces tipo metal-carbono, a diferencia de los enlaces metal-oxígeno-carbono de los precursores alcóxidos.

Los precursores alcóxidos suelen reaccionar fácilmente con el agua, a partir de reacciones de hidrólisis, las cuales ocurren cuando un ion hidroxilo se une al átomo metálico del precursor, como sucede en la siguiente reacción:



donde la R representa a un protón o a un grupo ligante; por ejemplo, si R es un grupo alquil entonces •OR es un grupo alcoxi, y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador utilizado, la reacción puede finalizar como:

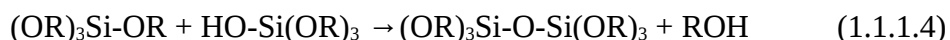


Teniendo como resultado que los grupos OR son reemplazados totalmente por los grupos OH. Sin embargo, también puede quedar parcialmente hidrolizado, es decir, que al final se obtiene Si(OR)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>.

Dos moléculas de precursor parcialmente hidrolizado pueden dar lugar a una reacción llamada condensación:



ó



En la condensación existe la liberación de moléculas de agua o alcohol. Independientemente de la reacción llevada a cabo, esta puede continuar efectuándose, formando cadenas de dióxido de silicio (o del óxido metálico correspondiente al precursor empleado), generando un proceso de polimerización.

Un polímero es una molécula gigante (llamada macromolécula), que está formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar al menos dos enlaces. Al número de enlaces que un monómero puede formar se le conoce como funcionalidad.

Si un monómero forma más de 2 enlaces, no existe un límite en el tamaño de la molécula que puede formarse. Si además la molécula alcanza dimensiones macroscópicas y se extiende a lo largo de la solución, se dice que la sustancia forma un gel. Se conoce como punto de gelación al momento en el

cual la molécula queda formada, con un tamaño definido.

Un gel es una sustancia que contiene una estructura sólida continua y que encierra a una fase continua líquida, proporcionándole elasticidad al gel, debido a la continuidad de la estructura. Los geles pueden ser formados a partir de las partículas de los soles, lo cual ocurre cuando la atracción de las fuerzas de dispersión causa una unión tal que las partículas forman una malla o red. Se tiene, por lo tanto, que un gel consiste de fases sólidas y líquidas continuas, de dimensiones coloidales.

### 1.1.2. Hidrólisis y condensación de silicatos.

El silicio es el metal más abundante de la corteza terrestre. A partir de la hidrólisis y la condensación de silicatos se pueden obtener geles poli-silicatos y partículas de dióxido de silicio. Existen muchos sistemas en la naturaleza hechos de dióxido de silicio, por ejemplo, el ópalo, que está formado por partículas de *sílice amorfa*, las cuales se encuentran soportadas por un gel de *sílice* de baja densidad.

Algunas de las propiedades químicas del silicio son: el estado de oxidación  $z=+2,-4$  y  $+4$ , su número de coordinación 8, siendo un elemento electropositivo con una carga parcial cuyo valor es  $\delta(\text{Si})=+0.32$ . El silicio tiene una electronegatividad más baja (1.8) que el carbono (2.5) por eso los enlaces C-Si están polarizados hacia el C. Esto hace al Si susceptible al ataque de nucleófilos.

### 1.2. Dependencia del pH.

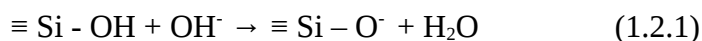
Otra de las propiedades de la sílice es que su síntesis tiene una fuerte dependencia con el pH del medio en el que se encuentra, durante el proceso de polimerización de la sílice. En una solución básica, las partículas crecen en tamaño, pero disminuyen en cantidad; en una solución ácida, las partículas se aglomeran formando redes tridimensionales.

Se considera que el valor de pH está dividido en 3 regiones, valores de  $\text{pH} < 2$ , entre  $2 \leq \text{pH} \leq 7$  y de  $\text{pH} > 7$ , considerando un  $\text{pH} = 2$  y  $\text{pH} = 7$  valores de frontera. Por otro lado se considera, además, el punto de carga cero (point of zero charge PZC), donde la superficie tiene carga cero, y el punto isoeléctrico (isoelectric point IEP), donde la movilidad eléctrica de las partículas de sílice es

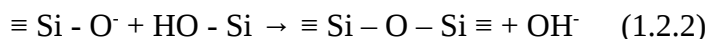
cero. El valor del  $\text{pH}=7$  es donde la solubilidad y disolución de la sílice cambian. Alrededor de éste valor se obtiene que las partículas de sílice están totalmente ionizadas, de tal manera que aumentan su tamaño, quedando fuera de la zona de agregación o gelación.

Cuando tenemos valores de pH entre 2 y 6, el tiempo de gelación decrece continuamente, esto indica que alrededor del IEP la condensación cambia, siendo proporcional a los  $[\text{OH}^-]$  liberados, dentro de la secuencia de las siguientes reacciones:

reacción rápida:



reacción lenta:



Cuando se tiene una distribución de silicatos, las especies más ácidas se comportan conforme a la reacción (1.2.1), es decir, pierden fácilmente sus protones, y son éstas las que presentan una mayor condensación. La reacción (1.2.2) indica que la condensación ocurre entre especies con mayor y menor condensación, dando lugar a especies neutras.

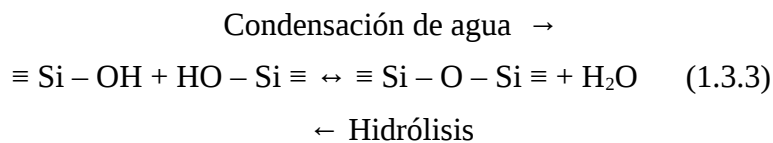
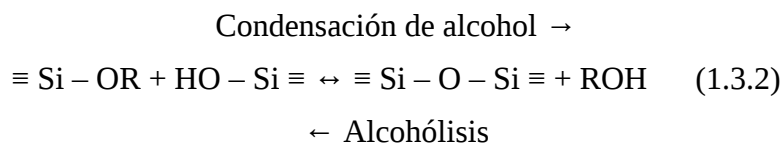
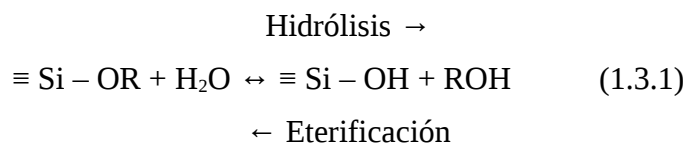
Además, cerca del IEP, cuando no existe repulsión electrostática entre partículas, el proceso de crecimiento y agregación ocurren conjuntamente, ocasionando la indistinguibilidad de ambos procesos. En algunos casos, cuando el pH es bajo y la solubilidad es muy reducida, se detiene por completo el crecimiento del dióxido de silicio, llegando a un tamaño de partícula de 2 a 4 nm lo cual indica una dependencia del pH con el tamaño de partícula.

En la región de pH-7, la polimerización ocurre a través de las reacciones (1.2.1) y (1.2.2), sin embargo, todas las especies en condensación son más propensas a ser ionizadas y a ser mutuamente repulsivas. Esto es ocasionado principalmente por el crecimiento y por la agregación de monómeros dentro de partículas altamente condensadas, formando partículas del orden de 1 a 2 nm de diámetro en un intervalo de tiempo pequeño, de aproximadamente 5 minutos.

Teniendo en cuenta la mayor solubilidad del dióxido de silicio y la dependencia de crecimiento de las nanopartículas, alrededor de un valor de pH-7, existe una dependencia en la temperatura, es decir, a mayor temperatura mayor cantidad de partículas. Esto ocurre por la disolución de partículas de dióxido de silicio, en el cual se toma en cuenta la dependencia de la temperatura con el valor de pH y el tiempo.

### 1.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio.

Los geles de dióxido de silicio son obtenidos por diferentes reacciones químicas durante la hidrólisis y crecimiento en monómeros, que utilizan precursores alcóxidos tetra funcionales y algún ácido, por ejemplo: HCl; o alguna base como NH<sub>3</sub>, como catalizadores. En los grupos funcionales existen 3 reacciones generales que ocurren en el proceso sol-gel:



Donde R es un grupo alquilo (C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>). En la reacción (1.3.1) los grupos alcóxidos (OR) son remplazados con grupos hidróxilos (OH). Las reacciones (1.3.2) y (1.3.3) involucran grupos silanol, los cuales generan enlaces siloxano (Si - O - Si), y con éstos los productos alcohol (ROH) y agua (H<sub>2</sub>O).

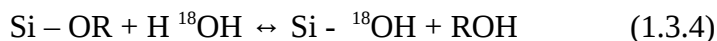
Las moléculas precursoras más utilizadas dentro del proceso sol-gel son: Tetraetoxisilano (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) y Tetrametoxisilano (Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), conocidos como TEOS y TMOS, respectivamente.

La Tabla 1.3.1 muestra las propiedades de varios tetraalcoxisilanos utilizados en el proceso sol-gel.

Nombre	MW	Bp (°C)	N <sub>D</sub> (20°C)	D (20°C)	Momento dipolar (D)	Solubilidad
Tetrametoxisilano TMOS Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	152.2	121	1.37	1.02	1.71	Alcohol
Tetraetoxisilano TEOS Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208.3	169	1.38	0.93	1.63	Alcohol
Tetra-n-propoxisilano Si(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub>	264.4	224	1.4	0.92	1.48	Alcohol
Tetra-n-butoxisilano Si(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub>	320.5	115	1.41	0.9	1.61	Alcohol
Tetraquis(2-metoxieto xi)silano (MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Si	328.4	179	1.42	1.08	-----	Alcohol

Tabla 1.3.1. MW: Peso molecular, Bp: Temperatura de ebullición, N<sub>D</sub>: Densidad atómica, D (20 °C) momento dipolar de la molécula calculada a temperatura ambiente, D momento dipolar de la molécula. Propiedades de algunos tetraalcoxisilanos usados en el proceso sol-gel.

El proceso de hidrólisis ocurre por ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua o en los átomos de la sílice, y es evidenciada por la reacción isotópica del agua con el TEOS, la cual no ocurre en alcohol en ambos sistemas catalíticos, ácido y base. Esto se observa en la siguiente reacción [11]:



La hidrólisis es llevada a cabo rápidamente, en presencia de disolventes (alcohol, dioxano, tetrahidrofurano, acetona, etc.), que benefician la promoción de ligantes orgánicos alcoxí.

La ventaja del proceso sol-gel, es la obtención de materiales puros y homogéneos, temperatura baja de preparación, y facilidad para la síntesis, teniendo nuevas fases cristalinas a partir de materiales amorfos, entre otras ventajas.

Una de las desventajas durante el proceso es que en el gel quedan residuos de los grupos hidroxilo, presentando también la reducción del volumen de la muestra preparada y la dificultad de producción de muestras de gran escala.

## 2. Nanopartículas mesoporosas.

### 2.1. Antecedentes.

En los últimos años se ha generado un avance tecnológico en la nanociencia y nanotecnología. Con esto se estima un desarrollo en las áreas dedicadas al estudio de catálisis, el estudio de transporte de fluidos, control de liberación de medicamentos, almacenamiento de gases, manejo de compuestos orgánicos contaminantes, seguridad, informática, comunicación y energías renovables, entre otras .

Todo esto debido a la manipulación de los materiales a escala de nanómetros. Existe una gran variedad de materiales que son caracterizados por diferentes técnicas, las cuales permiten conocer las propiedades físicas y químicas del mismo para definir su uso y funcionamiento.

En la década de los 90's se dio el descubrimiento y el diseño de los materiales mesoporosos (MMS) con estructuras definidas y poros con tamaños entre los 2 y los 30 nm, con un ordenamiento regular en los canales, teniendo áreas superficiales del orden de  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para sílice mesoestructurada. Con ello, se optimizan las relaciones de Adsorción/Absorción de hidrocarburos en la industria petrolera, teniendo alta estabilidad térmica e hidrotérmica, y grados de libertad en el uso de catalizadores.

Los primeros reportes de síntesis de materiales mesoporosos fueron dedicados a los Materiales mesoporosos No.41 (M41S), sintetizados por la compañía Mobil Oil R & D. Los M41S dan lugar a los materiales con estructura cúbica MCM-48 (Material Cristalino Mobil No. 48), hexagonal MCM-41 (Material Cristalino Mobil No. 41), y laminares MCM-50 (Material Cristalino Mobil No. 50), Figura 2.1.1. [1]-[6].

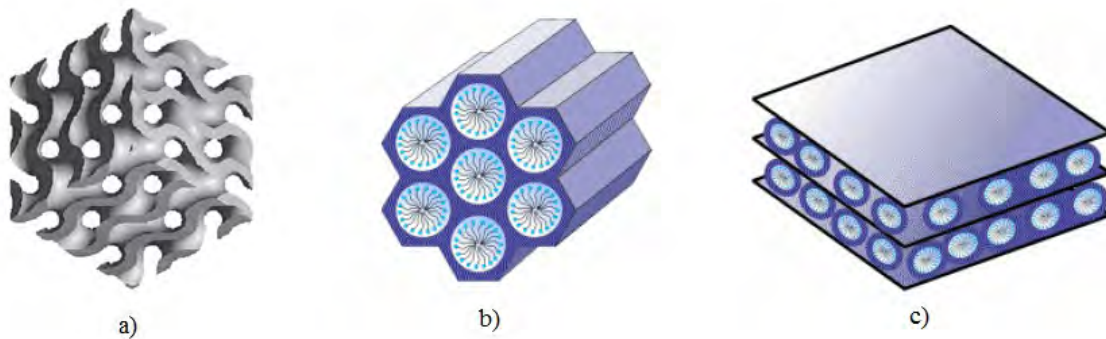


Figura 2.1.1. a) Estructuras cúbica MCM-48, b) hexagonal MCM-41 y c) laminar MCM-50.

El MCM-41 es un material ampliamente estudiado, posee un ordenamiento mesoporoso con una simetría hexagonal, cuya preparación implica el uso de surfactantes iónicos que dirigen la generación de la estructura, por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). El mecanismo de síntesis se basa en las interacciones electrostáticas del surfactante con carga positiva y especies inorgánicas con carga negativa, es decir, se tienen especies  $S^+I^-$  interactuando en las siguientes etapas:

- 1.- Las especies de silicato con carga negativa interactúan con surfactantes catiónicos, en la fase micelar.
- 2.- Se tiene una polimerización que es preferencial en la región sílice-surfactante.
- 3.- Existe un equilibrio de carga entre la micela formada y los aniones silicato.

Estas tres etapas llevan a cabo la formación de materiales con diferentes tipos de ordenamiento, dependiendo también de otras condiciones como intervalos de pH, razones molares de los surfactantes y especies orgánicas, temperatura, etc. [1].

La síntesis de materiales mesoporosos de la familia M41S es llevada a cabo hoy en día por diferentes grupos de investigación, desarrollando nuevas técnicas de síntesis de éstos, utilizando diferentes tipos de surfactantes aniónicos, catiónicos y neutros.

## 2.2. Métodos de formación de nanopartículas mesoporosas.

El primer método reportado con el que se obtuvieron nanopartículas no porosas, con diámetros del orden de micras, fueron generadas por Werner Stöber, Arthur Fink y Ernst Bohn en 1967 [3]. El método hoy en día es llamado “método de Stöber”, pues los creadores del método fueron los primeros en sintetizar nanopartículas mono-dispersas por medio del método sol-gel, utilizando la polimerización de ácido silícico dentro de un medio acuoso, por medio de hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio, manteniendo el crecimiento de las nanopartículas de sílice con geometría esférica. Figura 2.2.1. [2]-[3].

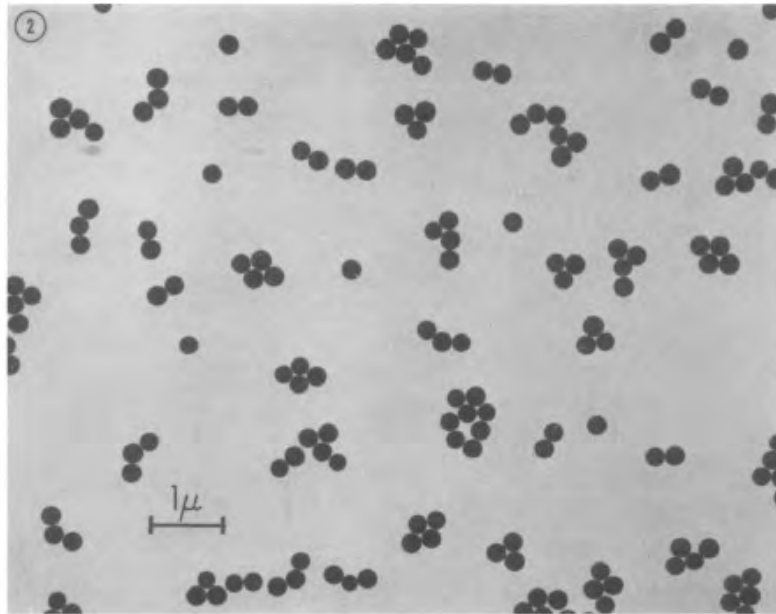


Figura 2.2.1. Nanopartículas de sílice obtenidas por el método de Stöber. Imagen tomada de la referencia [3].

En el “método de Stöber” el valor del pH es un factor importante en la disolución final [2]. El método hace uso de metanol, etanol, n-propanol o n-butanol como disolventes, y también hace uso de los tenso-activos de ácido silícico con grupos etil y metil, entre otros reactivos. El producto obtenido por este método consiste en nanopartículas esféricas.

El “método de Stöber” es el principio básico para poder generar nanopartículas mesoporosas, ya que existen una variedad de métodos para el desarrollo de este tipo de materiales, usando el método sol-gel y ocupando algunas variantes en cada proceso de crecimiento.

Algunos métodos, que son reportados en artículos con el nombre de “método de Stöber”, aunque esté modificado con algunas variantes, son los siguientes:

“*Método de Taguchi*”. Este método se basa en un diseño estadístico de los resultados obtenidos tras modificar el “método de Stöber”. El método es ocupado para la optimización de productos industriales que requieren una optimización del proceso de síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas (siglas en inglés MSNs), con respecto al tamaño de las partículas y a sus propiedades estructurales.

En este proceso se consideran como parámetros: la fuente de Sílice (tetraetoxisilano), el valor de pH y el tiempo de reacción, los cuales afectan las propiedades de las MSNs. Con el “método de Taguchi” se obtienen MSNs del orden de 17nm-270nm, teniendo el tamaño controlado.

En el “método de Taguchi” existen dos parámetros importantes a considerar durante la síntesis: el valor de pH, es decir, la relación sílice/surfactante y la concentración de TEOS, ya que ambos influyen en el tamaño de las nanopartículas y en sus propiedades de superficie [4]. En la Figura 2.2.2., se observa el proceso de generación de nanopartículas de sílice mesoporosas usando el “método de Taguchi”.

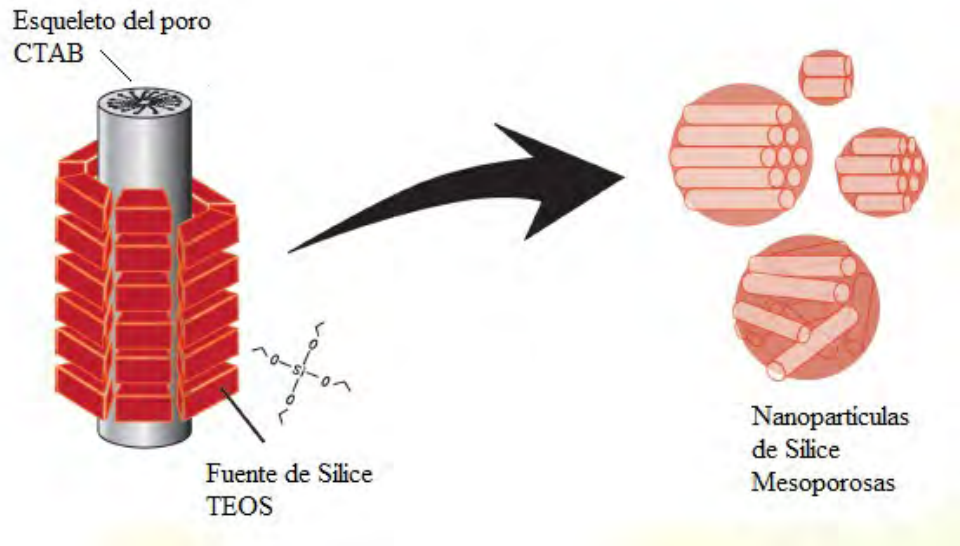


Figura 2.2.2. Generación de nanopartículas mesoporosas usando el método de Taguchi.

“*Método de Hiroaki*”. Este método es desarrollado por un grupo japonés de la universidad de Keio, formado por: Keisei Suzuki, Kenichi Ikari y Hiroaki Imai. Con este método se obtienen nanopartículas con estructura hexagonal, lo que ellos reportan es el uso de surfactantes catiónicos como un agente laminar, además de un surfactante no iónico como supresor de crecimiento de grano; las nanopartículas son producidas por medio de la hidrólisis de tetraetoxisilano con ácido clorhídrico, dentro de un medio básico. A partir de este método se obtienen nanopartículas de tamaño del orden de 20nm-50nm [5].

“*Método de Zhao*”. El “método de Zhao” consiste en la utilización de polímeros como plantilla, formando materiales mesoporosos 2D con estructura hexagonal. Este método fue reportado por Yang et al., en 1998 [6].

Zhao clasifica y realiza una comparación entre todos los métodos que se utilizan hoy en día, en particular del “método en cristal-líquido” y del “método de auto ensamblaje” Figura 2.2.3.[6]-[7], que son muy utilizados para la formación de nanopartículas mesoporosas.



“Método de auto ensamblaje”:

- a) Solución líquida, la cual requiere del uso de surfactantes y especies inorgánicas.
- b) Mezcla de la solución y precipitación. En esta parte existe una cooperación de ambas especies y una existencia de separación de fases, comenzando a formarse cristales líquidos con moléculas inorgánicas, además, la polimerización y condensación de los componentes inorgánicos, y finalmente la eliminación de los canales, obteniendo la estructura porosa.

“Método de Cristal-líquido”;

- a) Este método consiste en la formación de cristales líquidos, posteriormente se tiene la incorporación de los precursores inorgánicos, transformando a los precursores en el material requerido, por último la eliminación de los canales, obteniendo la estructura requerida.

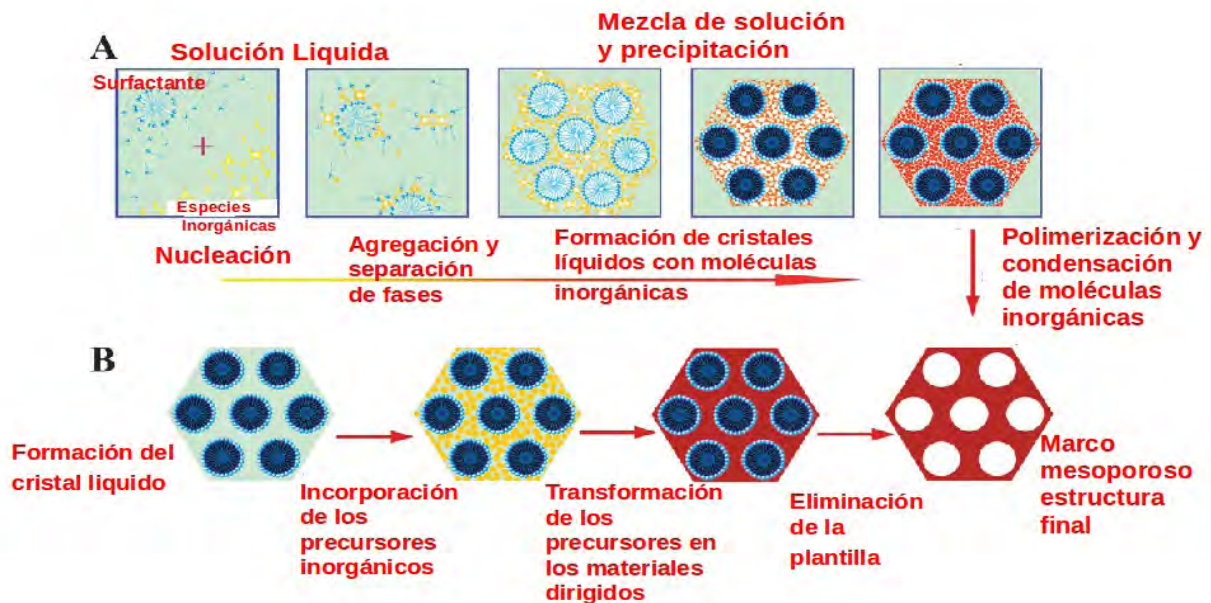


Figura 2.2.3. “Método de auto ensamblaje” A, “método de cristal líquido” B. Imagen tomada de la referencia [6].

Estos tres métodos son los más importantes, ya que explican la manera de reproducir materiales mesoporosos con estructura 2D-hexagonal, dado que existen varios métodos por mencionar algunos como Inagaki, Liu, EISA, Vincent [6], etc., que son variantes de estos 3 principales métodos.

### 3. Rayos X.

#### 3.1. Difracción de rayos X.

El extensivo uso de los rayos X ha tenido una gran utilidad en el área de la medicina, biología y en la caracterización de materiales. En el estudio de los materiales se lleva a cabo para determinar los arreglos estructurales atómicos, esto ocurre cuando las ondas son difractadas, es decir, cuando interactúan con los sistemas llamados centros de difracción, los cuales se encuentran espaciados del mismo orden de magnitud de la longitud de onda con la cual es radiada la muestra.

La difracción de rayos X se genera en sólidos cristalinos, ya que tienen el espaciamiento atómico del orden de  $10^{-10}\text{m}$ , el cual corresponde a la longitud de onda de los rayos X. La estructura cristalina es determinada usando diferentes técnicas de difracción de rayos X, teniendo en cuenta que la información completa de la estructura puede ser obtenida usando difracción de electrones y neutrones.

La condición para que ocurra la difracción dentro del cristal es satisfacer la ley de Bragg, considerando un haz monocromático coherente incidiendo sobre el cristal. Los átomos constituyen centros de dispersión formando planos paralelos entre ellos, actuando éstos como espejos y reflectores de haz. Figura 3.2.1. [9].

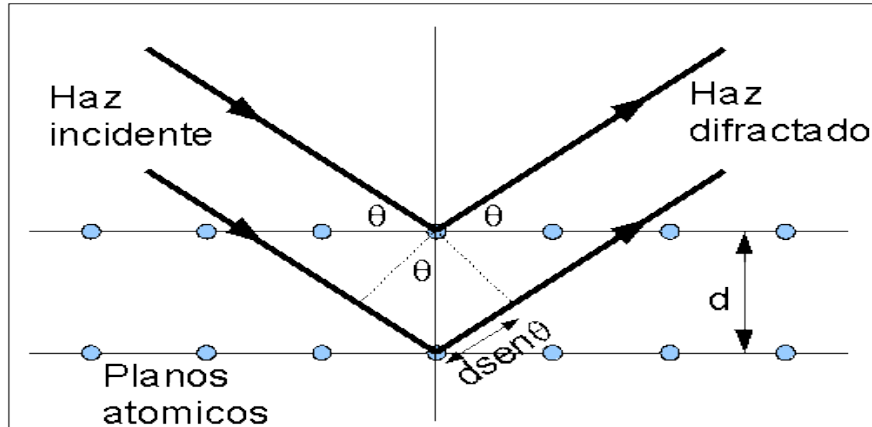


Figura 3.1.1. Ley de Bragg.

Tenemos que  $d_{(hkl)}$  es el espaciamiento entre planos, el cual está relacionado con los parámetros de red, por ejemplo, para una red cúbica simple tenemos que:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2.1)$$

Y para una hexagonal se tiene que la distancia entre planos es:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2.2)$$

Para tener interferencia constructiva de dispersión de rayos X, es requerido que varios haces de luz incidan sucesivamente y sean dispersados por los planos, teniendo el mismo frente de onda, es decir, tengan la misma fase, para salir del cristal como varios haces de luz dispersados. En la Figura 3.1.1., se tiene que los haces de luz 1 y 2, requieren que la distancia del segmento  $d \sin \theta$ , sea igual a un número entero de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente (interferencia constructiva), teniendo:

$$n \lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3 \dots \quad (3.2.3)$$

Donde  $n$  es el orden de difracción, de la Figura 3.2.1 se tiene que el  $\sin\theta = L/d_{(hkl)}$ . Para obtener interferencia constructiva, sustituyendo en la ecuación (3.2.3), se tiene la conocida ley de Bragg, ecuación (3.2.4):

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n \lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3 \dots \quad (3.2.4)$$

Esta ley describe la posición angular del haz difractado en términos de  $\lambda$  y  $d_{(hkl)}$ .

#### 4. Adsorción, área superficial y porosidad.

El término adsorción fue introducido por Kayser en 1881, ya que une la condensación de gases que actúan sobre las superficies libres, diferenciando el término absorción, es decir, las moléculas de gas que penetran sobre la masa del sólido adsorbido.

La adsorción ocurre por las interacciones entre el sólido y las moléculas del gas. Existen dos tipos de fuerzas conocidas como adsorción física (Van der Waals) y adsorción química, las cuales describen la adsorción.

La cantidad de gas que adsorbe la muestra sólida es proporcional a la masa de esta misma, dependiendo de la temperatura y la presión de vapor, y la naturaleza de ambas muestras, tanto del sólido como del gas. Expresado de la forma siguiente, si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido expresada en moles por gramo de sólido, se tiene;

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (4.1)$$

Para un gas que es adsorbido en una muestra particular, manteniendo la temperatura fija, se tiene:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (4.2)$$

Si se tiene que la temperatura es menor que la temperatura crítica del gas, la ecuación (4.2) tiene la siguiente forma alternativa:

$$n = f(p/p^0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (4.3)$$

donde  $p^0$  es la presión de vapor de saturación del gas adsorbido.

A las ecuaciones (4.2) y (4.3) se le conocen como isotermas de adsorción, es decir, la relación que existe a una temperatura fija, entre el aumento del gas adsorbido y la presión o presión relativa, respectivamente.

Existen diferentes tipos de isotermas que son clasificadas en 5 formas, tipo I a tipo V, propuestas por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), referidas como la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) Figura 4.1. [12].

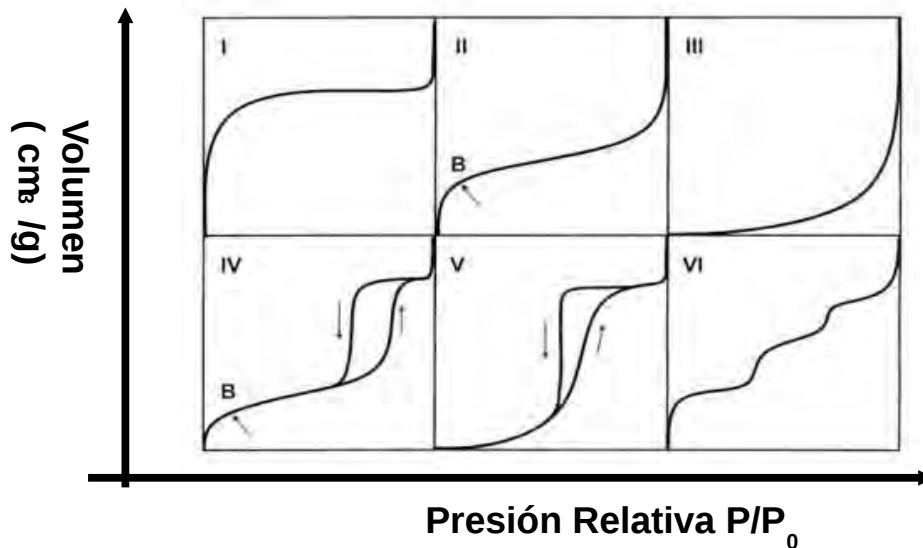


Figura 4.1. Isotermas de adsorción de tipo I-VI.

De la Figura 4.1., se observa que la isoterma tipo I, en 1918 Irving Langmuir empleó un modelo simplificado de la superficie de un sólido con las siguientes características:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas ( las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí)

La isoterma tipo I corresponde a una adsorción en monocapa y el valor al que tiende la isoterma corresponde al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Se presenta cuando existen adsorbentes de tipo microporoso, teniendo como información la distribución del tamaño promedio de poro.

La isoterma tipo II indica que el sólido es no poroso y se tiene una adsorción en multicapa, el rápido ascenso corresponde a la formación de la primera capa. Al aumentar la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguidas de otras más. Debido a la curvatura que tiene, por lo tanto, es característica de un sólido mesoporoso, obteniendo de la misma forma el tamaño promedio de poro.

Las isotermas de tipo III y tipo V, se generan cuando hay interacción entre el adsorbente-adsorbato siendo una fuerza de tipo débil, lo cual es menos común que ocurra en los diferentes tipos de isotermas. La isoterma tipo III indica que el sólido no tiene una estructura porosa, pero es fácil obtener información sobre su área superficial, mientras que las isotermas tipo V dan información sobre la porosidad del material, de la cual se puede obtener el área superficial y el tamaño promedio del poro.

En la Figura 4.1., se observan los diferentes tipos de isotermas, donde las isotermas de tipo IV y V poseen una curva de histéresis; la rama inferior representa la adsorción de gas al sistema progresivamente y la parte superior la desorción progresiva del gas, el efecto de histéresis es capaz de aparecer dentro de isotermas de otros tipos de sistema.

La isoterma de pasos tipo VI, es relativamente rara y de interés particular para estudios teóricos, y por lo tanto incluida en las isothermas de BET.

Las fuerzas que se llevan a cabo en la adsorción siempre incluyen fuerzas de dispersión, de tipo atractivo, seguidas de fuerzas repulsivas de corto alcance, también pueden ser fuerzas electrostáticas (coulombianas) si el sólido o el gas es de naturaleza polar.

Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London que se generan entre el gas y la muestra, surgen de la rápida fluctuación en la densidad electrónica dentro de cada átomo, induciendo un momento eléctrico en una vecindad cercana y permitiendo una interacción entre los dos átomos. La energía potencial que surge entre ambos es determinada por:

$$\varepsilon_D(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (4.4)$$

donde las constantes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , son constantes de dispersión asociadas con las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo.

#### 4.1. Sólidos porosos y no porosos. Área superficial.

La aplicación de los métodos de adsorción para el estudio de área superficial y porosidad, está limitado a sistemas que están divididos o poseen un alto grado de porosidad. El área superficial de un sólido de masa dada es inversamente proporcional al tamaño de las partículas constituyentes. [12].

Los sólidos porosos son de diferente tipo, lo cual puede variar según el tamaño de poro que poseen. Los poros individuales en sí mismos varían en tamaño y forma dentro de un sólido, y entre un sólido a otro. La clasificación de cada forma de los poros corresponde a los efectos de adsorción que son caracterizadas por la forma de las isothermas.

En los poros de tamaño de micras, se tiene que el potencial de interacción es significativamente mayor que en los poros de mayor diámetro en ese intervalo. Esto ocurre por la aproximación de las paredes, y la cantidad adsorbido respecto a las presiones relativas. En los mesoporos, ocurre la condensación capilar, que es identificada por una curva de histéresis inferior, esto ocurre en los casos de las isothermas tipo IV y V. Los macroporos son tan amplios que es imposible mapearlos en las isothermas en detalle, esto es debido a que las presiones relativas están cercanas a la unidad.

En la Tabla 4.1.1. se observa la clasificación de los poros, de acuerdo al ancho que poseen.

Poros	Ancho
Microporos	Menor que 2 nm
Mesoporos	Entre 2 nm y 50 nm
Macroporos	Mayor que 50 nm

Tabla 4.1.1. Clasificación del tamaño de poro, dependiendo del diámetro.

La adsorción de un gas que ocurre por medio del sólido, genera diferentes tipos de isothermas, donde la información que se puede obtener es el área superficial y el tamaño de los poros del sólido.

## 4.2. Modelo BET.

El modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller) [12], está basado en un modelo cinético del proceso de adsorción, expuesta por Langmuir, en el cual se tiene una capa de adsorción, considerando la superficie del sólido como un arreglo de sitios de adsorción. Postulando un estado de equilibrio dinámico, donde el cambio en el cual las moléculas de la fase gaseosa llegan y se condensan en un sitio desocupado, es igual al cambio de las moléculas que se evaporan del sitio ocupado.

Siendo  $n/n_m$  la fracción de sitios ocupados y no ocupados, considerando a  $n$  como el aumento de sitios adsorbido en un gramo de adsorbente, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Bp}{1+Bp} \quad (4.2.1)$$

Donde la constante B tiene la siguiente forma:

$$B = \frac{a_1 \kappa}{z_m v_1} e^{\frac{q_1}{RT}} \quad (4.2.2)$$

La ecuación (4.2.2) es llamada ecuación de Langmuir, para el caso cuando la adsorción es considerada a una mono capa, donde se tiene que  $a_1$  es el coeficiente de condensación,  $\kappa$  es una constante determinada por la teoría cinética de los gases,  $z_1$  es el número de sitios por unidad de área y  $v_1$  es la frecuencia de oscilación en la dirección normal a la superficie, siendo R la constante de los gases y T la temperatura.

Brunauer, Emmett y Teller, llegaron a una expresión para una cantidad finita de capas, tomando las siguientes consideraciones:

- En todas las capas excepto en la primera, el calor de adsorción es igual al calor molar de condensación.
- Las condiciones de evaporación-condensación son idénticas en todas las capas, excepto en la primera.
- Cuando la presión es igual a la presión de saturación, la adsorción se condensa en una fase líquido que es mayor en la superficie del sólido teniendo un número de capas infinitas.

La ecuación que expresa el número finito de capas es:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p^0)}{1-p/p^0} \frac{1-(N+1)(p/p^0)^N + N(p/p^0)^{N+1}}{1+(c-1)(p/p^0) - c(p/p^0)^{N+1}} \quad (4.2.3)$$

Si de la ecuación (4.2.3) se tiene que si  $N=1$  se obtiene la ecuación (4.2.1) de Langmuir, para el caso de una mono capa.

Con el método de BET se puede calcular el tamaño de poro y el área superficial, haciendo uso de las ecuaciones (4.2.1), (4.2.2) y (4.2.3). El resultado se puede comparar con los métodos BJH (Barret, Joyner y Halenda) y DFT (Teoría del Funcional de la Densidad), los cuales nos dan información estadística sobre el tamaño de poro promedio y el área superficial.

## 5. Luminiscencia.

Cuando una molécula que se localiza en su estado base de energía, absorbe una longitud de onda determinada, ésta realiza una transición al siguiente nivel energético, generando un estado excitado. Esto puede interpretarse como una transición de un electrón en un orbital molecular ocupado hacia uno desocupado, donde la energía requerida es la diferencia entre los niveles energéticos, es decir,  $h\nu = E_1 - E_2$ , siendo  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia a la cual se absorbe un fotón en la transición.

Se tiene que el fenómeno de luminiscencia ocurre cuando los estados electrónicos de un sólido son excitados por una energía externa y liberada en forma de luz. Cuando la energía es de una fuente luminosa, el fenómeno es conocido como fotoluminiscencia, la cual se divide principalmente en luminiscencia intrínseca y extrínseca. [13].

### 5.1. Luminiscencia intrínseca.

El fenómeno de luminiscencia intrínseca se tiene que es propio del material, es decir, pueden ocurrir dentro de él bajo los siguientes procesos: a) luminiscencia banda a banda, b) luminiscencia por excitón (formado por un electrón-hueco ligados a través de una interacción colombiana), y c) luminiscencia cruzada, esto ocurre cuando la diferencia de energía de la banda de valencia y la banda más exterior del núcleo es más pequeña que la energía de la banda prohibida.

### 5.2. Luminiscencia Extrínseca.

La luminiscencia extrínseca, es causada por impurezas introducidas intencionalmente dentro del material, siendo impurezas de tipo metálicas o de tipo defecto, lo . Muchas de las impurezas incorporadas son llamadas activadores y los materiales hechos luminiscentes en esta forma son usualmente llamados fósforos.

### 5.3. Procesos radiativos y no radiativos.

Cuando un átomo dentro de un material absorbe un fotón, existen varios procesos a través de los cuales ese átomo disipa la energía almacenada. La energía absorbida es perdida de la siguiente manera:

a) Transiciones no radiativas, que originan calentamiento en las fronteras del sistema causadas por la conversión interna y el cruzamiento en el sistema.

b) Emisión de radiación: fluorescencia y la fosforescencia.

Dentro de un sistema que se encuentra en el estado base  $S_0$  alcanza un nivel  $S_j$  ( $j=1,2,3,\dots$ ) al absorber luz, la energía absorbida es perdida a través de procesos radiativos o no radiativos. La desactivación vibracional da lugar a variaciones de estados singuletes vibracionales de menor energía.

#### a) Transiciones no radiativas.

Son transiciones que no están acompañadas de una emisión de radiación electromagnética. La emisión de energía de esta transición es a través de fonones (vibraciones de la red cristalina), que son absorbidos por los alrededores permitiendo el incremento de temperatura.

b) Emisión de radiación: fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia es un proceso radiativo que consiste en la emisión de radiación del menor nivel energético vibracional del estado excitado  $S_1$  hacia el estado base. La vida media de estas transiciones es de nanosegundos y es considera como una transición permitida.

La fosforescencia es un proceso que existe cuando hay un cruzamiento del sistema del estado  $S_j$  hacia un estado  $T_j$ . Esto ocurre a través de procesos de conversión interna en el cual el electrón excitado pasa al estado  $T_j$ , y regresa al estado base con emisión de radiación electromagnética.

La existencia de procesos no radiativos de conversión en las fosforescencias da un tiempo de vida media muy largo, del orden de milisegundos, las cuales se consideran prohibidas.

#### 6. Rodamina 6G.

El uso de moléculas colorante como cromóforos láser y en el uso de reacciones foto inducidas, abren una gama de estudio sobre sus propiedades ópticas y electrónicas.

El colorante Rodamina 6G (R6G) Figura 6.1., es uno de los colorantes láser más eficientes, caracterizado por su gran eficiencia de luminiscencia alrededor de los 560 nm. Sin embargo, sus propiedades ópticas en alta concentración de moléculas difiere de los colorantes aislados. El colorante R6G tiende a formar dímeros no luminiscentes tipo-H aglomerados, formando agregados con el eje de las moléculas alineados paralelamente.

Otro tipo de configuración que adoptan las moléculas R6G de la cabeza a la cola es llamado dímero tipo-J, alineando los momentos dipolares en presencia de un potencial externo, por ejemplo, la intercalación superficial.

Los dímeros R6G tipo-H son observados en la banda de absorción óptica corridos hacia el azul, con respecto a los monómeros R6G, en cambio los dímeros R6G tipo-J se encuentran corridos hacia el rojo caracterizado por la banda de luminiscencia [10]-[26].

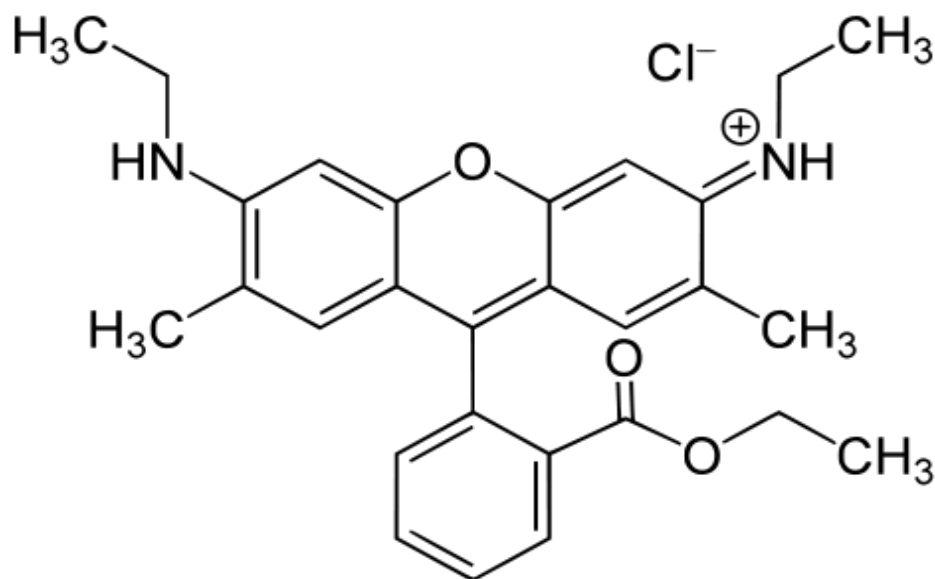


Figura 6.1. Molécula R6G.



## Capítulo II.

Las siguientes técnicas de caracterización permitieron obtener información de las partículas esféricas y porosas, ya que por su facilidad de uso podemos definir y analizar las propiedades físicas y de composición del material.

### *2.Desarrollo Experimental.*

#### *2.1. Preparación de nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.*

Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> fueron preparadas por el método sol-gel, usando los siguientes reactivos: Agua desionizada, Hidróxido de Sodio (NaOH), Bromuro de Cetil Trimetil Amonio (CTAB), Tetra Etilo Orto Silicato (TEOS), Metanol (CH<sub>4</sub>O) y ácido clorhídrico (HCl).

Durante la síntesis se controla un pH con un valor de  $11 < \text{pH} \leq 13$ , esto se obtiene mezclando una cantidad de H<sub>2</sub>O (120ml) + NaOH (875  $\mu\text{l}$   $\rightarrow$  80 g/L) obteniendo un pH-13. Se mezcla 250 mg de CTAB con la solución de agua e Hidróxido de Sodio con el valor de pH obtenido, colocando todo a una temperatura inicial de 70° C por 10min, agregando 1200  $\mu\text{l}$  de TEOS, dejando todo a una temperatura inicial de 80° C por 2 horas.

El proceso de lavado se lleva a cabo en 3 pasos, primero se centrifuga el producto obtenido, al cual se le agrega Metanol, agitando y centrifugando, por 3 veces; segundo, se deja el producto obtenido en una solución de Metanol (160 ml), después de las 3 lavadas, durante 24 horas y, tercero se repite el primer punto, dejando secar por 2 días el producto final, obteniendo las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.

#### *2.2. Difracción de Rayos X (DRX).*

Mediante esta técnica, se encontró que las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub> se definen por una estructura 2D-Hexagonal, utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance 35 kJ, con una radiación CuK $\alpha$   $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , a través de un filtro de Ni. Las muestras fueron barridas en un intervalo  $2\theta$  de 0.6-9.99°, en un tiempo de integración de 90 seg.

#### *2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).*

Esta técnica consiste en hacer incidir de forma continua electrones de energía entre 10-20 keV sobre la muestra [14]. Dos formas fundamentales de radiación resultan de la interacción del haz incidente con la muestra, siendo estos los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios son de baja energía, provenientes de la emisión de los átomos en la superficie de la muestra debido a la colisión del haz incidente, generando una imagen tridimensional, ya que la producción de estos electrones depende de la forma de la muestra y del ángulo de incidencia de los electrones y del detector.

Los electrones retrodispersados del haz incidente que colisionaron con los átomos de la muestra y que son reflejados tienen una intensidad que depende de la masa del átomo con que colisionó el haz. De esta forma el barrido del haz de electrones sobre la superficie de la muestra permite obtener una imagen topográfica de alta resolución.

Usando un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEOL JSM 5200 CX a 15 kV Figura 2.3.1, se obtienen imágenes donde se observan la distribución homogénea de las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.

#### 2.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de muestras metálicas, cerámicas, poliméricas, biológicas, mineralógicas y geológicas (amorfas y cristalinas). Permite analizar defectos cristalinos como borde de grano y dislocaciones a nivel atómico. El haz de electrones altamente coherente y brillante permite realizar un análisis químico en regiones de 1 nm de diámetro.

La microscopia electrónica de transmisión MET [14] usa la interacción de haz transmitido sobre la muestra para la formación de imágenes, donde el contraste surge de la interferencia en el plano de la imagen de la onda del electrón con ella misma. Debido a la dificultad para registrar las fases de estas ondas, en general se mide la amplitud resultante de esta interferencia, sin embargo, la fase de la onda de los electrones todavía lleva la información de la muestra y genera el contraste en la imagen.

Las mediciones de las nanopartículas mesoporosas se hicieron utilizando un microscopio electrónico de alta resolución marca JEOL FEG 2010 FASTEM, Figura 2.4.1., con una resolución de 1.9 Å punto a punto.



Figura 2.3.1. Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM 5200 CX a 15 kV.



Figura2.4.1. Microscopio Electrónico de alta resolución modelo JEOL FEG 2010 FASTEM.

#### 2.5. Absorción Óptica (AO).

Los espectros de Absorción óptica [15], fueron obtenidos usando un espectrofotómetro, Thermo Spectronics Genesys 2, Figura 2.5.1., en un intervalo de precisión de  $\pm 1$ nm en el intervalo de longitud de 300-900 nm.

Para obtener un espectro de absorción se hace incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra, permitiendo conocer las variaciones relativas de absorción en cada medición. Se tomó primero un

espectro de referencia (aire) para comparar con este en cada punto el espectro de la muestra. Por tanto se tiene que la intensidad del haz transmitido por las muestras disminuye con la distancia de penetración  $z$  de la luz debido a la absorción, teniendo:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (2.5.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica, dependiendo de la longitud de onda  $\lambda$  y de la intensidad  $I_0$ . Si tenemos que la muestra tiene un espesor  $z=d$ , la ecuación (1) se escribe como:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.5.2)$$

La intensidad del haz transmitido por la muestra es determinado por:

$$I_m = I_0 (1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.5.3)$$

donde  $R$  es el coeficiente de reflexión del material. En la referencia se tiene que el haz tiene la forma:

$$I_r = I_0 (1 - R(\alpha))^2 \quad (2.5.4)$$

El cociente entre las ecuaciones (2.5.3) y (2.5.4) nos da la siguiente expresión:

$$\frac{I_m}{I_r} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.5.5)$$

Así, tenemos que en el espectrofotómetro usado, como dato experimental de salida se obtiene la densidad óptica (O.D.), la cual se define como:

$$O.D. = \log \left( \frac{I_r}{I_m} \right)_{10} = (\alpha(\lambda)d) \log(e)_{10} \quad (2.5.6)$$

A la gráfica que se obtiene al variar O.D., con respecto a la longitud de onda, se le conoce como espectro de absorción óptica. De la ecuación (2.5.6) se puede obtener el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda, es decir, se tiene:

$$\alpha(\lambda) = \frac{O.D.}{d(0.43)} \quad (2.5.7)$$



Figura 2.5.1. Espectrofotómetro Thermo Spectronics Genesys 2.

### 2.6. Técnica BET.

Para el análisis de área superficial de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  con poros y sin poros, el dispositivo ocupado fue un AUTOSORB-1-C/TCD, Figura 2.6.1., [16], el cual, consiste en un sistema de combinación de gases de gran sensibilidad, detector de conductividad térmica (TCD) para análisis de TPR/TPD/TPO, física de adsorción y química de adsorción por el método de precisión de vacío volumétrico para el análisis BET de área superficial, distribución de tamaño de meso y micro poro, área de superficie activa, grados de dispersión del metal, calor de adsorción, etc.



Figura2.6.1. AUTOSORB-1-C/TCD para análisis BET.

En la Figura 2.6.1., se tiene un esquema del aparato, que fue utilizado para realizar las mediciones.

Con el dispositivo, se determinó el tamaño de poro promedio, área superficial y volumen de poro, obtenidos como resultados de los análisis de BJH, DFT y BET; los resultados se analizarán en el Capítulo III.

## Capítulo III.

### 3. *Análisis de Resultados.*

#### 3.1. *Síntesis de nanopartículas mesoporosas y esféricas de SiO<sub>2</sub>.*

Las nanopartículas esféricas y mesoporosas de SiO<sub>2</sub>, fueron sintetizadas por el método sol-gel [11]. Los parámetros importantes en la síntesis son la temperatura T, el valor de pH en la disolución inicial antes de la formación y crecimiento de las nanopartículas y la velocidad de agitación de la reacción. Se encontró que las diferencias de temperatura a diferentes valores de pH son factores importantes para la formación de los poros dentro de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Se encontró una nueva síntesis haciendo más eficiente el proceso de crecimiento de nanopartículas mesoporosas y esféricas.

#### 3.2. *Relación entre el pH, temperatura y velocidad de agitación.*

En el proceso de síntesis se encontró la relación que existe entre pH, temperatura y velocidad de agitación, siendo las variables importantes en el crecimiento y formación de nanopartículas mesoporosas y esféricas de SiO<sub>2</sub>.

En la síntesis, el parámetro que predomina es la temperatura, es decir, en un tiempo de 2 horas se tiene que mantener una diferencia de temperatura menor a 28° C, fuera de ese intervalo el crecimiento y formación de las nanopartículas mesoporosas y esféricas cambian.

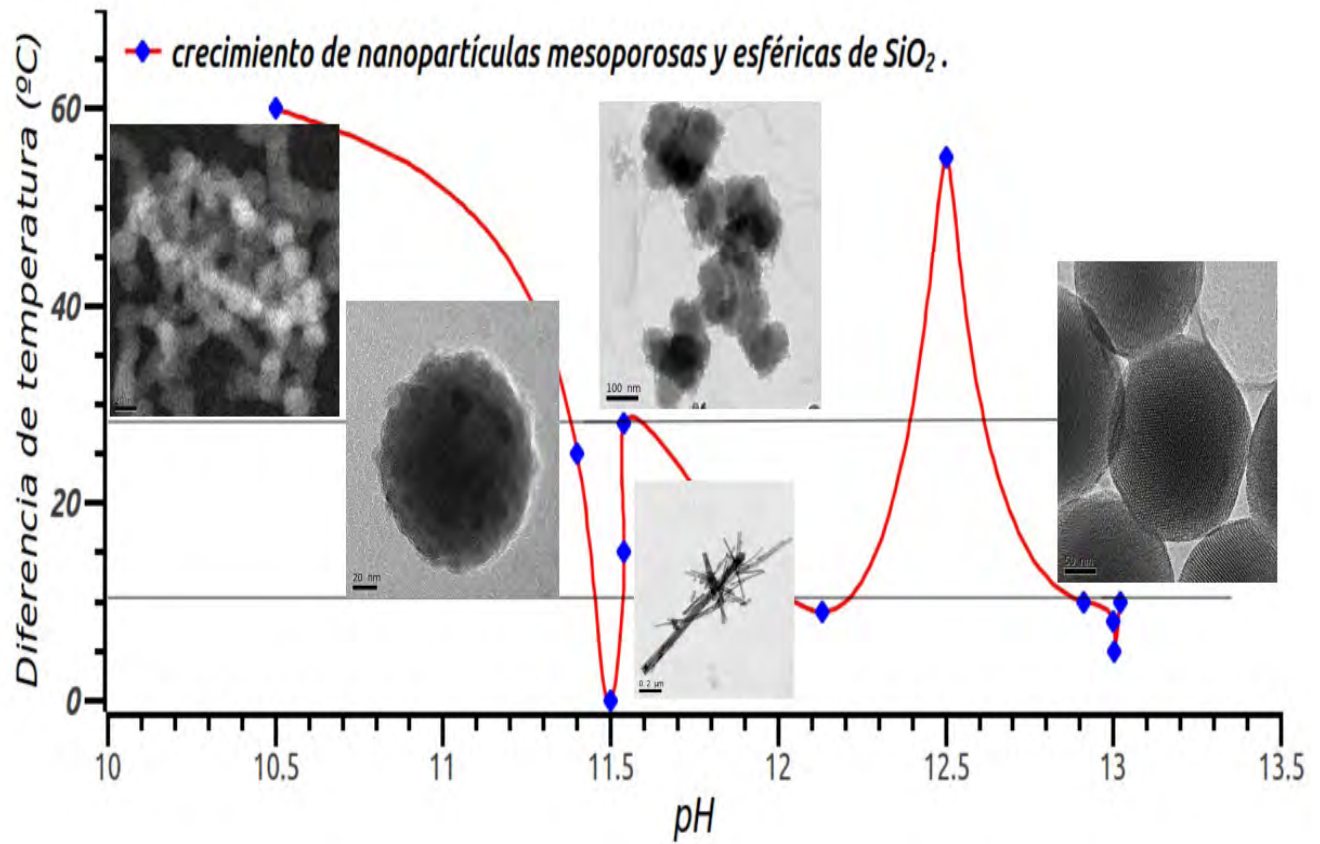
En la Tabla 3.2., se observan cómo cambian las tres variables importantes en el crecimiento de las nanopartículas mesoporosas y esféricas, es decir, la diferencia de temperatura T con relación a los cambios de pH y velocidad de agitación.

En la Gráfica 3.2.1., se observan las diferentes estructuras que se tienen al controlar los parámetros de diferencia de temperatura a diferentes valores de pH; para una diferencia de temperatura mayor a 28° C, hay estructuras en forma de racimos porosos, mientras que en un intervalo de temperatura entre 10° C-28° C se obtienen nanopartículas esféricas y en el intervalo de 0° C-10° C se obtiene la formación de partículas esféricas con un tamaño de poro promedio de 0.3 nm.

En el punto  $\Delta T=0^\circ \text{C}$  hay generación de material de diferentes formas y tamaños, considerado como un punto crítico inestable, es decir, donde no hay una forma bien definida del material, en el punto que corresponde a  $\Delta T=28^\circ \text{C}$  puede considerarse como un punto de transición, es decir, es el punto en el cual coexisten las partículas esféricas y la formación de racimos porosos.

En el intervalo de 0° C- 10° C se tiene la generación de nanopartículas mesoporosas con estructura 2D-Hexagonal.

## Diferencia de temperatura a diferentes valores de pH.



Gráfica 3.2.1. Crecimiento y formación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Muestra	pH	T <sub>inicial</sub>	T <sub>final</sub>	$\Delta T$	Velocidad de agregación de TEOS/ tiempo de crecimiento	Observaciones
1	10.5	25° C	85° C	60° C	600rpm/ 2hrs	Racimos con poros.
2	12.5	25° C	80° C	55° C	600rpm/ 2hrs	Racimos con poros.
3	11.5	80° C	80° C	0° C	600rpm/3.5hrs	Formación de diferentes figuras.
4	11.54	80° C	95° C	15° C	600rpm/2hrs	Formación de esferas.
5	11.40	67° C	92° C	25° C	600rpm/2hrs	Formación de esferas.
6	11.54	67° C	95° C	28° C	600rpm/2hrs	No hay formación de esferas y partículas con poros.
7	12.13	80° C	89° C	9° C	Sin agitar y agitar/ 2hrs	Formación partículas con poros.
8	13.003	85° C	90° C	5° C	Sin agitar/2hrs	Formación de partículas con poros.
9	13	82° C	90° C	8° C	Sin agitar/2hrs	Formación de partículas con poros.
10	13.02	80° C	90° C	10° C	Sin agitar/2hrs	Formación de partículas con poros.
11	12.91	78° C	88° C	10° C	Sin agitar/2hrs	Formación de partículas con poros.

Tabla 3.2. Características de las partículas resultantes según el proceso de síntesis.

La síntesis que se obtuvo en este trabajo simplifica muchos pasos en los procesos de síntesis que son reportados en literatura, lo cual es favorable ya que se obtienen nanopartículas con una estructura 2D-Hexagonal bien definida. Durante la preparación se omiten reactivos precursores que tienen la función de disipar las fuerzas electrostáticas generadas durante el crecimiento. Las partículas que obtuvimos en esta síntesis no son en su totalidad esféricas en la superficie, si no que adoptan la

estructura 2D-hexagonal que es debida al ordenamiento de los poros. [6]-[17]. En la Figura 3.2.1., se observa la estructura definida de la nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y en la Figura 3.2.2., se tiene una distribución homogéneas de nanopartículas mesoporosas.

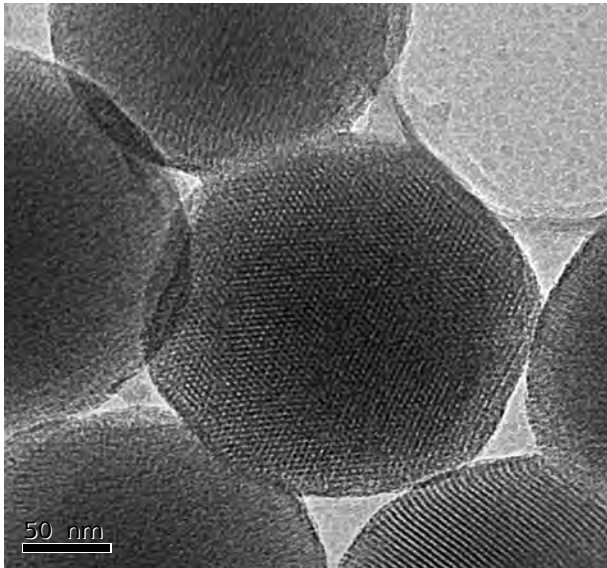


Figura 3.2.1. Imagen de TEM de las nanopartículas Mesoporosas de SiO<sub>2</sub>, con estructura 2D-Hexagonal.

En la Figura 3.2.1., se observa por la técnica TEM la distribución homogénea de las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>, teniendo una estructura definida.

En la Figura 3.2.2., se puede observar una distribución homogénea de las nanopartículas mesoporosas, esto es debido a las fuerzas que son consideradas en los procesos de síntesis y de simulación como: fuerzas de tensión superficial, potenciales de interacción de tipo BKS (Van Beest, Kramer y Van Santen) de corto alcance. Las interacciones que se generan en procesos de simulación a temperatura ambiente  $T= 300\text{ K}$  [18]-[19] hace que se generen nanopartículas mesoporosas con una distribución homogénea. En la parte experimental en el punto  $\Delta T=28^\circ\text{ C}$  Gráfica 3.2., considerado como temperatura ambiente ocurre una interacción diferente, teniendo nanopartículas no homogéneas. Es decir, la atracción es fuerte que es imposible separar nanopartículas donde la interacción se comporta como un potencial BKS provocando que las fuerzas de tensión superficial no sean consideradas en la parte experimental como las reportadas en los procesos de simulación.



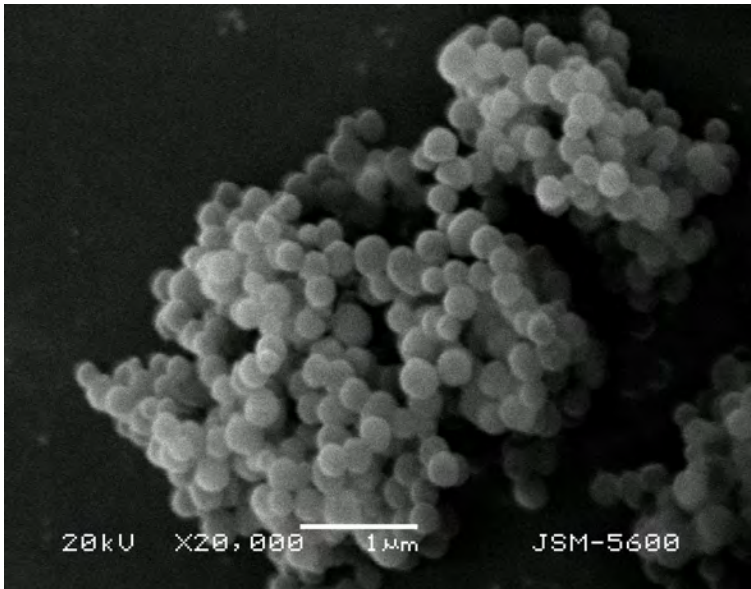
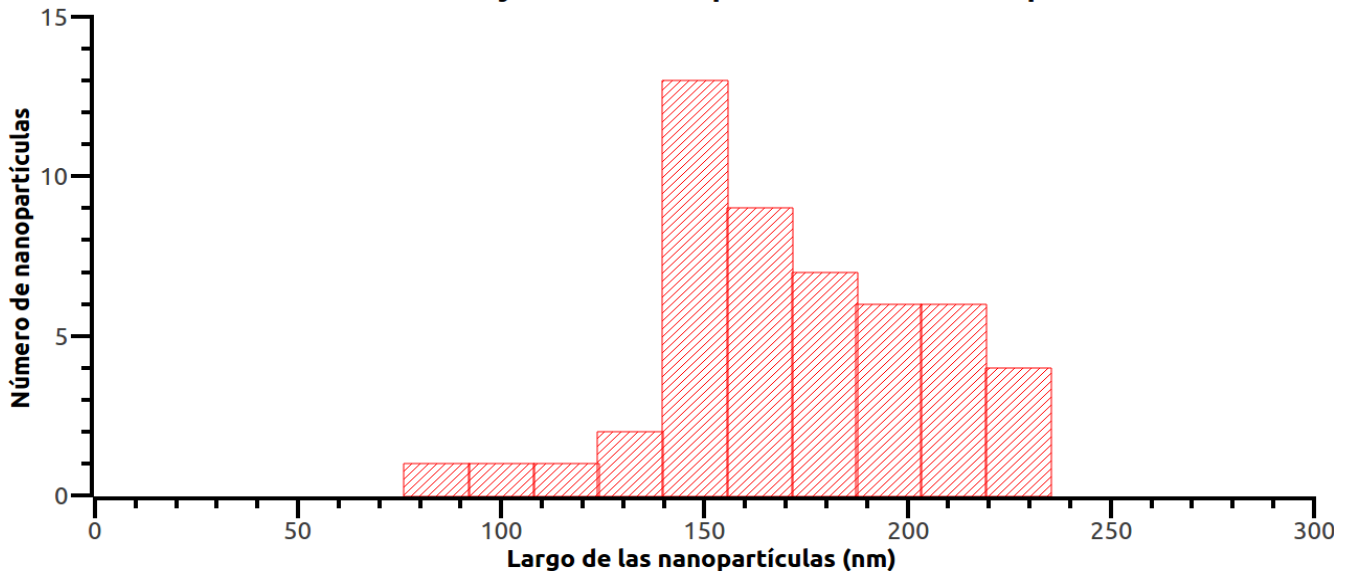


Figura 3.2.2. Imagen SEM de una distribución homogénea de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> mesoporosas.

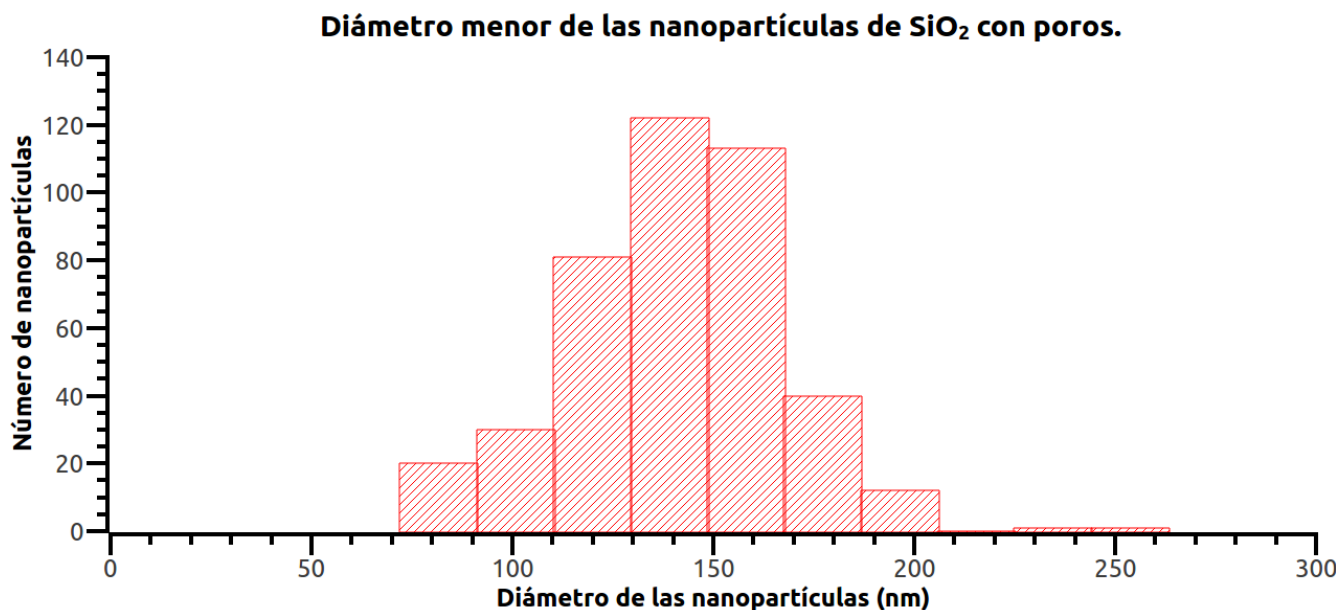
**Diámetro mayor de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con poros.**



Gráfica 3.2.2. Estadística del diámetro mayor de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

En esta síntesis el gradiente de temperatura es un factor importante, ya que compensa las fuerzas electrostáticas, tensión superficial, entre otras fuerzas que se generan en los proceso de síntesis. Se tiene que la energía generada en la reacción es en forma de calor y ayuda a compensar la interacción de fuerzas electrostáticas, de tal forma que la energía necesaria para la formación de nanopartículas sea mínima. Una energía mayor a un gradiente de temperatura igual a 28°C ocasiona la formación de cúmulos y racimos durante la fase de crecimiento. En esta síntesis se obtuvieron nanopartículas monodispersas de un tamaño de  $140.41 \pm 25.84$  nm de diámetro menor y un diámetro mayor de 198.23

$\pm 34.71$  nm, las cuales fueron analizadas por MET. En la Gráfica 3.2.2. y Gráfica 3.2.3., se observan las estadísticas de nanopartículas mesoporosas y esféricas de  $\text{SiO}_2$ .



Gráfica 3.2.3. Estadística del diámetro menor de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  fueron sintetizadas con base en el método de Stöber y variantes [3]-[7]-[20]-[21]-[22], modificando los parámetros de preparación. Por MET se determinó el tamaño de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , Figura 3.2.3. y Figura 3.2.4., cuyo valor es  $131.05 \pm 9.30$  nm. Con la técnica de difracción de rayos X (DRX), Gráfica 3.3.3., se observa el patrón de las nanopartículas esféricas de  $\text{SiO}_2$ , sin presencia de una estructura definida pero con una distribución homogénea.

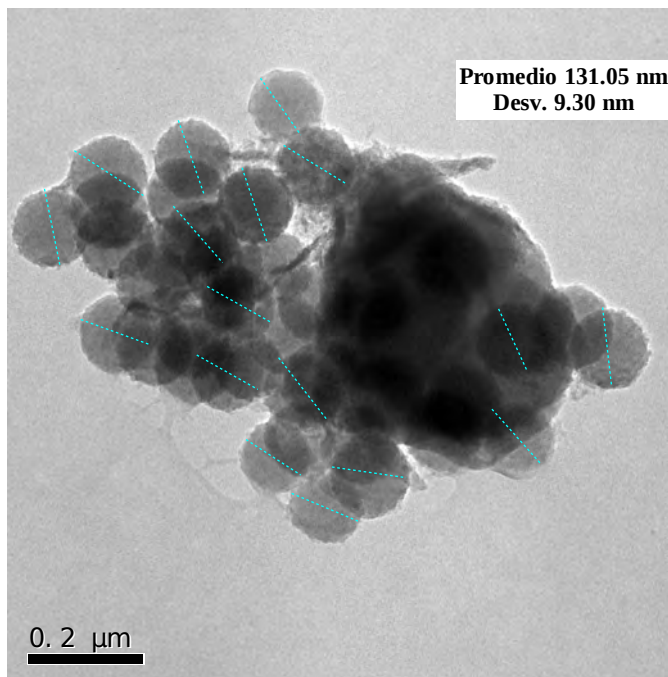


Figura 3.2.3. Distribución de las nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.

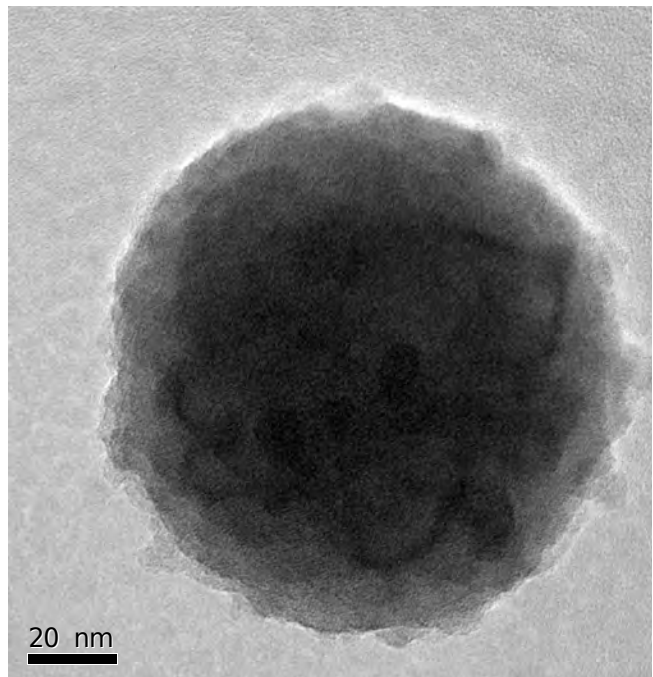


Figura 3.2.4. Partícula esférica de SiO<sub>2</sub>.

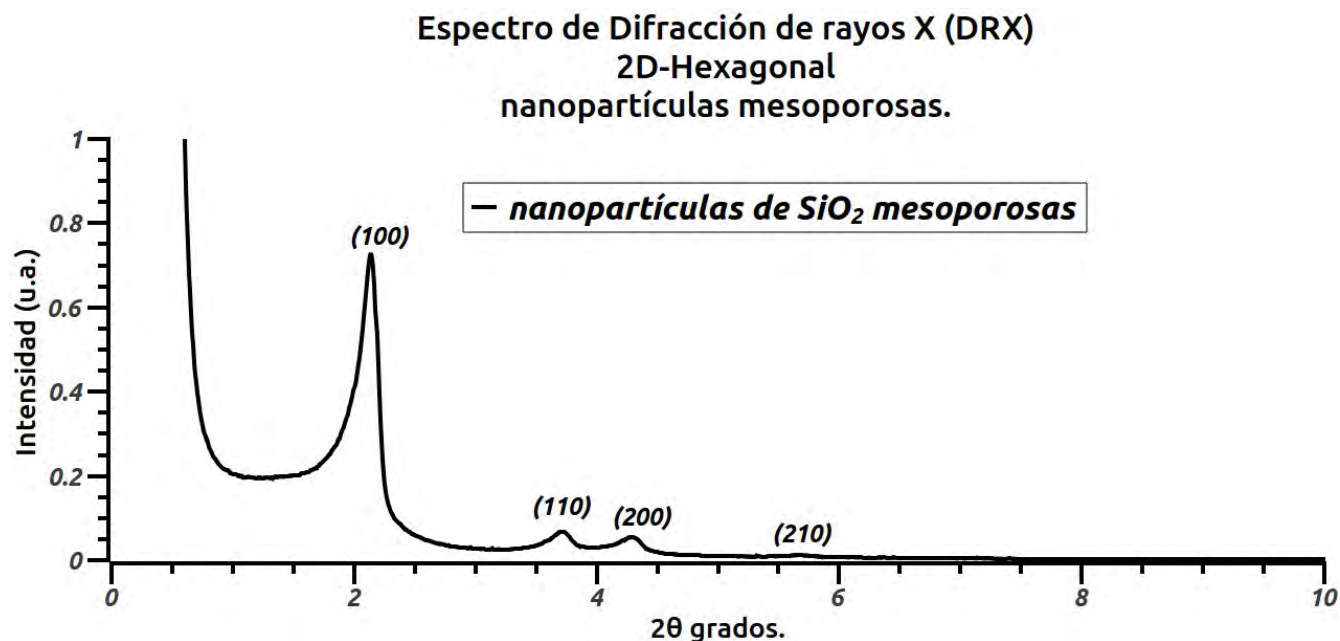
### 3.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Con el análisis de los espectros de difracción de rayos X, se tiene que las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub> presentan estructura 2D-Hexagonal, es decir forman una estructura hexagonal, como se puede observar en las imágenes de la Figura 3.2.1., obtenidas en MET. En la Gráfica 3.3.1., se presenta un patrón de difracción mostrando los planos cristalográficos correspondientes a la estructura 2D Hexagonal, el cual concuerda con literatura reportada [7]-[23]. En la referencia [23] se tiene una distancia entre planos cristalográficos (100) de 3.58 Å. En nuestro caso el valor obtenido en este trabajo tiene una diferencia de 1 Å con respecto a lo reportado. La diferencia se debe a que la muestra es calentada en su desarrollo, en tanto que en el presente trabajo la muestra es secada a temperatura ambiente. En la referencia [24] se obtienen partículas MCM-41, con una distancia entre planos cristalográficos (100) de 4.00 Å. Esto asegura que las partículas obtenidas en el presente trabajo son mejores o se encuentran dentro del intervalo reportado. Hay diferencia en la síntesis empleada para las partículas MCM-41 en la referencia [24].

En la Tabla 3.3.1. se presentan los valores de la distancia entre planos cristalográficos, usando la ley de Bragg para cada valor de  $2\theta$ , para las partículas porosas de SiO<sub>2</sub>, dado que esta síntesis es diferente a las reportadas.

2θ (grados)	Distancia entre plano ( Å)	Plano cristalográfico
2.14	4.58	(100)
3.72	2.64	(110)
4.31	2.28	(200)
5.7168	1.72	(210)

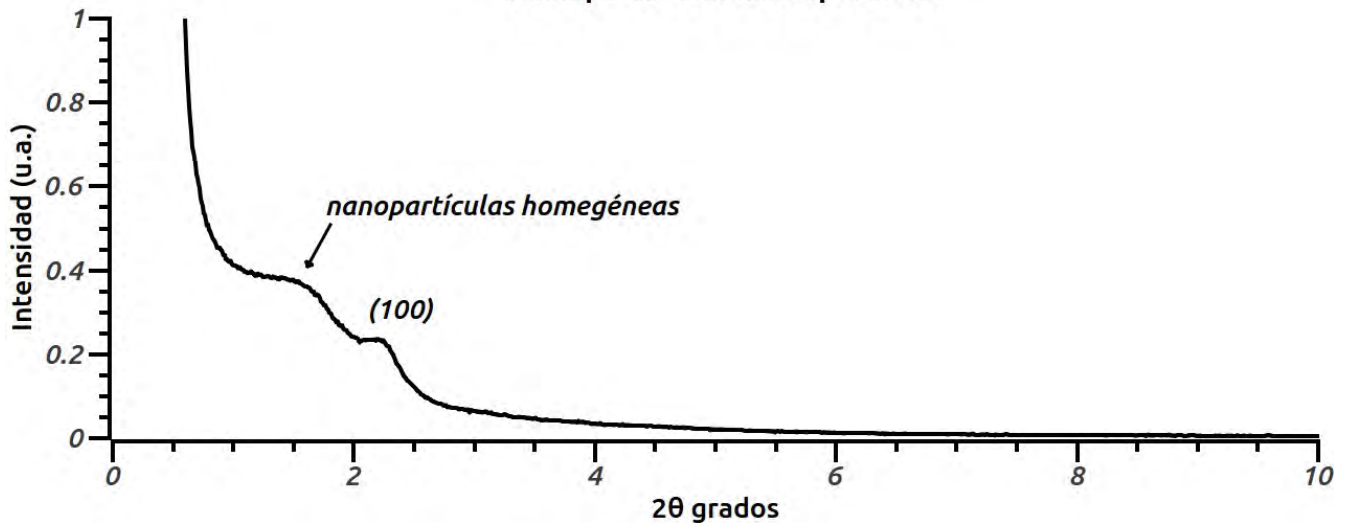
Tabla 3.3.1. Valores de la distancia entre planos.



Gráfica 3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX), nanopartículas mesoporosas con estructura 2D-Hexagonal.

El patrón de difracción de rayos X (DRX), Gráfica 3.3.2., indica que existe nanopartículas con poros, distribuidas homogéneamente. Mediante la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño promedio de partícula con un valor de 119.51 nm contra un valor de 140.41 nm obtenidas por TEM.

**Espectro de Difracción de rayos X (DRX)  
2D-Hexagonal  
Nanopartículas mesoporosas.**

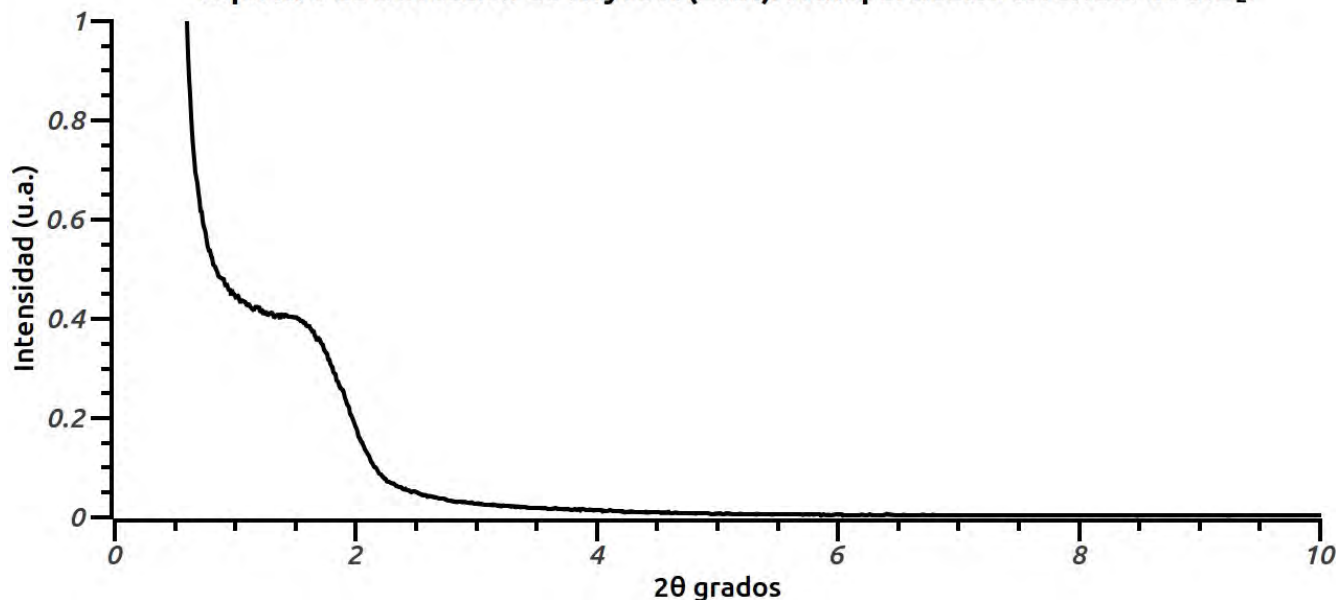


Gráfica 3.3.2. Nanopartículas mesoporosas homogéneas con estructura 2D-Hexagonal .

De la Gráfica 3.3.3., se determina que el diámetro de las nanopartículas esféricas es de 90.05 nm, calculado con la fórmula de Scherrer, teniendo un ajuste con una curva lorentziana, en el cual se observa que no hay formación de una estructura periódica.

Comparando la Gráfica 3.3.2., y la Gráfica 3.3.3., se observa una diferencia en los espectros. Uno indica que se tiene una distribución homogénea de partículas con una estructura 2D-Hexagonal y la otra tiene partículas sin estructura 2D-Hexagonal. Y observando la Figura 3.2.4., y Figura 3.2.5., tomadas por MET, en la Gráfica 3.3.3., corresponde a un patrón de partículas esféricas homogéneas sin poros. En la literatura solamente reportan nanopartículas esféricas, sin indicar algún patrón de difracción que corrobore la imagen tomada por MET.

**Espectro de Difracción de Rayos X (DRX). Nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.**



Gráfica 3.3.3. Nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.3.2., se tienen las comparaciones de los diámetros menores de las nanopartículas esféricas y mesoporosas de SiO<sub>2</sub>, con la estadística tomada por las imágenes de TEM y usando la fórmula de Scherrer. En partículas por el método de Stöber [3] se reporta un tamaño del orden de  $\mu\text{m}$  muy homogéneas y esféricas, a diferencia de las que se obtienen en el presente trabajo.

Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	Formula de Scherrer (Patrón de Difracción)	Estadística (Imagen TEM)
Esféricas	90.05 nm	131.05 ± 9.30 nm
Mesoporosas 2D-Hexagonal	119.51 nm	140.41 ± 25.84 nm

Tabla 3.3.2. Comparación entre nanopartículas mesoporosas y esféricas.

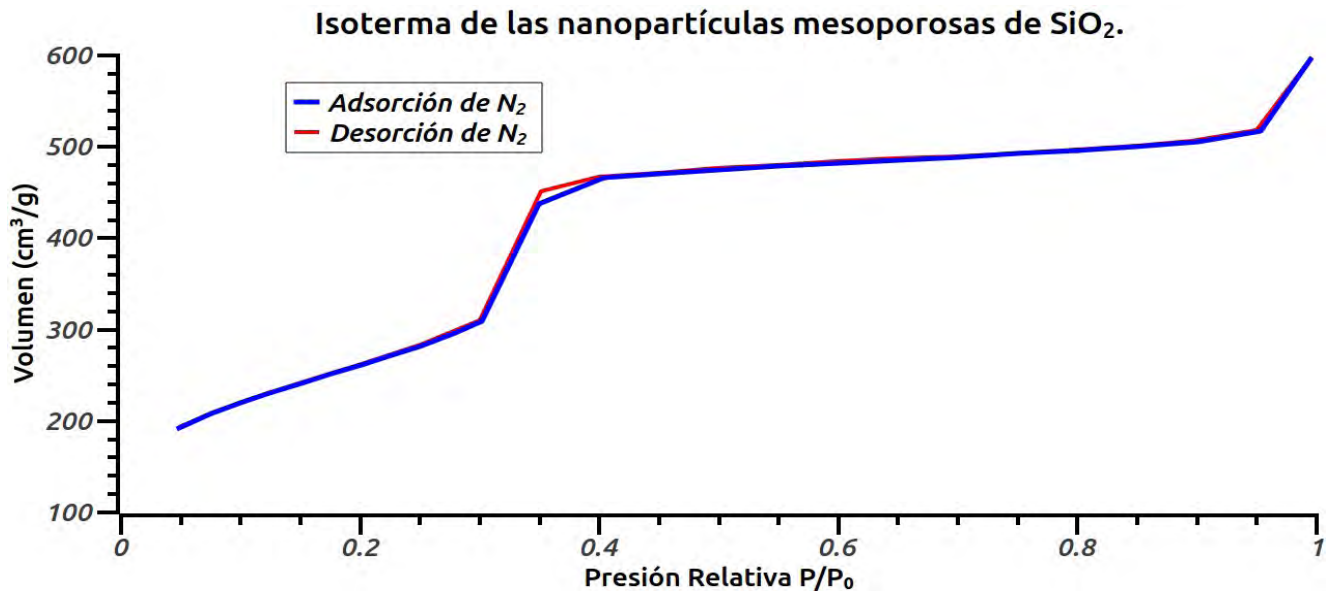
### 3.4. Análisis BET.

Las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub> fueron analizadas por técnica BET. Con base en la teoría se determinó que la gráfica de la isoterma es tipo V [12]-[25] a diferencia de la referencia [23], encontrando que el diámetro de poro promedio es de 1.257 Å y área superficial tiene un valor correspondiente a  $9.572 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ . En la referencia [25] se reporta un diámetro de poro promedio de 3.8 Å con un área superficial de 1020 m<sup>2</sup>/g, reportando una estructura 2D-hexagonal MCM-41. En [23] reportan un área superficial de 625 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.37 cm<sup>3</sup>/g, con diámetro de poro de 3.7-3.2 nm, cuya isoterma es asociada a un tipo IV.

Con los datos reportados se determina las limitaciones de aplicación de las nanopartículas mesoporosas, es decir, se puede introducir una molécula con diámetro no mayor a los valores reportados, el área superficial nos dice que tanta muestra puede adsorber para ser liberada.



Comparando los datos que se obtuvieron con las muestras preparadas y las que reportan en [25], el diámetro de poro es menor 3 veces que las MCM-41, donde el área superficial es mayor en las partículas MCM-41 por un 3% respecto a lo obtenido. Con esto podemos decir que las partículas generadas por el presente método es muy efectivo, ya que el control de crecimiento es parecido a las MCM-41 reportadas. En comparación con lo reportado en [23] nuestro diámetro de poro es la mitad, y el área superficial es una tercera parte mayor que lo reportado, es decir, reportan partículas MCM-41 igual que en [25].



Gráfica 3.4.1. Isoterma correspondiente a una tipo V.

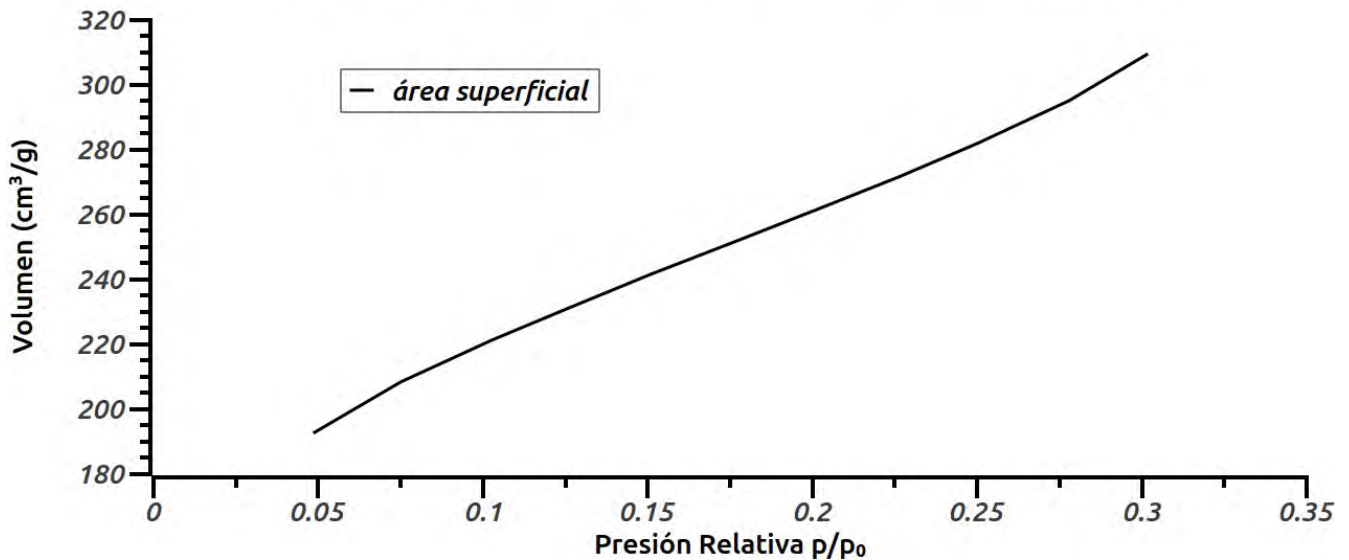
En la Gráfica 3.4.1., tenemos la isoterma tipo V, correspondiente a las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>. Es similar a las reportadas en las referencias [25]-[23]. Se puede observar la parte de desorción y adsorción, empleando moléculas de N<sub>2</sub>, asociando el área que existe entre las dos curvas con el diámetro de poro. En las referencias [23]-[25], al tener sus isotermas se puede observar que el área generada en [25] no es similar a la que tenemos, en cambio para [23] no existe tal área entre las adsorción y desorción. Con la información que se tiene en difracción de rayos X (DRX) y con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET), se observa que efectivamente tenemos una estructura 2D-Hexagonal con canales bien definidos y tamaño de poro homogéneo. Esto nos permite poder tener moléculas del orden de 1.257 Å dentro de los poros, comparado con [23]-[25].

Las condiciones utilizadas para medir área BET fueron las anotadas en la Tabla 3.4.1.

Peso de la muestra	0.0767 gramos
Adsorbato	Nitrógeno
Temperatura	77.30K
Área seleccionada	16.2 Å <sup>2</sup> /molecular
Temperatura del gas	20° C
P/P <sup>0</sup>	0
Gas	Nitrógeno

Tabla 3.4.1. Condiciones iniciales del experimento de área BET.

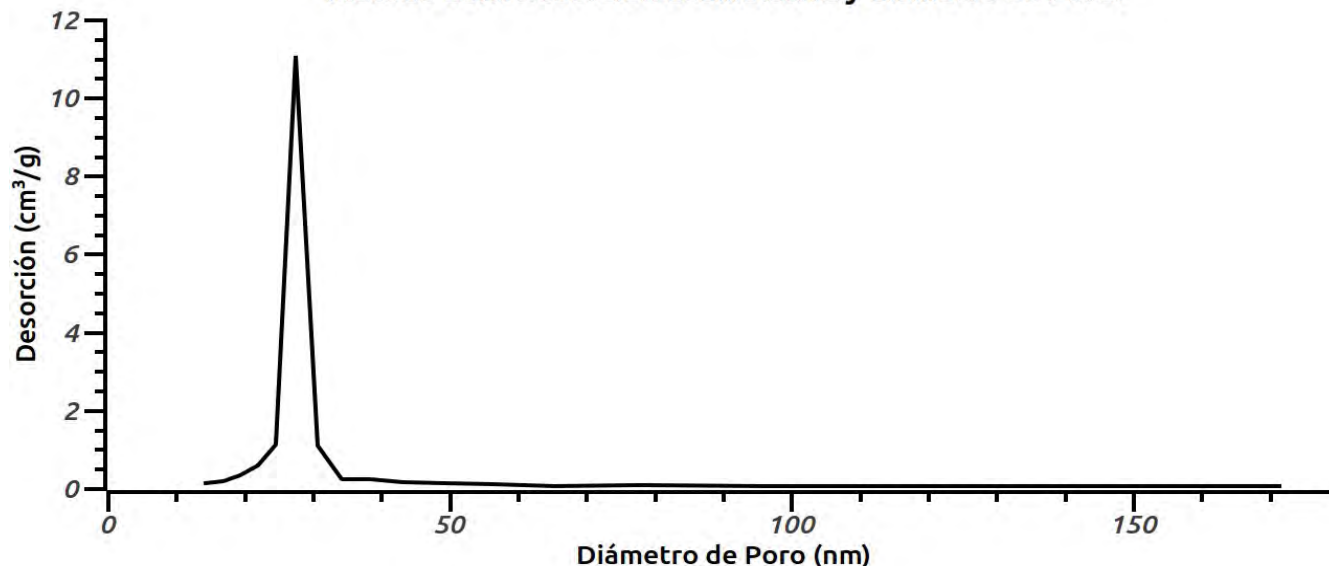
### Área superficial de las nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.4.2. Isoterma para el análisis del área superficial.



### Método BJH. Desorción acumulativa y diámetro de Poro.



Gráfica 3.4.3. Desorción acumulativa, método BJH y diámetro de Poro.

La Gráfica 3.4.2., representa una de las zonas de la Gráfica 3.4.1., adecuada para analizar el área superficial, conforme el modelo BET, determinada por la ecuación (4.2.1) capítulo I. Con un ajuste lineal se determinó que el área superficial tiene un valor de  $9.572 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

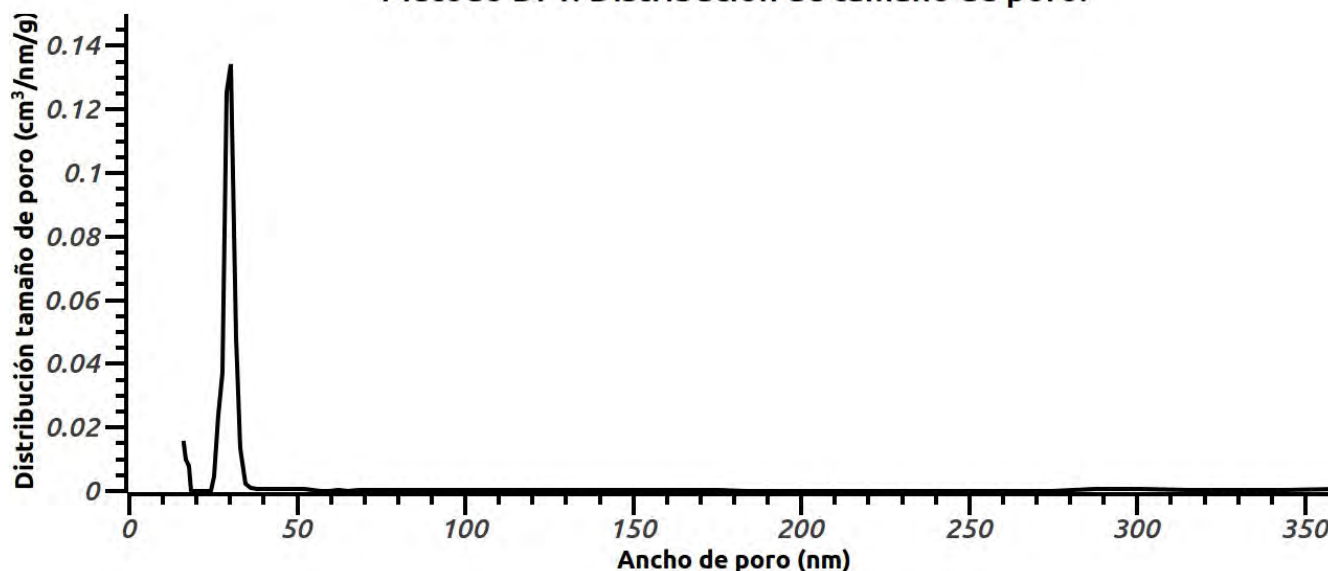
Para comparar los valores del área superficial, diámetro de poro y volumen se utilizaron dos métodos numéricos BJH y DFT. Las condiciones iniciales para el método DFT fue tener un kernel de  $\text{N}_2$  a una temperatura de 77 K usando el modelo de equilibrio de NLDFT (Teoría de Funcionales de la Densidad no local) [29]. Con este tipo de kernel el modelo de NLDFT comienza a resolver la ecuación de la isoterma de adsorción generalizada. NLDFT es utilizado para materiales porosos donde las interacciones son sólido-sólido y sólido-gas.

La técnica de BJH determinó un área superficial de  $1.178 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro de 2.74 Å, el volumen se calculó con el método BJH de desorción acumulativa, con ajuste de diámetros de poros de 5000 a 0 Å, arrojando un valor de  $9.567 \times 10^{-01} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La Gráfica 3.4.3 representa el diámetro de poro promedio, además se observa que la forma de la curva es simétrica, es decir, los poros son homogéneos con una simetría definida, como se observa en la Figura 3.2.1., donde la morfología de las nanopartículas es de un solo tipo.

El método de DFT arroja un área superficial de  $7.037 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ , con un diámetro de poro de 3.03 Å, con un volumen de  $7.721 \times 10^{-01} \text{ cm}^3/\text{g}$ . La Gráfica 3.4.4., representa el método DFT, se observa una distribución homogénea del tamaño de poro, es decir, tiene un tamaño definido con buena simetría, comparada con el método BJH, ya que el método DFT realiza una estadística que permite tomar todos los valores posibles o permitidos para llevar a cabo el análisis.

### Método DFT. Distribución de tamaño de poro.



Gráfica 3.4.4. Método DFT. Distribución de tamaño de poro. Nanopartículas mesoporosas.

En la Tabla 3.4.2., se tiene una comparación entre los resultados obtenidos por los tres métodos, BET, BJH y DFT. Los últimos dos métodos están basados en métodos numéricos, teniendo una aproximación a los datos experimentales. A diferencia de BET que toma los valores directos de la muestra bajo las condiciones iniciales, ver Tabla 3.4.1., que son más reales al experimento. Se observa que hay diferencia en estos resultados y los reportados en [23]-[25]. La diferencia se puede deber al método de síntesis al generar las nanopartículas mesoporosas, ya que la morfología cambia y con ello la distribución de los tamaños de los poros y volumen, por lo tanto, los valores que varios autores reportan es debido a la aplicación que desean tener.

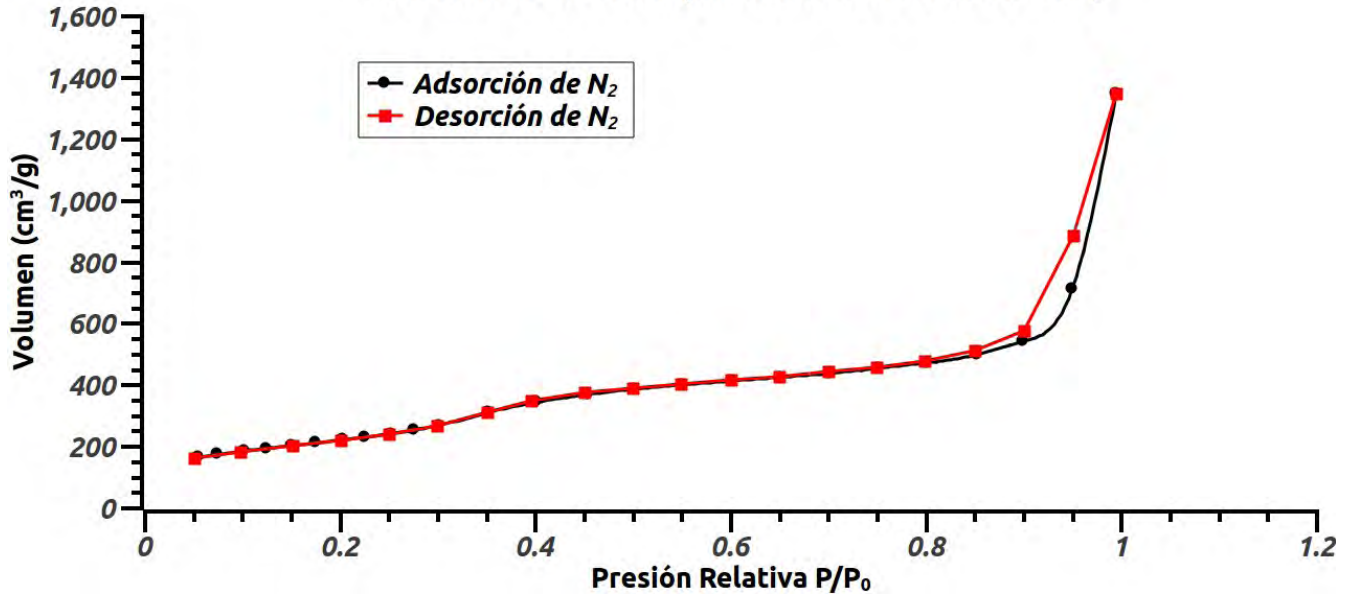
Los valores que se tiene de los métodos BJH y DFT se aproximan a al método BET, esto es debido a los resultados que arroja BET al finalizar la medición, donde las condiciones iniciales para los métodos numéricos son tomados del método BET.

Método	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
BET	9.572x10 <sup>2</sup>	1.25	3.009x10 <sup>-01</sup>
BJH	1.178x10 <sup>3</sup>	2.74	9.567x10 <sup>-01</sup>
DFT	7.037x10 <sup>2</sup>	3.03	7.721x10 <sup>-01</sup>

Tabla 3.4.2. Resultados de área superficial, volumen de poro y diámetro por diferentes métodos. Partículas porosas.

Para poder comparar la liberación de las moléculas dentro de partículas con poros, se determinó el área superficial de partículas esféricas, donde la isoterma de la Gráfica 3.4.5 indica que se tiene material poroso, teniendo un área superficial de 8.331x10<sup>2</sup> m<sup>2</sup>/g, con el diámetro de poro generado por la adsorción y desadsorción de 1.207 Å y con un volumen de poro de 2.514x10<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup>/g, calculados por la técnica BET.

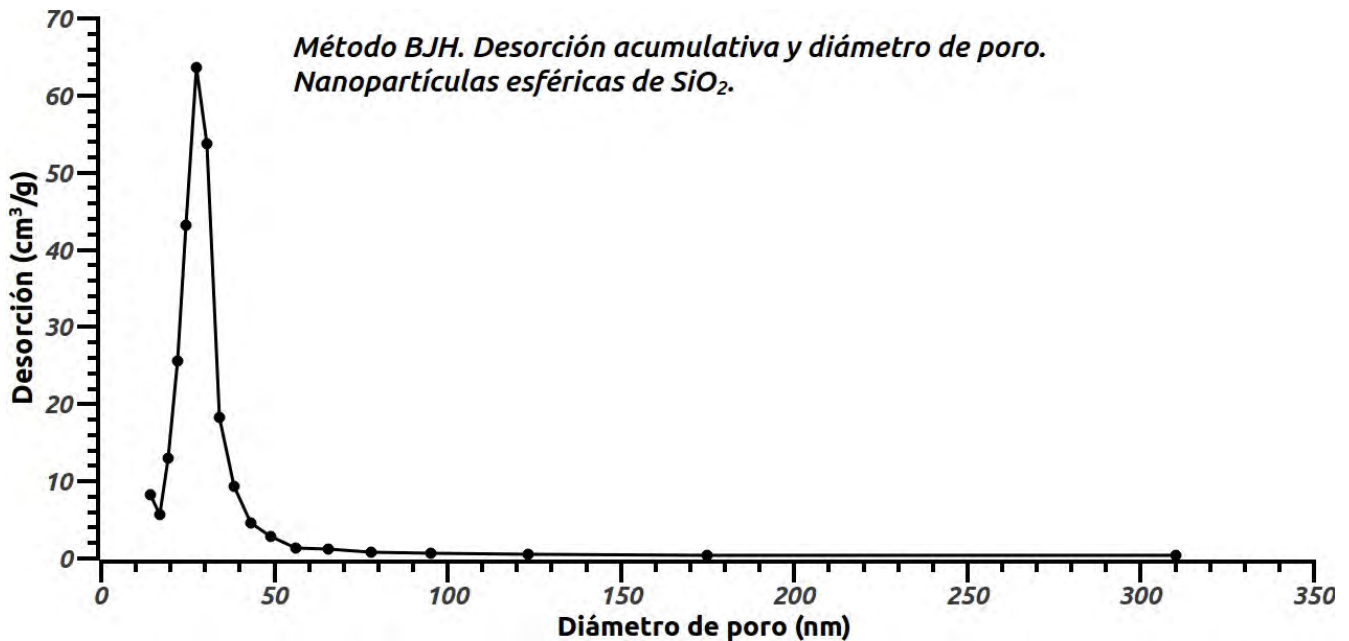
### Isoterma de las nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.4.5. Isoterma de nanopartículas esféricas.

En la Gráfica 3.4.5., se observa una zona de histéresis que esta relacionada con la adsorción y desorción de nitrógeno, indicando que sobre la superficie hay poros que no son de un tamaño y volumen homogéneo. La diferencia de las gráficas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en la zona de histéresis, indica que volumen de nitrógeno que se adsorbio no es el mismo volumen que se tiene al realizar la desorción del gas. Esto es debido por que la superficie de las nanopartículas esféricas no es totalmente lisa.

Por la técnica BJH Gráfica 3.4.6. y DFT Gráfica 3.4.7., los valores obtenidos de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, se observan en la Tabla 3.4.3.

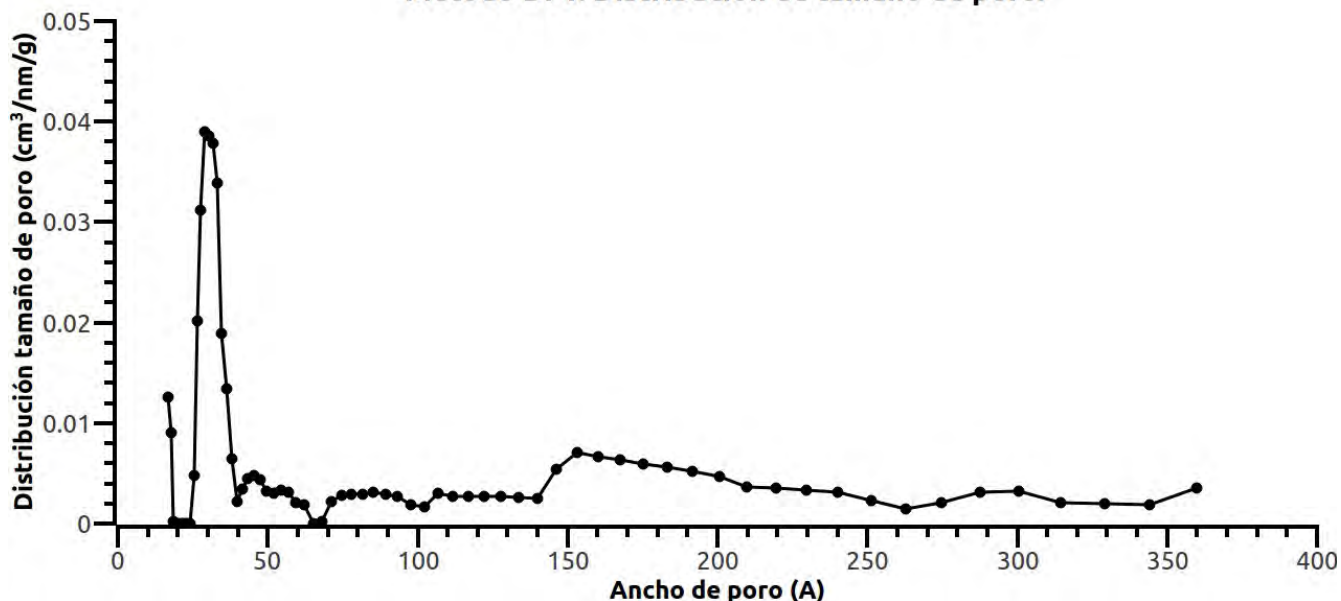


Gráfica 3.4.6. Método BJH, desorción acumulativa y diámetro de poro.

En la Gráfica 3.4.6., se observa el valor de diámetro de poro, teniendo un diámetro homogéneo en toda la distribución. El valor del diámetro de poro fue calculado debido a la desorción, ya que fue un dato experimental que fue tomado como una condición inicial para el método BJH.

En Gráfica 3.4.7., se tiene una distribución estadística, de todos los valores posibles de ancho de poro, teniendo un valor de ancho promedio generado por la adsorción y desorción de nitrógeno. De la misma Gráfica 3.4.7, se puede observar que no hay un valor de ancho de poro fijo, ya que durante la síntesis no se generaron ordenadamente, formando simplemente diferentes tamaños de poros sobre toda la superficie.

### Método DFT. Distribución de tamaño de poro.



Gráfica 3.4.7. Método DFT. Distribución de tamaño de poro. Nanopartículas esféricas.

En la Tabla 3.4.3, se tiene los valores obtenidos por BJH, BET y DFT. Se tiene que los valores más confiables son del método BET, ya que son resultados experimentales los que son tomados en cuenta en cambio los otros 2 métodos son basados en condiciones iniciales que son tomados del experimento.

Método	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
BET	8.331x10 <sup>2</sup>	1.207	2.514x10 <sup>-01</sup>
BJH	9.486x10 <sup>2</sup>	2.738	2.117x10 <sup>0</sup>
DFT	5.858x10 <sup>2</sup>	2.897	1.496x10 <sup>0</sup>

Tabla 3.4.3. Resultados de área superficial, volumen de poro y diámetro por diferentes métodos. Partículas esféricas.

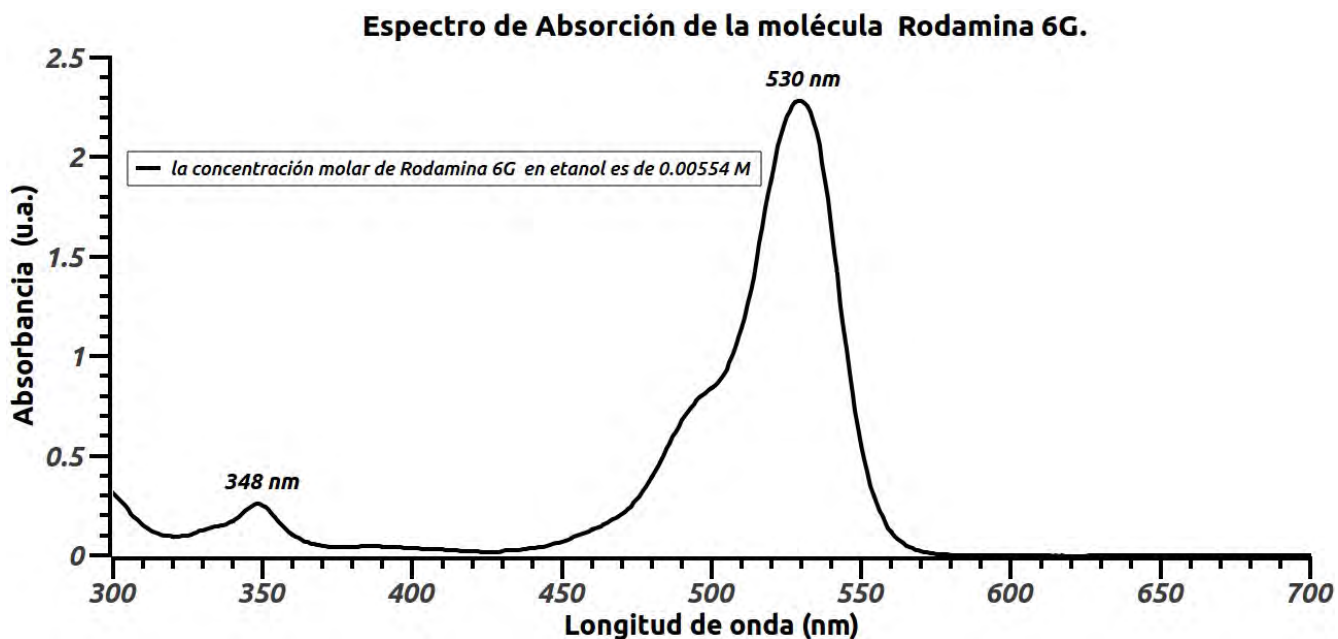
Comparando los valores de las nanopartículas esféricas Tabla 3.4.3. y los valores de las nanopartículas mesoporosas Tabla 3.4.2., para el método BET que es el método confiable, ya que es un método experimental. Tenemos que las áreas superficiales son del mismo orden de magnitud y el diámetro de poro es el mismo. La diferencia que existe es en el volumen de poro, ya que es debido a que en las

nanopartículas mesoporosas hay una estructura 2D-Hexagonal, donde se tiene formación de canales y esto implica que la cantidad de gas de nitrógeno que es adsorbido sea equivalente a la cantidad de gas que se genera en la desorción. Para las nanopartículas esféricas se tiene que la superficie hay poros pero que no tienen estructura 2D-Hexagonal, esto hace que el gas adsorbido no sea la misma cantidad de gas que se tiene en la desorción, arrojando un valor de volumen de poro diferente.

### 3.5. Luminiscencia.

Las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  esféricas y porosas estuvieron inmersas por un periodo de 24 horas en una solución de Rodamina 6G. Las moléculas de Rodamina 6G al estar en la solución junto con las nanopartículas, se introdujeron dentro de los canales en caso de las nanopartículas porosas, en las nanopartículas esféricas las moléculas de Rodamina 6G se colocaron sobre la superficie. Las interacciones entre la molécula Rodamina 6G y la superficie de las nanopartículas esféricas y mesoporosas son de tipo tensión superficial y de capilaridad.

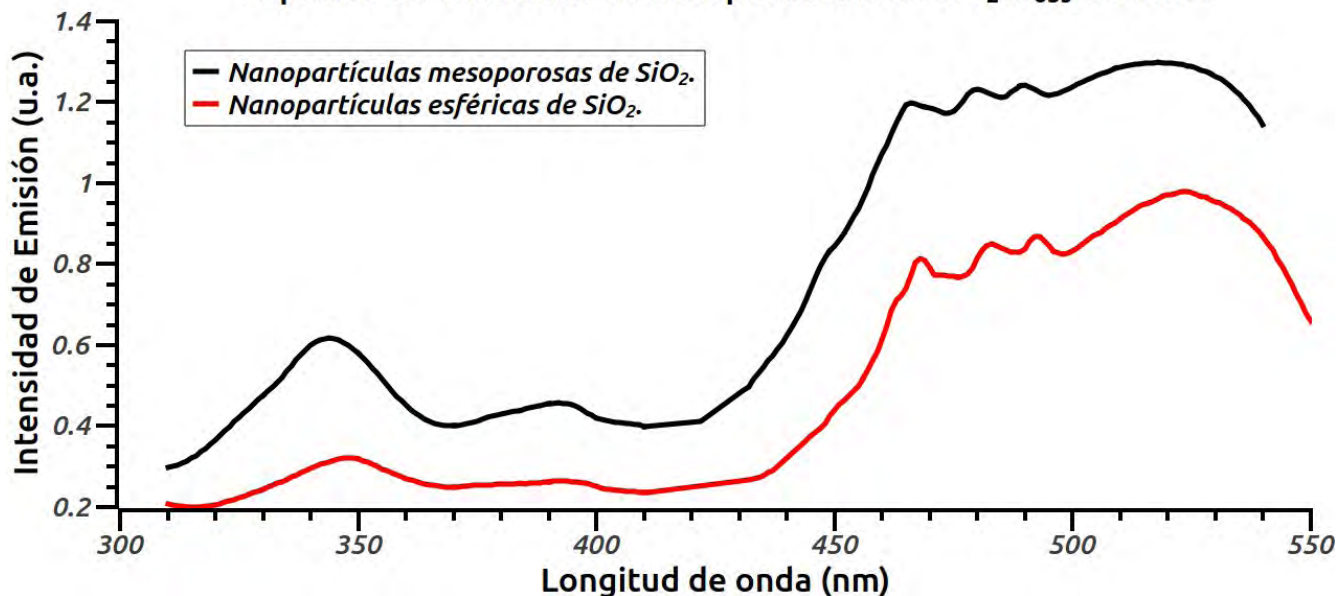
En la Gráfica 3.5.1., se observa el espectro de Absorción de la molécula Rodamina 6G. Se observan los máximos en 348 nm y 530 nm, considerándolos como referencia para obtener los espectros de excitación y emisión de las nanopartículas esféricas y porosas.



Gráfica 3.5.1. Espectro de Absorción de la molécula Rodamina 6G.

Haciendo uso de la técnica de luminiscencia se obtuvieron los espectros de emisión. Los espectros de excitación con longitud de onda de observación de 570 nm, Gráfica 3.5.2., fueron tomados antes de iniciar la liberación de la Rodamina 6G. Se observa que para las nanopartículas mesoporosas, los máximos se recorren 2 nm respecto al espectro de las partículas esféricas. Las nanopartículas mesoporosas tienen las moléculas de Rodamina 6G dentro de ellos, como consecuencia la intensidad es menor a diferencia del espectro de las partículas esféricas, en donde las moléculas de Rodamina 6G están sobre la superficie.

### Espectro de excitación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. $\lambda_{obs}=570$ nm.



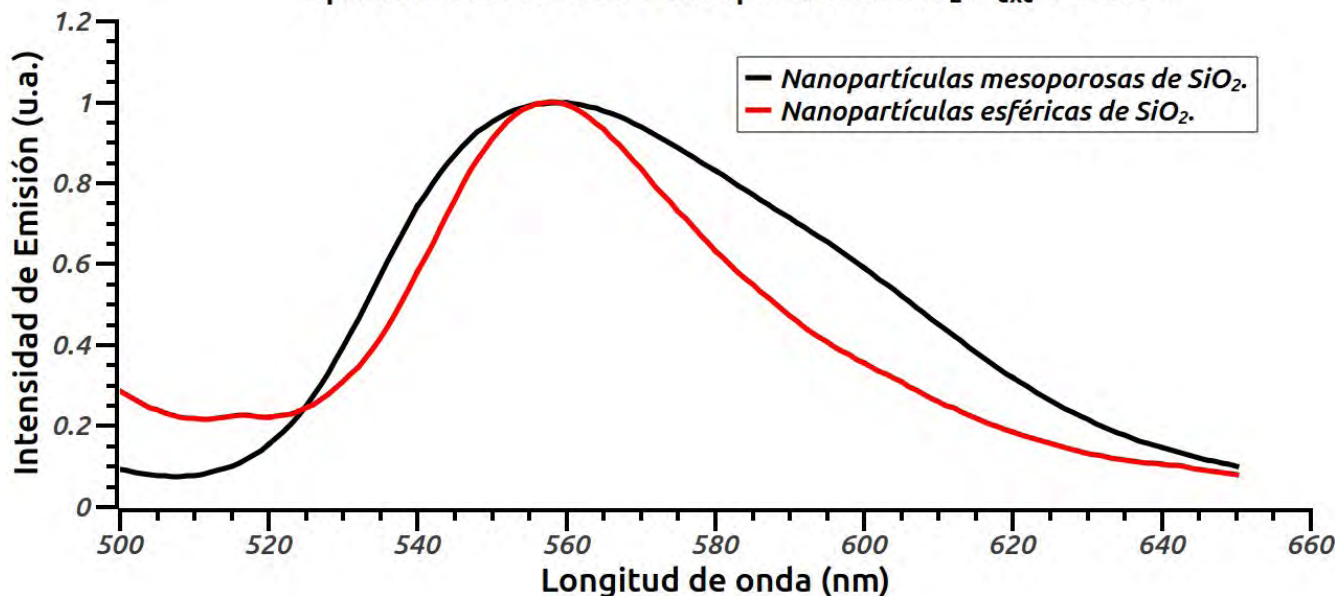
Gráfica 3.5.2. Espectro de Excitación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Con  $\lambda_{obs}=570$ nm.

Los espectros de emisión obtenidos, a una longitud de onda de excitación de 475 nm, se presentan en la Gráfica 3.5.3. Se observa que las partículas con canales presentan una curva más amplia, esto debido a que dentro de los canales existe una aglomeración de las moléculas de Rodamina 6G que contribuyen a la formación de dímeros en canales vecinos [26] con un corrimiento hacia el rojo, siendo agregados de tipo-J en la región de 560 nm-620 nm. En la curva de partículas sin canales se observa otro tipo de comportamiento, donde las moléculas de Rodamina 6G se encuentran sobre la superficie formando agregados.

Otra forma de identificar la generación de agregados, es observar la simetría del espectro de Emisión: cuando se tiene un espectro simétrico la contribución se atribuye a los monómeros; cuando se tiene un espectro asimétrico, existe una contribución en la formación de monómeros y dímeros, esto es debido a que la molécula de Rodamina 6G dentro de los canales forma agregados que contribuyen a la intensidad del espectro. La diferencia entre los dos espectros es la forma en que las moléculas de Rodamina 6G se distribuyen sobre las nanopartículas, tanto en la superficie como dentro de los canales.



### Espectro de emisión de nanopartículas SiO<sub>2</sub>. $\lambda_{exc}=475nm$ .



Gráfica 3.5.3. Espectro de emisión de nanopartículas SiO<sub>2</sub>. Con  $\lambda_{exc}=475nm$ .

#### 3.6. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas y esféricas de SiO<sub>2</sub>.

En esta sección se presenta una aplicación a las partículas esféricas y porosas generadas, se empleó una masa de 0.0271g tanto de partículas esféricas como porosas. Por separado las muestras se introdujeron en una solución de 5ml de Rodamina 6G diluida en etanol con una concentración molar de 0.00554 M, por un tiempo de 24 horas. Se dejaron secar ambas muestras por un tiempo de 72 horas.

Después de tener las muestras secas, se procedió a medir la intensidad de emisión acumulada de las moléculas de Rodamina 6G usando la técnica de luminiscencia. Con ésta técnica se midieron los espectros de emisión después de cada lavado y a un tiempo dado, con esto se observa como las moléculas de Rodamina 6G se liberan de las partículas porosas y de las partículas esféricas.

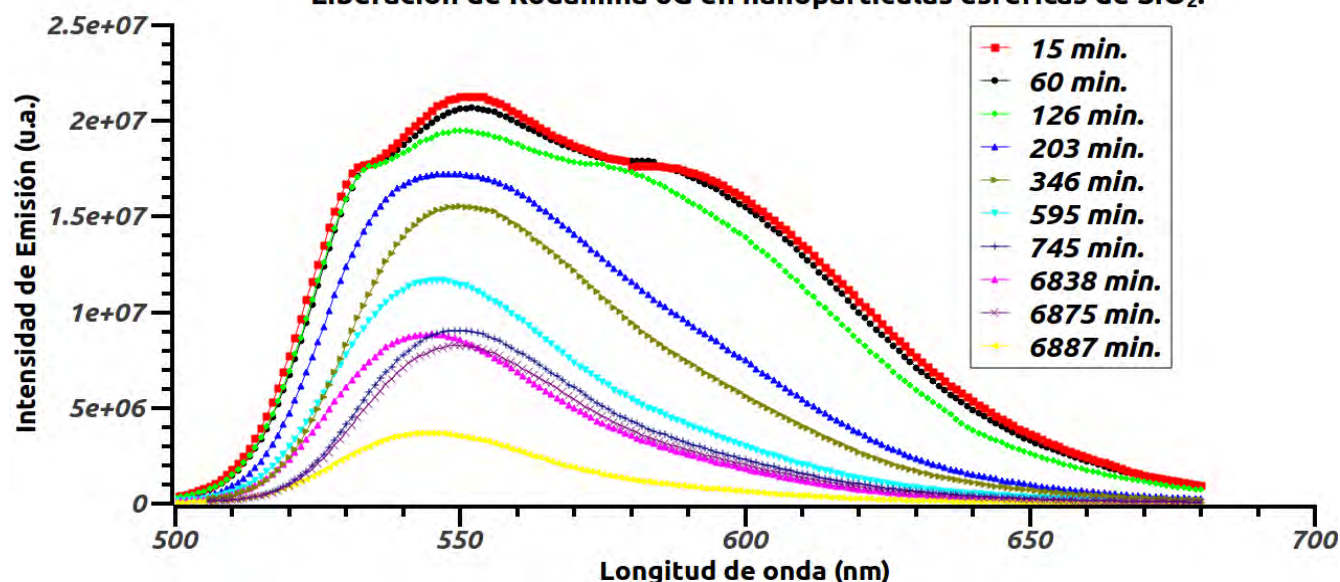
El lavado consiste:

- 1.- Tener a las partículas esféricas y porosas diluidas en 5ml de agua con un pH de 7.
- 2.- Controlar la velocidad de agitación que es de 600rpm en intervalos de tiempo creciente tipo exponencial.
- 3.- Centrifugar la solución para separar agua y nanopartículas, tomando la parte líquida y midiendo el espectro.
- 4.- Todos los espectros se tomaron a intervalos crecientes tipo exponencial. Para partículas esféricas y porosas.

##### 3.6.1. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.

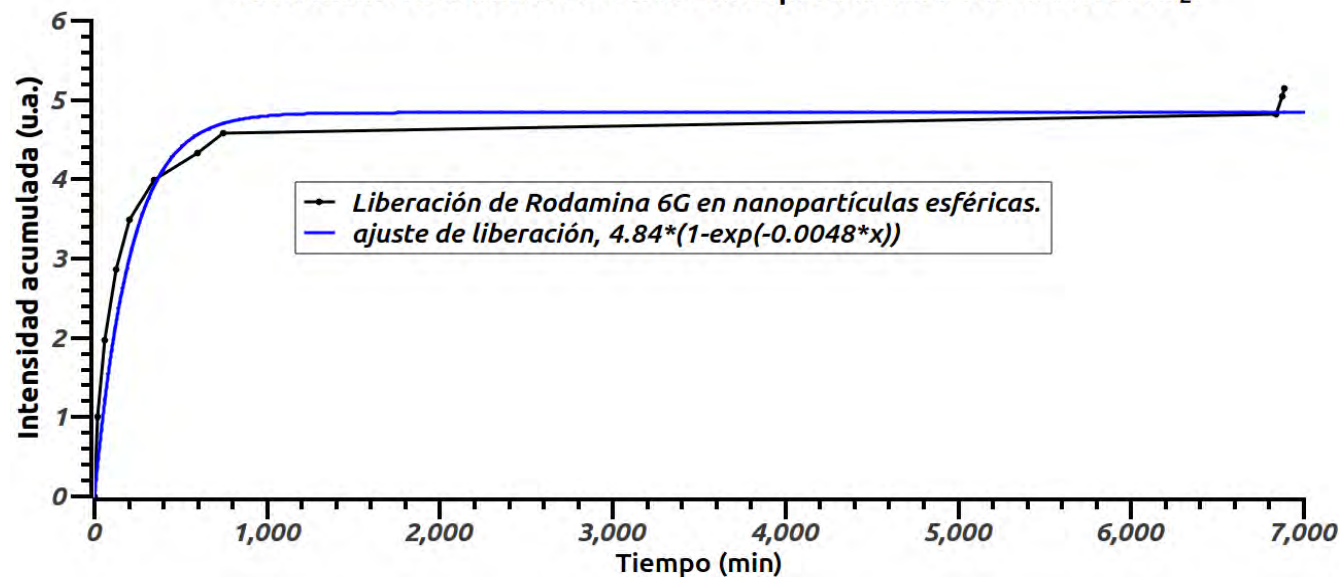
En las partículas esféricas se tomaron los espectros de emisión con una longitud de excitación de  $\lambda_{exc}=475nm$ . Cada uno de los espectros corresponde a un tiempo determinado y lavado, Gráfica 3.6.1.

### Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.6.1. Espectros de emisión, correspondiente a partículas esféricas.

### Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.6.2. liberación de Rodamina 6G en partículas esféricas.

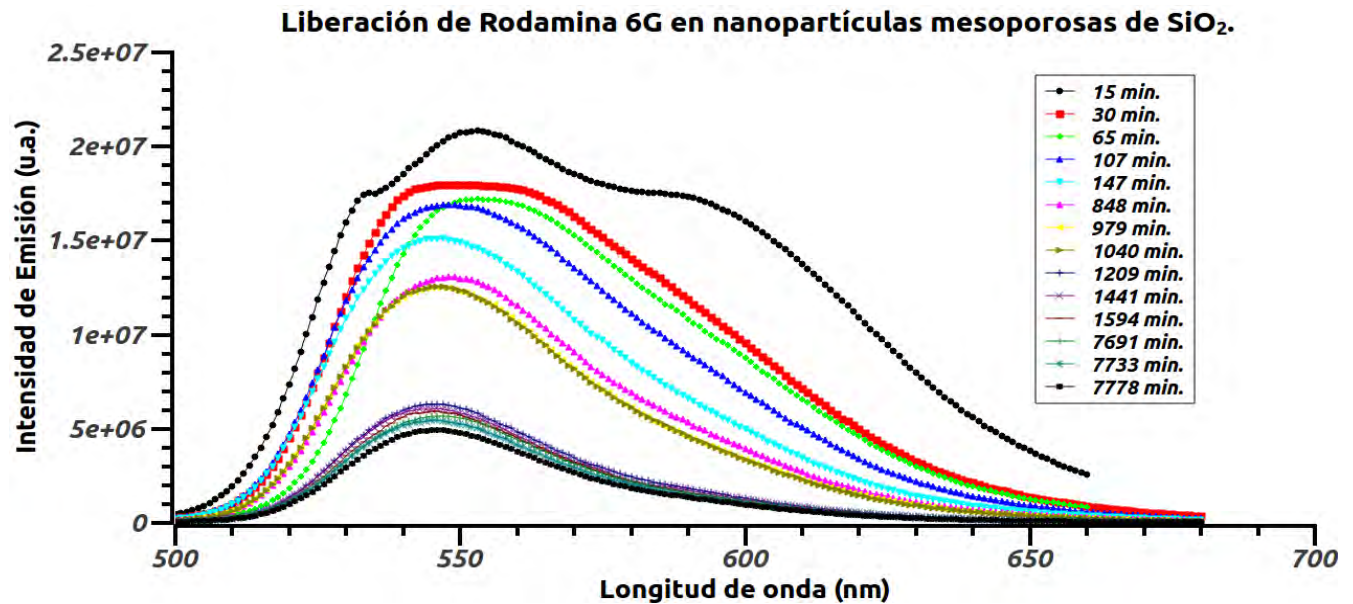
Para calcular la curva de liberación de Intensidad acumulada contra el tiempo, se calculó el área bajo la curva en cada espectro de la Gráfica 3.6.1, sumando cada una de las áreas para obtener la Gráfica 3.6.2. La curva de liberación contra el tiempo se observa en la Gráfica 3.6.2. Se realizó un ajuste de tipo exponencial saturable a los datos, donde se observa que la velocidad de liberación es 0.0048 [% total de



moléculas adsorbidas que se liberan/min], con una intensidad acumulada de 4.75.

### 3.6.2. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.

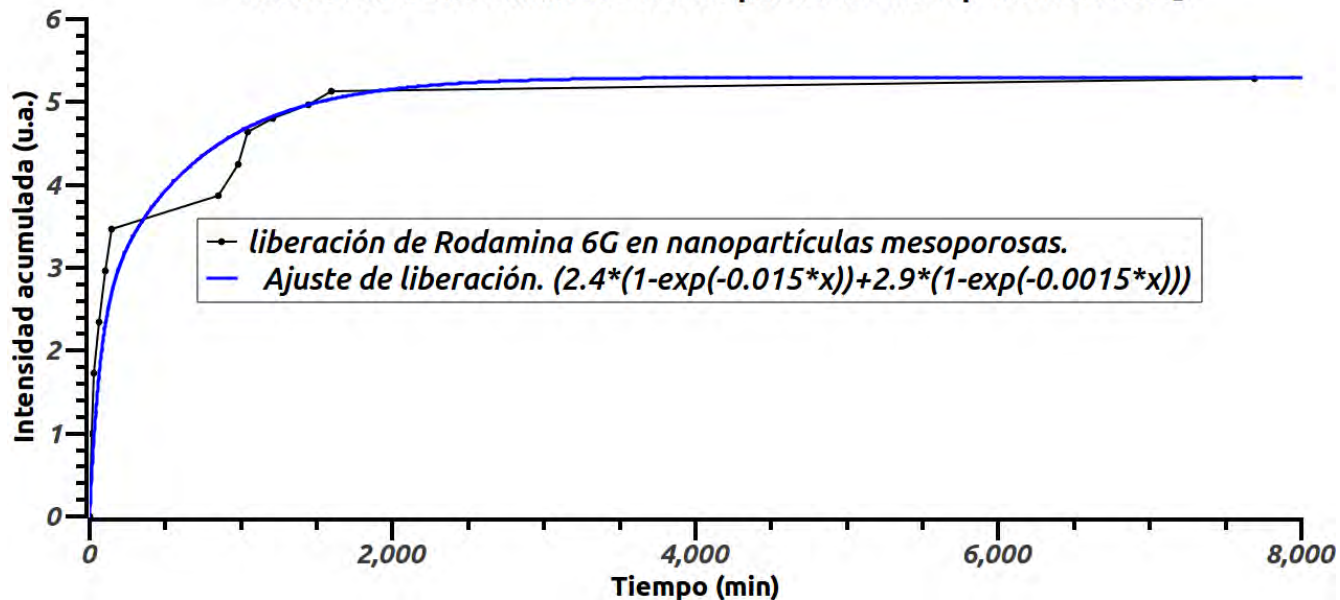
Los espectros de emisión Gráfica 3.6.3, fueron obtenidos con una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{exc.}=475nm$ , de tal manera que a un tiempo determinado se tuvo un espectro que corresponde a la liberación de moléculas de Rodamina 6G, dentro de las canales y sobre la superficie.



Gráfica 3.6.3. Espectros de emisión, correspondiendo a nanopartículas mesoporosas.

En cada uno de los espectros se calculó el área bajo la curva, esto con la finalidad de obtener una curva de intensidad acumulada contra tiempo de liberación, Gráfica 3.6.4.

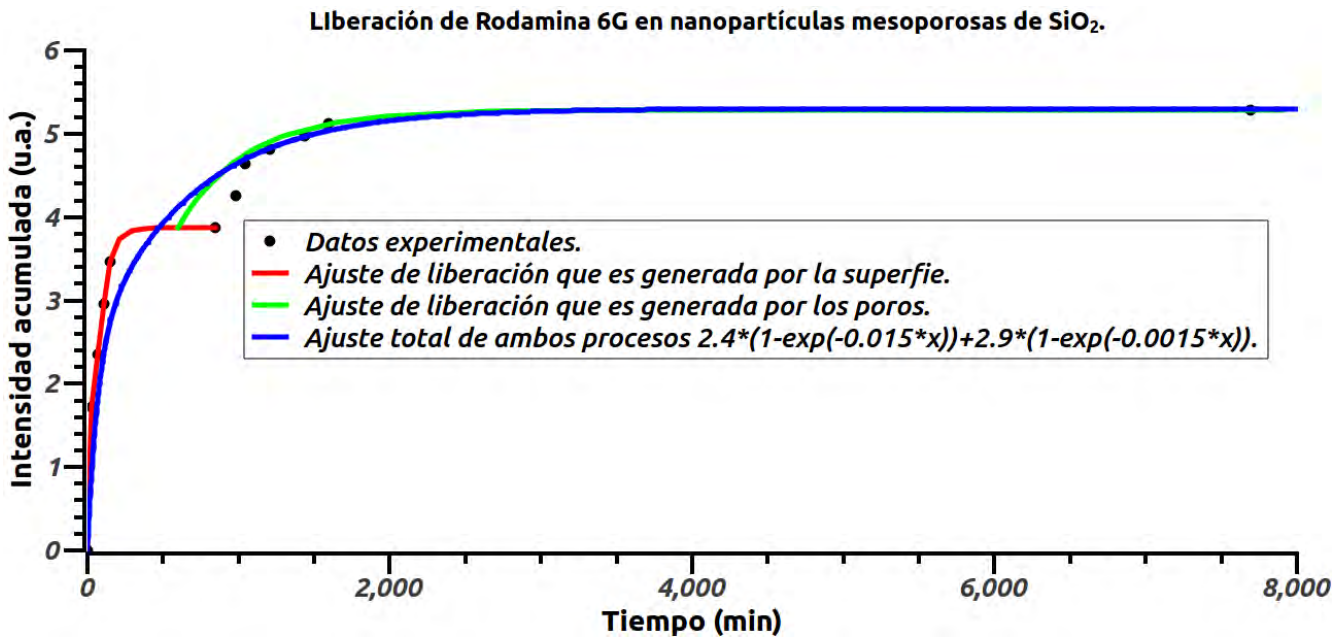
### Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.6.4. Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas.

En la Gráfica 3.6.4., se observan dos velocidades de liberación uno corresponde a 0.015 [% total de moléculas adsorbidas que se liberan/min], y el segundo con un valor de 0.0015 [% total de moléculas adsorbidas que se liberan/min] a una intensidad de emisión igual a 5.3.

En la Gráfica 3.6.5., se observa un ajuste de la Gráfica 3.6.4., en donde se puede observar tres ajustes que corresponden: i) a la liberación de la Rodamina que esta sobre la superficie, ii) el segundo ajuste está relacionado a las moléculas de Rodamina que se encuentran dentro de los canales y iii) el ajuste total sobre la liberación.

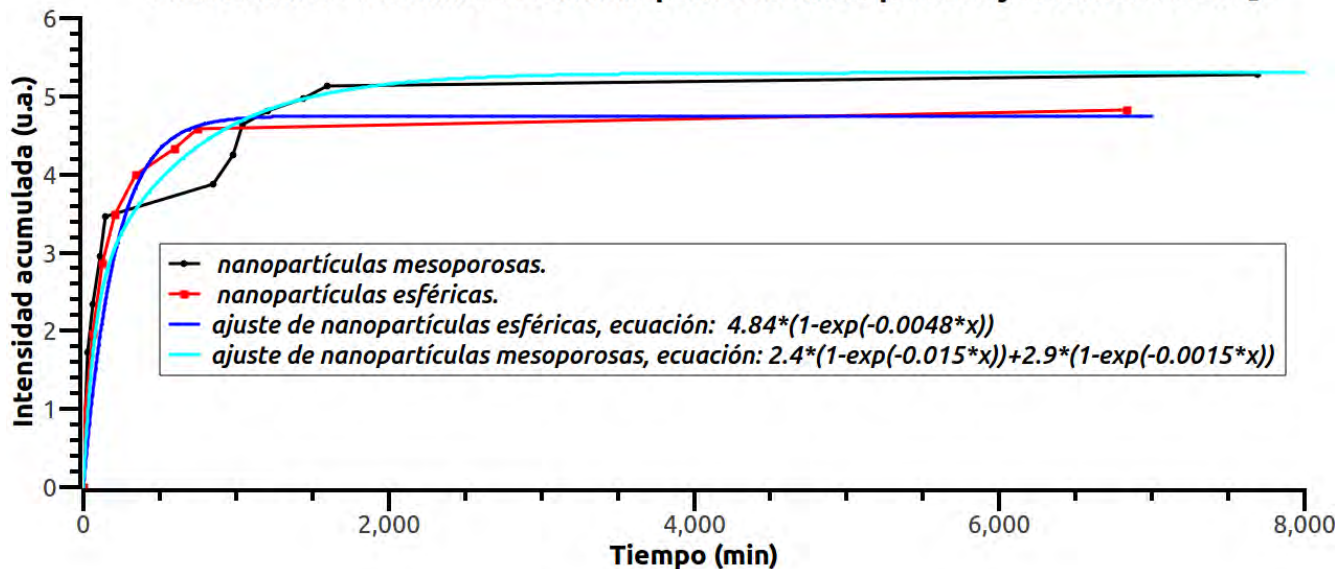


En la Gráfica 3.6.5., se observa la curva color rojo, el cual corresponde a la liberación de Rodamina que se encuentra sobre la superficie de las partículas porosas, es decir, es el comportamiento que esperaría si fueran partículas solamente esféricas, la curva de color verde indica el segundo proceso de liberación, esto es la liberación de moléculas dentro de los canales, indicando que conforme avanza el tiempo es más complicado liberar Rodamina.

La curva de datos experimentales (en color negro) tiene un comportamiento interesante, indicando que cuando ya no hay más moléculas de Rodamina sobre la superficie, comienza la liberación de moléculas dentro de los canales. Los datos experimentales fueron ajustados con una curva doble exponencial.

En la Gráfica 3.6.6. se presentan juntos los resultados de ambas muestras. Se observa que en las partículas esféricas la Rodamina se libera rápidamente, hasta que las moléculas son liberadas en su totalidad por el lavado. En cambio en las partículas con poros, se tienen que empiezan primero a liberarse las moléculas que se encuentran sobre la superficie en un tiempo muy similar a las partículas esféricas, continuando con la liberación de moléculas que se encuentran dentro de los canales, denotado por el cambio de la curva de las partículas con poros.

### Liberación de Rodamina 6G en nanopartículas mesoporosas y esféricas de SiO<sub>2</sub>.



Gráfica 3.6.6. Liberación de Rodamina, en partículas porosas y esféricas.

La curva de partículas porosas, que se observa en la Gráfica 3.6.6., se parece a los estudios reportados por el grupo de Rajyalakshmi Vathyam [27], la diferencia que se tiene con respecto a éste trabajo es el proceso de liberación a diferentes temperaturas (25°C, 50°C y 75°C) y usando diferentes medios de liberación (isopropil y tolueno). Rajyalakshmi usa tiempos de 4500 min, e indica que en ese tiempo hay una liberación total de las moléculas introducidas dentro de los MCM-41 funcionalizadas. Obtienen una curva tipo escalonada, asociando la primera parte a la liberación de moléculas que se encuentra sobre la superficie, y el resto a la liberación de moléculas que se localizan dentro de los canales.

Considerando que la curva de partículas porosas, Gráfica 3.6.6., corresponde a un comportamiento de una estructura MCM-41 [27], otra forma de poder simular la liberación de moléculas de Rodamina 6G, es utilizando el modelo de difusión [28]. Dado que los canales son de un tamaño homogéneo se puede usar como primera aproximación un cilindro, y calcular el coeficiente de difusión, y generalizando a todos los canales se puede obtener un coeficiente promedio que corresponda a la liberación total de las moléculas.

#### 4. Conclusiones.

1.- Se encontró un método de síntesis para generar nanopartículas mesoporosas, dispersas y homogéneas, sin el uso de agentes externos que modifiquen la morfología de las partículas. Además se obtuvieron nanopartículas esféricas modificando el “método de Stöber”. Los tamaños encontrados de ambas partículas son: para nanopartículas mesoporosas de  $140.41 \pm 25.84$  nm y para nanopartículas esféricas un tamaño de  $131.05 \pm 9.30$  nm.

2.- Con la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), se determinó la estructura de las nanopartículas, teniendo una estructura 2D-Hexagonal que corresponde a nanopartículas mesoporosas, las cuales se corresponden con las partículas MCM-41, con una distancia entre planos cristalográficos (100) de 4.58 Å. Con el uso de misma técnica se determinó que las partículas esféricas generadas no tienen una estructura definida, corroborando con las imágenes obtenidas por TEM.

3.- Haciendo uso del método BET, se determinó el área superficial de ambas partículas, teniendo que solo para nanopartículas mesoporosas el tamaño de poro es de  $1.257$  Å con un volumen de  $3.009 \times 10^{-01}$  cm<sup>3</sup>/g, teniendo un área superficial de  $9.572 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/g. Para las nanopartículas esféricas se tiene un área superficial de  $8.331 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/g.

4.- Con la técnica de luminiscencia, se encontró que hay formación de dímeros de las moléculas de Rodamina 6G en las nanopartículas mesoporosas, formados al aglomerarse las moléculas de Rodamina 6G dentro de los canales. En tanto que en las nanopartículas esféricas las moléculas de Rodamina 6G colocadas sobre la superficie se encuentran como monómeros.

5.- La liberación de las moléculas de Rodamina 6G en las nanopartículas mesoporosas es muy complicada, comienza liberándose Rodamina de la superficie, seguida de la liberación de las moléculas que se localizan dentro de los canales, haciendo que el tiempo de liberación sea mayor. El tiempo de liberación es mayor debido a que dentro de los poros existe Rodamina 6G que formo agregados con las paredes del interior. Comparando el tiempo de la liberación en las nanopartículas esféricas se observa que es rápida, dado que las moléculas de Rodamina se localizan sobre la superficie, esto hace que el tiempo sea más corto, en comparación con las nanopartículas mesoporosas. Esto debido que la superficie de la nanopartículas esféricas hay formación de poros no distribuidos homogéneamente.

## 5. Bibliografía.

[1] Balu Alina Mariana. Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido, Tesis Doctoral. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, 2012, páginas 259.

[2] Nahomi J. Halas. Nanoscience under Glass: The Versatile Chemistry of Silica Nanostructures. ACSNANO, Vol. 2. No. 2, 179-183.

[3] Stöber, W; Fink, A; Bohn, E. Controlled Growth of monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. J Colloid Interface Sci. 1968, 26, 62-69.

[4] Ya-Dong C; Hong-Yuan L; Sin-Yen L; Kevin Chia-Wen Wu. Controlling particle size and structural properties of mesoporous silica nanoparticles using the Taguchi Method. Mesoporous Material. Taiwan.

[5] Keisei S; Kenichi I; Hiroaki I. Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system. J. AM. CHEM. SOC. 2004. Vol. 126. No. 2. 462-463.

[6] Wei Li; Dongyuan Zhao. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. Chem. Commun., 2013, 49, 943-946.

[7] Wei Li; Dongyuan Zhao. Extension of the Stöber method to construct mesoporous SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> shells for uniform multifunctional core-shell structures. Adv. Mater. 2013, 25, 142-149.

[8] Introduction to Solid State Chemistry, Lecture Notes No. 5, X-RAYS AND X-RAY DIFFRACTION. MIT Open Course Ware.

[9] Introduction to Solid State Chemistry, Lecture Notes No. 4, THE NATURE OF CRYSTALLINE SOLIDS. MIT Open Course Ware.

[10] V.I. Gavrilenko and M.A. Noginov. Ab initio study optical properties of rhodamine 6G molecule dimers. J. Chem. Phys. 2006. 124. 044301.

[11] C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer. "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing". Boston: Academic. 1990. pp. 908.

[12] Gregg, Sidney John. Adsorption, Surface area and porosity. Second edition, 1982, Academic press.

- [13] Cees Ronda. Luminescence: from theory to applications. Weinheim:Wiley-VCH, 2008. pp. 260.
- [14] Egerton, R. F. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, MEB, and AEM, 2005. Springer.
- [15] J.R. Lalanne. Optical spectroscopies of electronic absorption. 1999 Singapore:World Scientific.
- [16] Quantachrome instruments. Integrated, 2-in-1 Catalyst Characterization System with Flow (TCD) and Vacuum Volumetric Techniques. 1900 Corporate Drive. Quantachrome corporation.
- [17] Di Wu, Alexandra Navrotsky, Small molecule-Silica interactions in porous silica structures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. 109. pp. 38-50.
- [18] A. E. Galashev. Computer Investigation of the Structure of a Porous SiO<sub>2</sub> Nanoparticle under Uniform Tension. *Glas Physics and Chemistry*. 2010. Vol. 36. No. 5. pp. 589-597.
- [19] M Rarivomanantsoa, P Jund and R Jullien. Classical molecular dynamics simulations of amorphous silica surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* 13. 2001. pp. 6707-6718.
- [20] Ismail A.M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, Mohamed A. Sharaf. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica. *Journal of American Science*. 2010. 6(11). pp. 985-989.
- [21] Sung Kyoo Park, Ki Do Kim, Hee Taik Kim. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 197 (2002). pp. 7-17.
- [22] Aldona Beganskienė, Valdas Sirutkaitis, Marytė Kurtinaitienė, Remigijus Juškėnas, Aivaras Kareiva. FTIR, TEM and NMR investigations of Stober Silica Nanoparticles. *Materials science (Medziagotyra)*. 2004. Vol. 10, No. 4. pp. 287-290.
- [23] Sandra Gago, José A. Fernandes, José P. Rainho, Rute A. Sá Ferreira, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente, Teresa M. Santos, Luís D. Carlos, Paulo J. A. Ribeiro-Claro, and Isabel S. Gonçalves, Highly Luminescent Tris( $\beta$ -diketonate)europium(III) Complexes Immobilized in a Functionalized Mesoporous Silica.
- [24] Xianmin Guo, Lianshe Fu, Hongjie Zhang, L. D. Carlos, Chunyun Peng, Junfang Guo, Jiangbo Yu, Ruiping Deng and Lining Sun. Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the

channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method. *New. J. Chem.*, 2005, 29, pp. 1351-1358.

[25] A. Fernandes , J. Dexpert-Ghys , A. Gleizes , A. Galarneau , D. Brunel. Grafting luminescent metal-organic species into mesoporous MCM-41 silica from europium(III) tetramethylheptanedionate,  $\text{Eu}(\text{thd})_3$ . *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005). pp. 36-46.

[26] Marcel Lofaj, Ivan Valent, Juraj Bujdák, “Mechanism of rhodamine 6G molecular aggregation in montmorillonite colloid”, *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. 11(10). pp. 1606-1619.

[27] Rajyalakshmi Vathyam, Elisabeth Wondimu, Sayantani Das, Chao Zhang, Stephanie Hayes, Zhimin Tao, and Tewodros Asefa. Improving the Adsorption and Release Capacity of Organic-Functionalized Mesoporous Materials to Drug Molecules with Temperature and Synthetic Methods. *J. Phys. Chem. C* 2011. 115. pp. 13135–13150.

[28] Y. Y. Kievsky, B. Carey, S. Naik, N. Mangan, D. ben-Avraham, and I. Sokolov. Dynamics of molecular diffusion of rhodamine 6G in silica nanochannels. *J. Chem. Phys.* 2008. 128, 151102.

[29] John Landers, Gennady Yu. Gor, Alexander V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 437 (2013) pp. 3–32.





