

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Optimización de la síntesis por aerosol de materiales
mesoporosos de ZrO_2 para potenciales usos como
adsorbentes de iones lantánidos.^(*)

Por: Flavio Francisco Lucero

Directoras del Trabajo

Dra María Verónica Lombardo

Lic. Tamara Antonella Altieri

^(*) Trabajo seminario - Ingeniería en Materiales

República Argentina

2023

Índice general

1. Introducción	10
1.1. Síntesis por hidrólisis y condensación (Sol-Gel)	10
1.2. Materiales mesoporosos	11
1.3. Síntesis de materiales mesoporosos	12
1.4. Método de aerosol de secado por pulverización (spray-drying)	13
1.5. Potencial uso de materiales mesoporosos para extracción, almacenamiento y/o transmutación de residuos nucleares	15
1.6. Objetivos	16
2. Materiales y métodos	20
2.1. Materiales utilizados	20
2.2. Síntesis de partida	21
2.3. Dificultades de síntesis	22
2.4. Cambios en la metodología de síntesis	23
2.5. Modulación del tamaño micelar del Pluronic [®] F127 con agentes expansores	25
2.6. Técnicas de caracterización	26
2.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	26
2.6.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	27
2.6.3. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido acoplados a espectroscopía	27
2.6.4. Microscopia electrónica de barrido	27
2.6.5. Microscopia electrónica de transmisión	28
2.6.6. Difracción de rayos X	28
2.6.7. Sorción de nitrógeno	28
3. Resultados y discusión	33
3.1. Modulación del tamaño micelar del Pluronic [®] F127 con agentes expansores	33
3.1.1. Polietilenglicol	34

3.1.2.	<i>iso</i> -propanol	35
3.1.3.	<i>n</i> -hexanol	36
3.1.4.	β -naftol	36
3.2.	Síntesis de óxido de circonio	37
3.2.1.	Análisis mediante DRX	38
3.2.2.	Análisis mediante FTIR	39
3.2.3.	Análisis mediante TGA	41
3.2.4.	Análisis de sorción de nitrógeno	43
3.2.5.	Análisis mediante TEM	46
3.2.6.	Análisis mediante SEM	47
4.	Conclusiones y perspectivas	51

Resumen

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de materiales porosos basados en óxido de circonio (ZrO_2) utilizando el surfactante Pluronic[®] F127 como agente porogénico y diferentes agentes expansores de poro, como *iso*-propanol, *n*-hexanol, polipropilenglicol (PEG) y una combinación de *iso*-propanol y β -naftol. El objetivo principal fue incorporar agentes expansores de poro en función de obtener poros altamente organizados con un estricto control de tamaño, forma e interconexión. De manera de obtener materiales con áreas específicas y tamaños de poro mayores a los obtenidos hasta el momento.

Se realizaron diversos análisis para caracterizar las muestras, incluyendo difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetría (TGA), análisis de sorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas técnicas proporcionaron información complementaria y permitieron una comprensión acabada de los materiales sintetizados.

Los difractogramas obtenidos por DRX revelaron patrones característicos de difracción que confirmaron la formación y consolidación de la estructura cristalina del óxido en las muestras calcinadas. Además, se observaron patrones consistentes en los espectros FTIR, lo que indica una buena similitud de los productos finales en cada muestra analizada.

Los perfiles de TGA proporcionaron información sobre la eliminación del surfactante Pluronic[®] F127, y los diversos agentes expansores de poro estudiados, durante el proceso de calcinación, así como las pérdidas de peso asociadas con la evaporación del agua. La eficacia del tratamiento térmico en la eliminación del surfactante se confirmó mediante la comparación de los espectros infrarrojos de las muestras antes y después de la calcinación, teniendo en cuenta el espectro del agente porógeno.

El análisis de sorción de nitrógeno reveló la presencia de mesoporos en las muestras calcinadas, con distintas distribuciones de tamaño de poro y superficies específicas. Se obtuvieron valores de superficie específica en el rango de 76 a 108 m^2/g , dependiendo de los agentes expansores de poro utilizados.

Las micrografías de TEM proporcionaron una confirmación visual de la presencia de poros en las muestras calcinadas. Por otro lado, por SEM se pudo apreciar una variabilidad significativa en la forma de las partículas, lo que indica que la incorporación de agentes expansores de poro influye en el proceso de formación del material.

En resumen, la incorporación de diferentes agentes expansores de poro en la síntesis de materiales porosos a base de ZrO_2 tuvo un impacto significativo en sus propiedades estructurales y morfológicas.

Palabras clave: Síntesis sol-gel, Materiales mesoporosos, Óxido de circonio, Pluronic[®] F127, Agentes expansores de poro, Síntesis por Aerosol.

Abstract

In this work, synthesis and characterization of porous materials based on zirconium oxide (ZrO_2) were carried out. The surfactant Pluronic[®] F127 was used as a pore-generating agent, while various pore-expanding agents: isopropanol, n-hexanol, polypropylene glycol (PEG), and a combination of isopropanol and β -naphthol, were utilized. The main objective was to incorporate pore-expanding agents to achieve highly organized pores with strict control over size, shape, and interconnectivity, resulting in materials with larger specific surface areas and pore sizes than previously obtained.

Various characterization techniques were employed, such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry analysis (TGA), nitrogen sorption analysis, transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). These techniques provided complementary information and allowed for a comprehensive understanding of the synthesized materials.

The diffractograms obtained by X-ray diffraction confirm the formation and consolidation of the crystalline structure of the oxide in the calcined samples. Infrared spectra obtained are in concordance with zirconium dioxide in all samples analyzed.

By TGA, it was possible to determine the temperature ranges at which the surfactant Pluronic[®] F127 and pore-expanding agents were thermally degraded and removed from the materials during the calcination process. The effectiveness of the thermal treatment in removing the surfactant was confirmed by comparing the infrared spectra of the samples before and after calcination.

Nitrogen sorption analysis revealed the presence of mesopores in the calcined samples, with different pore size distributions and specific surface areas. Specific surface area values ranging from 76 to 108 m^2/g were obtained, depending on the pore-expanding agents used.

TEM micrographs provided visual confirmation of the presence of pores in the calcined samples. Additionally, SEM revealed significant variability in particle shape, indicating that the incorporation of pore-expanding agents influences the material formation process.

In summary, the incorporation of different pore-expanding agents in the synthesis of porous materials based on ZrO_2 had a significant impact on their structural and morphological properties.

Keywords: sol-gel synthesis, Mesoporous materials, Zirconium oxide, Pluronic[®] F127, Pore expanders, Spray drying.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que en algún momento de mi vida me brindaron su apoyo y compañía. A cada uno de ustedes, les dedico mi más sincero agradecimiento:

A mis directoras, Vero y Tama, por haberme dado la oportunidad de aprender bajo su guía y por haber estado a mi lado durante estos meses, brindándome su ayuda y sobre todo, me acompañaron en momentos en los que las cosas no sucedían como se esperaba.

A todos los miembros de Qnano, un grupo excepcional con el que tuve el privilegio de trabajar. Su apoyo, amistad y conocimientos compartidos fueron fundamentales en mi desarrollo personal y profesional.

Al Instituto Sabato, UNSAM y a CNEA por brindarme la beca y la oportunidad de estudiar en un entorno de excelencia y por su respaldo constante en mi formación académica.

A la ANPCyT por el financiamiento.

A Gonzalo Zbihlei, por su disponibilidad y ayuda en las caracterizaciones TEM de último momento.

A Wytnhie y Ayelen por las medidas de sorción de nitrógeno.

A Jhonny Villaroel Rocha, Deicy Barrera y Karim Sapag por la planilla y la ayuda en los análisis de isothermas.

A Mamá, por su amor incondicional y por estar siempre presente en cada paso de mi vida, brindándome su apoyo y haber quemado miles de velas que posiblemente lograron la aprobación de muchos finales.

A mis hermanos y hermanas, Tomi, Fer, Maca y Eli, quienes siempre estuvieron a mi lado, brindándome su compañía, aliento y apoyo en esta travesía.

A mi “cuñao” Fede, por su ayuda de siempre.

A mis sobrinas, Titi, Mai, Marti y Fran, por el amor y alegría.

A Abe, quien despertó mi interés por la investigación y se convirtió en un pilar fundamental en mi camino. Agradezco su apoyo inquebrantable, sus valiosas enseñanzas y su disposición constante para ayudarme. Por las horas y horas de el ”porqué de las cosas”. Sin duda, una de las personas más inteligentes y buenas que conozco.

A Patricia y Elvio, quienes me adoptaron como su cuarto hijo y me brindaron su apoyo durante todo este tiempo. Siempre estaré agradecido por su calidez y generosidad.

A Sol, por su ayuda y compañía en momentos difíciles y por las birras post cursada.

A Diego y al Gomez, por su amistad. Que siempre estuvieron dispuestos a tenderme una mano.

A Sqqtto que siempre estuviste y me ayudaste.

A Emi, por su apoyo y acompañamiento.

A Fer por su amistad y quien ha sido un apoyo constante a lo largo de los años de carrera y especialmente en en este ultimo tiempo.

A Cata, por su compañía desde hace mil años, por estar presente en los buenos y malos momentos, y por el cariño sincero que me brinda cada día.

A mis compañeros de carrera, sin ellos tampoco podría haber llegado a esto.

A Santi (el jefe), por sus consejos, contribuyendo a mi crecimiento personal y profesional.

A Tama, por los momentos compartidos llenos de muchos chismes y risas.

A Alex, por la mejor entraña que he probado en muchos años.

Y a cada una de las personas y que me acompañaron y ayudaron en este viaje que si las nombro a todas no se terminaría nunca.

Capítulo 1

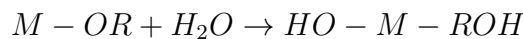
Introducción

1.1. Síntesis por hidrólisis y condensación (Sol-Gel)

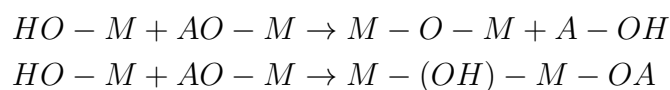
Los procesos sol-gel se basan en una ruta coloidal para la síntesis de materiales cerámicos, involucrando etapas intermedias como la formación de un sol y/o gel. Un sol se define como una suspensión estable de partículas coloidales en un líquido, mientras que un gel corresponde a una red sólida tridimensional continua con poros, que se expande a lo largo de un medio líquido.

Una de las ventajas más significativas de la síntesis sol-gel [1] es su capacidad para operar a bajas temperaturas en comparación con los métodos convencionales de síntesis cerámica. Esto abre la posibilidad de obtener materiales híbridos orgánico-inorgánicos y permite un control más eficiente y sencillo de la cinética de las reacciones, así como de la nucleación y el crecimiento de las partículas. Estas condiciones suaves de síntesis ofrecen una versatilidad notable en la obtención de diversos productos, tales como polvos, fibras, monolitos y nanopartículas [2].

El proceso sol-gel implica la formación de óxidos mediante la interconexión de los centros metálicos M (que pueden ser metales como Ti o Zr, o semimetales como Si) a través de puentes oxo $M-O-M$ o hidroxilo $M-(OH)-M$ [2]. Este proceso se inicia con un precursor inorgánico MX_n (donde X puede ser un anión o un grupo alcóxido $-OR$), que hidroliza al entrar en contacto con agua. Esta etapa es análoga a la iniciación en una reacción de polimerización orgánica:



Posteriormente, las especies hidrolizadas $M-OH$ participan en una etapa de condensación, donde dos centros M se unen para generar la red de óxido. Esta etapa es similar a la etapa de propagación en una polimerización y puede ocurrir a través de reacciones de oxolación (condensación mediante puente oxo) o reacciones de olación (condensación mediante puente hidroxilo):



Aquí, A puede representar un hidrógeno (H) o un grupo alquilo (R). La velocidad

de las reacciones de hidrólisis y condensación depende del precursor inorgánico utilizado. Por ejemplo, los alcóxidos de silicio como el TEOS ($Si(OEt)_4$) presentan una hidrólisis lenta y requieren catalizadores ácidos o básicos, mientras que los precursores de metales de transición requieren medios altamente ácidos ($pH < 1$ para M^{IV}) o la incorporación de complejantes para evitar la condensación descontrolada [2].

Es fundamental destacar que los procesos sol-gel permiten un control preciso sobre el esqueleto inorgánico, lo cual permite variar el tamaño, la forma y la reactividad superficial del material final mediante la manipulación de diferentes parámetros, como el precursor inorgánico, el solvente, el pH, los catalizadores y las concentraciones de las especies en solución[3]. Estas características son especialmente relevantes en la síntesis de materiales mesoporosos.

En resumen, la síntesis sol-gel es una vía coloidal utilizada para la síntesis de materiales cerámicos y ofrece ventajas notables en términos de control de la cinética de reacciones, formación de redes sólidas porosas y obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos. A través de las etapas de hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos, es posible obtener óxidos con estructuras definidas. Estos métodos son indispensables en la síntesis de materiales mesoporosos y brindan la flexibilidad necesaria para adaptarse a diversos requerimientos en la producción de materiales cerámicos [1, 2, 3].

1.2. Materiales mesoporosos

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los materiales porosos se pueden clasificar según el tamaño de sus poros. Se distinguen tres categorías: microporosos, mesoporosos y macroporosos. Los microporosos tienen un diámetro de poro menor a 2 nm, los mesoporosos tienen un diámetro de poro entre 2 nm y 50 nm, y los macroporosos tienen un diámetro de poro mayor a 50 nm. Los materiales mesoporosos son de particular interés debido a su gran área superficial y al tamaño de sus poros, que se encuentran en una escala entre lo molecular y lo micrométrico. A principios de los años 90, un grupo de investigadores de la Mobil Oil Corporation, liderado por Kresge, Beck y colaboradores, reportó la síntesis de los primeros materiales mesoporosos ordenados de sílice [4]. Estos materiales representaron sistemas altamente controlados y se convirtieron en modelos para la síntesis de materiales mesoporosos. Aunque ya existía una patente para la síntesis de sílice mesoporosa desde 1970 [5], fue el trabajo de este grupo el que desencadenó un crecimiento extraordinario en la investigación y caracterización de óxidos mesoporosos. A partir de la síntesis de sílice mesoporosa, se exploraron otras posibilidades utilizando diferentes surfactantes (que son los responsables de la forma, tamaño y orden de los poros como se detallara a continuación), como los aniónicos [6] y los no iónicos [7, 8]. Asimismo, se ampliaron los precursores inorgánicos, lo que permitió la síntesis de óxidos mesoporosos de metales de transición y óxidos mixtos, e incluso óxidos híbridos orgánico-inorgánicos.

La síntesis de materiales mesoporosos no se limitó solo a la obtención de polvos, sino que también se desarrollaron métodos para obtener fibras [9], monolitos[10], partículas esféricas [9] y films [11]. Estos avances en la síntesis y procesamiento de óxidos mesoporosos proporcionaron herramientas que permiten controlar la estructura y composición del material obtenido, según las necesidades específicas de cada aplicación.

Estos materiales porosos, con su alta relación superficie/volumen, son de gran interés en campos como catálisis, celdas de combustible, baterías y procesos de separación por adsorción, entre otros [12]. La química sol-gel, junto con diferentes estrategias de control de las propiedades texturales, ha abierto nuevas oportunidades para la obtención de estos materiales.

1.3. Síntesis de materiales mesoporosos

Los óxidos mesoporosos se generan mediante la formación de óxido en presencia de un agente moldeante o agente porógeno. Este agente formador de poro puede ser duro (ej. nanopartículas de latex o polimetilmetacrilato) o blando (ej. surfactantes) que es el que fue utilizado en este trabajo y el que será descrito posteriormente.

En estos procesos de síntesis se combinan dos técnicas: las reacciones sol-gel y el autoensamblado de surfactantes. La primera técnica consiste en controlar la hidrólisis y condensación del precursor inorgánico para obtener el óxido, mientras que la segunda técnica forma el molde del arreglo poroso a través de la formación de micelas.

Los surfactantes son compuestos anfífilos, es decir, que en su estructura molecular poseen dominios hidrofílicos e hidrofóbicos [3]. Cuando se encuentran en una concentración baja, las moléculas se mantienen disueltas sin interactuar entre ellas, y al aumentar su concentración, las moléculas interactúan entre sí a fin de disminuir la energía del sistema. En un solvente polar, los dominios hidrofóbicos de varias moléculas se repliegan entre sí dejando expuestos los dominios hidrofílicos. Esta conformación de las moléculas se denomina micela y se forma al alcanzar la concentración micelar crítica (cmc). A medida que la concentración de surfactante incrementa, las micelas pueden interactuar entre ellas dando lugar a uno o más arreglos regulares, que se denominan cristales líquidos liotrópicos. Existe una variedad de agentes moldeantes de poros, entre los que los más utilizados son las sales de alquilamonio cuaternarias, surfactantes aniónicos, alquilfenóxido-poli(óxido de etileno), ésteres de sorbitano, alquil-poli(óxido de etileno) (Brij[®]) y copolímeros tribloque (Pluronic[®])[13]. En el desarrollo de este trabajo se empleó Pluronic[®] F127.

En las síntesis de materiales utilizando surfactantes como formadores de poros, la interacción entre estos y los precursores inorgánicos es crucial en la formación del material final. Una fracción importante de la energía de estabilización de los materiales mesoporosos se debe a la interacción favorable entre la parte orgánica y la inorgánica en una interfaz híbrida [14].

La síntesis de óxidos metálicos mesoporosos implica una serie de pasos que requieren un control preciso de las reacciones de hidrólisis y condensación para cada metal. Como resultado, la escalabilidad industrial de estos procesos suele ser costosa y complicada, lo que limita su aplicación en la industria. Sin embargo, en los últimos años se ha puesto un considerable esfuerzo en la síntesis de nanomateriales templados utilizando métodos de química verde, que permiten obtener estos materiales de manera respetuosa con el medio ambiente y adecuada para su aplicación a nivel industrial.

1.4. Método de aerosol de secado por pulverización (spray-drying)

El secado por pulverización se ha establecido como un método económico y potencialmente respetuoso con el medio ambiente para la producción en grandes cantidades [15]. Sin embargo, este proceso presenta dos limitaciones importantes: en primer lugar, las soluciones de precursores suelen contener altos niveles de componentes orgánicos volátiles, los cuales pueden ser inflamables. En segundo lugar, se emplean con frecuencia ácidos inorgánicos fuertes, como HCl , como agentes de control de condensación, lo que puede ocasionar corrosión en los equipos de síntesis y representar riesgos ambientales.

Para superar estas limitaciones y desarrollar un método industrialmente más efectivo, es necesario usar solventes no tóxicos y encontrar formas de controlar la condensación inorgánica.

Una alternativa para controlar la condensación es el uso de agentes complejantes y ácidos orgánicos. Una opción es adicionar acetilacetona (ACAC) en la síntesis Sol-Gel para reducir la reactividad de los alcoóxidos metálicos [16]. Se emplea en soluciones etanólicas para formar complejos con cationes, como el iso-propóxido de titanio, que posteriormente se precipitan utilizando una solución etanol-acuososa de HCl [17]. Este enfoque también resulta adecuado para la síntesis de óxidos puros o mixtos, como el dióxido de titanio, la circonia, la ceria y las soluciones sólidas de CeO_2-ZrO_2 [18]. Los ácidos orgánicos también pueden desempeñar un papel importante en el control de la condensación [19]. Por ejemplo, Deschanvres y colaboradores desarrollaron aerosoles de TiO_2 a partir de soluciones de *n*-butoxido de titanio en presencia de ácido acético y agua [20].

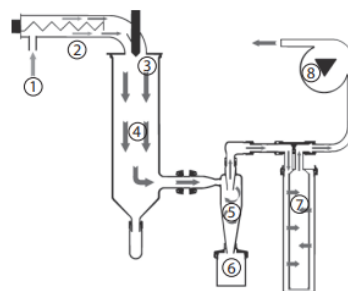
La síntesis por aerosol ofrece diversas ventajas significativas en la producción de materiales mesoporosos. En primer lugar, permite la producción continua de partículas con alta área superficial, lo cual resulta especialmente beneficioso para la fabricación a gran escala de dichos materiales [9, 21, 22]. Además, la síntesis por aerosol brinda la posibilidad de obtener materiales con porosidad y estructura altamente controlada [23].

En términos de sostenibilidad y seguridad, el proceso de síntesis por aerosol ofrece beneficios adicionales. Por un lado, se pueden utilizar soluciones acuosas y agentes de condensación orgánicos en lugar de solventes volátiles y ácidos inorgánicos corrosivos, lo que reduce los riesgos ambientales y la corrosión de los equipos de síntesis. Por otro lado, el proceso de aerosol, en estas condiciones elimina la necesidad de una atmósfera inerte y reduce el riesgo de ignición del disolvente [24].

En la figura 1.1a se muestra el equipo utilizado en este trabajo (Buchi modelo B-290) y el esquema de funcionamiento. El equipo B-290 funciona con un flujo co-corriente del gas de secado y el caudal de producto. Esto significa que el producto pulverizado y el gas caliente tienen la misma dirección de flujo descendiente.



(a) Equipo utilizado en este trabajo, Secador por atomización Buchi B-290



- ① Entrada de aire (opcional con filtro de entrada incluido)
- ② Calefacción eléctrica
- ③ Entrada concéntrica de gas caliente alrededor de la tobera de pulverización
- ④ Cilindro de pulverización
- ⑤ Ciclón para separar partículas del caudal de gas
- ⑥ Vaso de recolección de producto
- ⑦ Filtro de salida
- ⑧ Aspirador al gas de bomba a través del sistema

(b) Esquema del equipo obtenido del manual

Figura 1.1: Aerosol de secado por pulverización

La descripción general de la síntesis por este método es la siguiente:

- Preparación de la solución: En primer lugar, se prepara una solución (o suspensión) que contiene los materiales necesarios para la síntesis del producto deseado. La solución se disuelve (o se dispersa) en un disolvente adecuado para facilitar la atomización y el secado posterior.
- Alimentación de la solución: La solución preparada se introduce en el equipo a través de una bomba peristáltica. El flujo de la solución se controla para mantener una velocidad constante y se ajusta de acuerdo con los requisitos específicos de la síntesis.
- Atomización: Dentro del equipo, la solución se atomiza en pequeñas gotas utilizando una boquilla de pulverización. Esta boquilla puede ser de tipo de dos fluidos, lo que significa que ingresa el flujo de la solución con los precursores y un flujo de gas para atomizar las gotas (en este trabajo se utiliza aire comprimido). La boquilla dispersa las gotas en el aire comprimido dentro del recinto de secado.
- Secado: Una vez atomizadas, las gotas entran en contacto con un flujo de aire caliente dentro del equipo. El aire caliente desempeña un papel crucial en el proceso de secado, ya que promueve la evaporación del solvente presente en las gotas. A medida que el solvente se evapora, las partículas sólidas comienzan a formarse.
- Recolección de las partículas secas: Las partículas sólidas obtenidas se recogen en un sistema de recolección, como un ciclón o un filtro, para separarlas del flujo de aire. Este sistema de recolección permite obtener partículas secas y finas. Las partículas recolectadas pueden ser utilizadas directamente en aplicaciones específicas o sometidas a pasos adicionales de procesamiento, como la calcinación o el tratamiento térmico, dependiendo de los objetivos de la síntesis.

1.5. Potencial uso de materiales mesoporosos para extracción, almacenamiento y/o transmutación de residuos nucleares

En los últimos años, las tierras raras (TR) han cobrado suma relevancia. La demanda de estos elementos ha aumentado significativamente en diversos ámbitos, como la fabricación de imanes permanentes, fósforos en pantallas (phosphors) [25] (La, Gd, Tb, Eu, Yb), baterías recargables (La), catalizadores (Ce), vehículos híbridos (Dy, La, Nd) entre otras aplicaciones [26]. Por otro lado, una manera de comprender la química de los de los actínidos de manera indirecta, evitando la necesidad de trabajar en caliente, es estudiar los comportamientos de lantánidos, que tienen química similar a los actínidos, como es el caso, por ejemplo, del Europio y el Americio.

Tradicionalmente la recuperación de estos iones se ha basado en procesos de extracción líquido-líquido. Sin embargo, estos procesos presentan múltiples desventajas: gran cantidad tanto de solventes consumidos como de residuos producidos generando un alto impacto ambiental; la utilización de múltiples pasos de extracción y cinéticas lentas que implican largos tiempos de procesamiento. En este contexto, la extracción y preconcentración de estos elementos mediante procesos de adsorción sobre fases sólidas presentan ciertas ventajas: reducción de los tiempos de procesamiento [27], mayores constantes de partición sólido líquido y la posibilidad de reutilización de los materiales, lo que se traduce en reducción de costos y del impacto ambiental. Las matrices sólidas permiten una doble acción: inmovilizar y eventualmente, mediante tratamientos apropiados, desorber estos iones. Una ventaja adicional, y muy interesante, es que los materiales adsorbentes podrían ser utilizados como contenedores para el almacenamiento o como matriz de transmutación de los actínidos minoritarios [28] si pensamos en residuos de la actividad nuclear.

En este sentido, los materiales mesoporosos son una opción interesante ya que presentan propiedades sumamente atractivas: elevadas áreas superficiales que permiten aumentar la eficiencia de contacto con la fase líquida, mayor capacidad de adsorción y menores tiempos de extracción, y la posibilidad de funcionalizar su superficie aumentando la selectividad del proceso de extracción. Recientemente, los materiales mesoporosos basados en sílice, como MCM-41 y SBA-15, fueron propuestos como soportes sólidos debido a su gran área superficial y la posibilidad de funcionalizar su superficie con agentes complejantes de actínidos y lantánidos [29]. Sin embargo, su baja estabilidad en condiciones fuertemente ácidas o básicas [30, 31] limita su uso para procesos de extracción y separación de actínidos y lantánidos que tiene lugar en esas condiciones [32]. Aquí es donde los materiales basados en circonia (ZrO_2) resaltan como una matriz prometedora en cuanto a su elevada resistencia a procesos de disolución por efectos térmicos y químicos con un amplio rango de estabilidad en el intervalo de pH 1-13.

1.6. Objetivos

El objetivo general de este trabajo fue el desarrollo de matrices mesoporosas de circonia (ZrO_2) coloidales por métodos de aerosol. Esta técnica de síntesis, que es amigable con el medio ambiente por no utilizar solventes orgánicos, permite generar partículas submicrométricas. Estos materiales se destacan por sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, sensores y catalizadores, teniendo una mejor estabilidad química que sus análogos mesoporosos como son TiO_2 y SiO_2 .

Como objetivo particular planteamos: optimizar las síntesis de estos materiales incorporando agentes expansores de poro en función de obtener poros altamente organizados con un estricto control de tamaño, forma e interconexión. De manera de obtener materiales con mayores áreas superficiales y tamaños de poro a los que actualmente podemos obtener con los métodos de síntesis utilizados dentro del grupo de trabajo.

Bibliografía

- [1] Alain C Pierre. *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature, 2020.
- [2] C Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [3] Drew Myers et al. *Surfaces, interfaces, and colloids*, volume 415. Wiley New York, 1999.
- [4] J Scott Beck, Jo C Vartuli, W Jelal Roth, M Eo Leonowicz, CT Kresge, KD Schmitt, CTW Chu, D Hm Olson, EW Sheppard, SB McCullen, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [5] Chiola, v., ritsko, j. e. and vanderpool, c. d. us patent 3 556 725. (1971).
- [6] Qisheng Huo, David I Margolese, Ulrike Ciesla, Pingyun Feng, Thurman E Gier, Peter Sieger, Rosa Leon, Pierre M Petroff, Ferdi Schüth, and Galen D Stucky. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368(6469):317–321, 1994.
- [7] Peter T Tanev and Thomas J Pinnavaia. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *science*, 267(5199):865–867, 1995.
- [8] Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H Fredrickson, Bradley F Chmelka, and Galen D Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350):548–552, 1998.
- [9] Paul J Bruinsma, Anthony Y Kim, Jun Liu, and Suresh Baskaran. Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: spun fibers and spray-dried hollow spheres. *Chemistry of Materials*, 9(11):2507–2512, 1997.
- [10] Mark T Anderson, James E Martin, Judy G Odinek, Paula P Newcomer, and Jess P Wilcoxon. Monolithic periodic mesoporous silica gels. *Microporous materials*, 10(1-3):13–24, 1997.
- [11] Yunfeng Lu, Rahul Ganguli, Celeste A Drewien, Mark T Anderson, C Jeffrey Brinker, Weiliang Gong, Yongxing Guo, Hermes Soyez, Bruce Dunn, Michael H Huang, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature*, 389(6649):364–368, 1997.

- [12] Ming-Hui Sun, Shao-Zhuan Huang, Li-Hua Chen, Yu Li, Xiao-Yu Yang, Zhong-Yong Yuan, and Bao-Lian Su. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chemical society reviews*, 45(12):3479–3563, 2016.
- [13] Ying Wan and Zhao. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical reviews*, 107(7):2821–2860, 2007.
- [14] Galo J de AA Soler-Illia, Clément Sanchez, Bénédicte Lebeau, and Joël Patarin. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical reviews*, 102(11):4093–4138, 2002.
- [15] Damien P Debecker, Solène Le Bras, Cédric Boissière, Alexandra Chaumonnot, and Clément Sanchez. Aerosol processing: a wind of innovation in the field of advanced heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 47(11):4112–4155, 2018.
- [16] Tianliang Lu, Youqiang Wang, Yingli Wang, Lipeng Zhou, Xiaomei Yang, and Yunlai Su. Synthesis of mesoporous anatase tio₂ sphere with high surface area and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(3):300–304, 2017.
- [17] Felora Heshmatpour and Reza Babadi Aghakhanpour. Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route. *Advanced Powder Technology*, 23(1):80–87, 2012.
- [18] Preetam Singh and MS Hegde. Controlled synthesis of nanocrystalline ceo₂ and ce_{1-x}m_xo_{2-δ} (m= zr, y, ti, pr and fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(12):3248–3256, 2008.
- [19] Hailong Xiong, Tunan Gao, Kaiqian Li, Yali Liu, Yali Ma, Jingwei Liu, Zhen-An Qiao, Shuyan Song, and Sheng Dai. A polymer-oriented self-assembly strategy toward mesoporous metal oxides with ultrahigh surface areas. *Advanced Science*, 6(6):1801543, 2019.
- [20] PP Ahonen, Unto Tapper, EI Kauppinen, J-C Joubert, and J-L Deschanvres. Aerosol synthesis of ti-o powders via in-droplet hydrolysis of titanium alkoxide. *Materials Science and Engineering: A*, 315(1-2):113–121, 2001.
- [21] Yunfeng Lu, Hongyou Fan, Aaron Stump, Timothy L Ward, Thomas Rieker, and C Jeffrey Brinker. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, 398(6724):223–226, 1999.
- [22] Long Kuai, Jing Geng, Changyu Chen, Erjie Kan, Yadong Liu, Qing Wang, and Baoyou Geng. A reliable aerosol-spray-assisted approach to produce and optimize amorphous metal oxide catalysts for electrochemical water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(29):7547–7551, 2014.
- [23] Jing Wei, Zhenkun Sun, Wei Luo, Yuhui Li, Ahmed A Elzatahry, Abdullah M Al-Enizi, Yonghui Deng, and Dongyuan Zhao. New insight into the synthesis of large-pore ordered mesoporous materials. *Journal of the American Chemical Society*, 139(5):1706–1713, 2017.

- [24] Qiyun Tang, Paula C Angelomé, Galo JAA Soler-Illia, and Marcus Müller. Formation of ordered mesostructured tio 2 thin films: a soft coarse-grained simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(41):28249–28262, 2017.
- [25] Ling Li, Wenge Jiang, Haihua Pan, Xurong Xu, Yinxuan Tang, Jiangzhou Ming, Zhude Xu, and Ruikang Tang. Improved luminescence of lanthanide (iii)-doped nanophosphors by linear aggregation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(11):4111–4115, 2007.
- [26] Dosi Dosev, Mikaela Nichkova, and Ian M Kennedy. Inorganic lanthanide nanophosphors in biotechnology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3):1052–1067, 2008.
- [27] Véronique Hubscher-Bruder, Jaouad Haddaoui, Saliha Bouhroum, and Françoise Arnaud-Neu. Recognition of some lanthanides, actinides, and transition-and heavy-metal cations by n-donor ligands: thermodynamic and kinetic aspects. *Inorganic chemistry*, 49(4):1363–1371, 2010.
- [28] Ian W. Donald, Brian L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of Materials Science*, 32:5851–5887, 1997.
- [29] M Verónica Lombardo, Martín Mirenda, Andrea V Bordoni, Alejandro Wolosiuk, and Alberto E Regazzoni. Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence. *Journal of colloid and interface science*, 507:139–144, 2017.
- [30] Mathieu Etienne and Alain Walcarius. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*, 59(6):1173–1188, 2003.
- [31] Anh Le-Tuan Pham, David L Sedlak, and Fiona M Doyle. Dissolution of mesoporous silica supports in aqueous solutions: Implications for mesoporous silica-based water treatment processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126:258–264, 2012.
- [32] OB Mokhodoeva, GV Myasoedova, and EA Zakharchenko. Solid-phase extractants for radionuclide preconcentration and separation. new possibilities. *Radiochemistry*, 53:35–43, 2011.

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1. Materiales utilizados

En el desarrollo de este trabajo se empleó n-propóxido de circonio como precursor metálico. Para controlar la porosidad y la estructura del material, se utilizó el Pluronic[®] F-127 como agente porógeno. Este polímero surfactante actúa como una plantilla durante la síntesis, facilitando la formación de una red porosa y contribuyendo a la generación de propiedades específicas en el material final.

Con el fin de regular y controlar las reacciones de hidrólisis y condensación, se empleó ácido acético glacial y acetilacetona (ACAC) como agentes complejantes y moderadores. Estos compuestos desempeñan un papel crucial en el ajuste de estas reacciones químicas durante la síntesis sol-gel, permitiendo una reacción controlada y la obtención de la estructura deseada.

Por otro lado, el agua desempeñó un papel esencial como reactivo y medio de reacción en todo el proceso sol-gel. Actuó como solvente para los precursores, facilitando las reacciones de hidrólisis y condensación, y permitiendo la formación de la red tridimensional del material.

Además de los materiales mencionados anteriormente, también se utilizaron como potenciales agentes expansores de poro: polipropilenglicol, *iso*-propanol, β -naftol y *n*-hexanol. Estos agentes se emplearon con el objetivo de que desempeñaran un papel complementario al agente porógeno, ya que, por su estructura molecular, se pensó que era posible promover el hinchamiento de las micelas de Pluronic[®] F127 por interacción con la parte hidrofóbica o hidrofílica de éste. Los materiales utilizados se muestran en la tabla 2.1

Material	Procedencia	Pureza
Ácido acético glacial	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Acetilacetona (ACAC)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Agua	Milli-Q	18 MOhm
<i>Iso</i> -propanol	Biopack	Para Análisis ACS $\geq 99,5\%$
Pluronic [®] F127 (~ 12600 g/mol)	Sigma-Aldrich	-
Polietilenglicol 2000 Da	Fluka	
β -naftol	Merck	
<i>n</i> -hexanol	Sigma-aldrich	99%
<i>n</i> -propóxido de circonio (IV)	Aldrich	70% en propanol

Tabla 2.1: Materiales utilizados

2.2. Síntesis de partida

La síntesis planteada inicialmente fue la reportada por Zelcer y colaboradores [1]. En este trabajo se prepara la solución precursora, que se introducirá en el equipo de aerosol, siguiendo un estricto protocolo de adición de los reactivos, a saber:

- Primero, se forma una solución 1:1 (en masa) de ACAC: ácido acético glacial. Luego, se agrega el *n*-propóxido de circonio y se agita vigorosamente durante 30 minutos a 400 rpm, lo que conduce a la complejación y estabilización del precursor metálico.
- A continuación, se añade agua gota a gota con agitación continua, seguida por la incorporación del agente porógeno Pluronic[®] F127. La agitación se mantiene hasta lograr la completa disolución de este último.
- En el siguiente paso, la solución precursora se introduce en el equipo de secado por pulverización.
- Para concluir la síntesis, las partículas se someten a un proceso de calcinación. Este paso tiene dos objetivos principales: promover la consolidación estructural del material, permitiendo la formación de una estructura sólida y cristalina, y eliminar completamente el Pluronic[®] F127, el cual se descompone durante la calcinación.

La síntesis reportada en el trabajo mencionado presenta las siguientes proporciones (ver tabla 2.2).

Reactivos	Cantidad(g)
ACAC	1,42
Ácido acético glacial	1,42
Agua	42,86
Pluronic [®] F127	0,2
Precursor Zr	0,56

Tabla 2.2: Cantidades utilizadas en el trabajo de Zelcer y colaboradores[1].

En el grupo de trabajo, por estudios anteriores[2], se concluyó que la relación en masa de Pluronic[®] F127/Zr no era adecuada para lograr una buena interconexión y distribución de poros, lo cual resultaba en una eliminación incompleta del agente porógeno durante la calcinación. Para resolver este problema, se probaron diferentes proporciones y se determinó que la relación F127/Zr en masa óptima era la siguiente: 0,60/0,56 [2].

En la tabla 2.3 se muestra las cantidades comúnmente utilizadas en el grupo de trabajo para cada síntesis.

Reactivos	Cantidad(g)
ACAC	8,5
Ácido acético glacial	8,5
Agua	257
Pluronic [®] F127	3,6
Precursor Zr	3,37

Tabla 2.3: Cantidades comunmente utilizadas para una síntesis de circonia en el grupo de trabajo

2.3. Dificultades de síntesis

Como se mencionó anteriormente, la cantidad de síntesis comúnmente utilizado en el grupo de trabajo fue el descrito en la tabla 2.3. Sin embargo, con el propósito de familiarizarse con el equipo y comprender los procesos involucrados, se decidió realizar la síntesis original, manteniendo las relaciones, pero utilizando menor cantidad, específicamente la mitad.

En los primeros intentos de síntesis se observó la precipitación prematura durante el agregado de agua. Después de agregar el ácido acético glacial y el ACAC en relación 1:1, se agitaba la solución durante 30 minutos y luego se añadía la cantidad necesaria de precursor de circonio (IV), la solución precursora de circonio (IV) se extraía del envase original utilizando una micropipeta. Luego, al agregar agua gota a gota, se producía la precipitación alrededor de los 20 mL aproximadamente.

Se planteó la hipótesis de que el agregado de agua era demasiado rápido, por lo que se intentó agregar los primeros mL de agua muy lentamente. Sin embargo, el resultado fue el mismo: precipitación prematura del sol. Luego se decidió cambiar el material de vidrio utilizado y se realizaron varias síntesis sin éxito.

Posteriormente, se consideró la posibilidad de que el precursor de circonio(IV), al ser muy reactivo, llegara a la solución de ACAC y ácido acético glacial ya hidrolizado. Se tuvo extrema precaución al extraer y agregar el reactivo, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Otra hipótesis que se tuvo en cuenta fue que la relación entre el precursor de circonio(IV) y los agentes complejantes no era la óptima, por lo que se agregó una mayor cantidad de estos agentes, pero el resultado fue nuevamente el mismo. También se probó dejar más de 30 minutos la etapa de complejación, pero sin resultados positivos.

2.4. Cambios en la metodología de síntesis

Como la síntesis no estaba siendo exitosa se decidió realizar cambios en la metodología.

La síntesis definitiva se realizó de la siguiente manera:

- Preparación del precursor: Se utilizó un precursor de circonio nuevo, en frasco cerrado, para garantizar su óptima calidad. Éste se fraccionó en dos viales con septum dentro de una caja de guantes (figura 2.2) bajo atmósfera de nitrógeno. Para evitar la hidrólisis del reactivo y su contacto con el aire húmedo, se implementó un procedimiento en el cual el precursor de circonio fue extraído del vial utilizando una jeringa a través del septum, mientras simultáneamente se inyectaba nitrógeno utilizando un globo. Esto permitió mantener un ambiente inerte y libre de humedad durante el proceso de extracción
- Volumen de síntesis: Se decidió realizar la síntesis en una cantidad mayor. Las mismas se muestran en la tabla 2.4.

Reactivos	Cantidad(g)
ACAC	7,08
Ácido acético glacial	7,08
Agua	257
Pluronic [®] F127	3
Precursor Zr	2,8

Tabla 2.4: Cantidades utilizadas en este trabajo para una síntesis

- Orden de agregado: Primero se preparó la solución ACAC/ácido acético glacial (1:1 en masa), luego se agregó el precursor de circonio desde la jeringa mencionada en el punto 1. Se dejó bajo agitación durante 30 minutos. Luego se adicionó la mitad del volumen de agua (tabla 2.4) utilizando una ampolla de decantación (figura 2.1)

regulando la velocidad de agregado. En la otra mitad del volumen de agua se disolvió el agente porógeno, y de corresponder, el agente expensor de poro, se sónico durante 10 minutos. Tanto con el Pluronic[®] F127 solo, como con la mezcla con el agente porógeno, se estudió el tamaño de micela formado, antes de agregar a la solución con los demás reactivos, por dispersión dinámica de luz (DLS). Esta solución se agregó utilizando también la ampolla de decantación.

Luego de obtener un sol estable se procedió a introducir la solución en el equipo de secado por pulverización. Los parámetros de síntesis por aerosol fueron 220 °C de temperatura de entrada y obteniendo 100-110 °C de temperatura de salida (la temperatura de salida no es posible fijarla, es una medida que realiza el equipo antes del ciclón (ver figura 1.1b), el flujo de aire fue de 1750 L/h y la solución se introdujo a 3,33 mL/min. El polvo seco se colecto mediante el ciclón del equipo en el colector de éste. Luego se procedió a la consolidación de la estructura y eliminación del surfactante mediante el uso de un horno tubular. La elección de un horno tubular se basó en la necesidad de crear un entorno rico en oxígeno que permitiera la combustión adecuada del surfactante y garantizara su completa eliminación orgánica. Para llevar a cabo este proceso, se utilizó una rampa de calentamiento programada a una velocidad de 1 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 440 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante un período de 480 minutos para asegurar una completa descomposición del surfactante y la consolidación de la estructura del material.



Figura 2.1: Montaje para preparación de la solución precursora

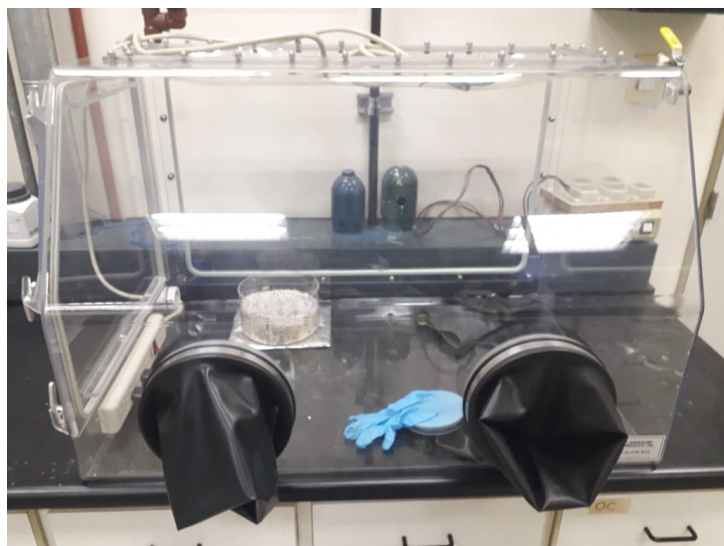


Figura 2.2: Caja de guantes donde se fraccionó en atmósfera inerte el precursor de circonio(IV)

2.5. Modulación del tamaño micelar del Pluronic[®] F127 con agentes expansores

En el presente estudio, se llevó a cabo una investigación para comprender la modulación del tamaño micelar del Pluronic[®]. El objetivo principal fue explorar la posible ampliación del tamaño micelar del Pluronic[®] F127 por el agregado de moléculas hidrofóbicas o hidrofílicas que interactúen con la región de similares características de este surfactante. Se exploraron varias relaciones en masa entre el Pluronic[®] F127 y diferentes potenciales agentes expansores de poro: polietilenglicol, *n*-hexanol, β -naftol e *iso*-propanol.

Para emular las condiciones de síntesis, se siguió la siguiente metodología: en un primer paso, se prepararon soluciones de Pluronic[®] F127 al doble de la concentración correspondiente a las condiciones de síntesis (ver tabla 2.4). En un segundo paso, se agregó a dicha solución el agente expansor de poro y se sonicó en baño ultrasónico durante 10 minutos para asegurar su correcta dispersión en la solución e incorporación en la región correspondiente de la micela. Se realizaron medidas de DLS para evaluar el tamaño de las micelas en estas condiciones.

Finalmente, se adicionó el mismo volumen de agua de forma tal que la concentración final de Pluronic[®] F127 corresponda a las condiciones de síntesis y se llevaron a cabo nuevas medidas de DLS. Esto permitió investigar cómo las proporciones relativas entre el Pluronic[®] F127 y el agente expansor de poro afectan la formación y el tamaño de las micelas resultantes. Es importante remarcar que durante el proceso de síntesis, en la cámara de secado del equipo de secado spray, se produce la evaporación del solvente y concentración de los agentes de la solución precursora antes mencionados; con lo cual el estudio de las micelas a alta concentración nos podría brindar información del sistema en ese punto intermedio de la síntesis.

En la tabla 2.5, se presentan detalladamente las relaciones en masa analizadas para el Pluronic[®] F127 y los diferentes agentes de expansión.

Denominación	$\frac{m_{isopropanol}}{m_{PluronicF127}}$	$\frac{m_{n-hexanol}}{m_{PluronicF127}}$	$\frac{m_{Polietilenglicol}}{m_{PluronicF127}}$
R0	0	0	0
R1	1	0,1	0,3
R2	1,5	0,2	0,5
R3	2	0,3	0,8
R4	2,5		1,2
R5	3		
R6	3,5		
R7	4		
R8	4,5		

Tabla 2.5: Relaciones en masa del agente porógeno y los potenciales agentes de expansión de poro

Debido a que el β -naftol tiene muy baja solubilidad en agua se decidió agregarlo en conjunto con el *iso*-propanol. Gracias a esta estrategia, se logró disolver una mayor cantidad de β -naftol en la solución, incrementando su concentración de manera efectiva. Las relaciones en masa se detallan en la tabla 2.6.

Denominación	$\frac{m_{isopropanol}}{m_{PluronicF127}}$	$\frac{m_{\beta-naftol}}{m_{isopropanol}}$
B0	0	0
B1	3,5	0,2
B2	3,5	0,4
B3	3,5	0,6

Tabla 2.6: Relaciones en masa del agente porógeno y los agentes de expansión para β -naftol

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La radiación infrarroja puede ser absorbida por el objeto en estudio, lo que resulta en un cambio en el momento dipolar debido a su vibración o rotación. Esto permite el uso de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras mediante la absorción de fotones en la región infrarroja.

En el rango de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , correspondiente a la región del infrarrojo medio, se realizaron mediciones utilizando la técnica de FT-IR. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro NICOLET Magna 560 (Gerencia Química-CAC-CNEA) en modo transmisión utilizando KBr para el armado de las pastillas.

2.6.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) se utiliza para obtener información sobre el tamaño y la distribución de partículas en suspensión o dispersión. En la DLS, se hace pasar un haz de luz a través de la muestra y se analiza el patrón de dispersión resultante.

El principio de funcionamiento se basa en el movimiento térmico de las partículas suspendidas, lo cual causa fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada. Estas fluctuaciones son analizadas para determinar el tamaño de las partículas presentes en la muestra.

Las medidas de DLS se llevaron a cabo utilizando un equipo específico, en este caso, NanoBrook 90Plus Zeta. Este equipo es parte del laboratorio de Gerencia Química-CAC-CNEA ubicado en el Centro Atómico Constituyentes

2.6.3. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido acoplados a espectroscopía

El análisis termogravimétrico (ATG) consiste en medir la variación de peso de una muestra mientras se somete a un aumento controlado de temperatura. Además, se puede medir simultáneamente el flujo de calor en la muestra. Estos datos proporcionan información sobre los cambios químicos y físicos que ocurren en la muestra durante el tratamiento térmico.

En este caso, el análisis se llevó a cabo utilizando un equipo SDT 600 de TA Instruments Inc., el cual estaba acoplado a un espectrómetro de masas (EM) Discovery, ubicado en la Gerencia Química del Centro Atómico Constituyentes-CNEA. Esta configuración permitió obtener, en una sola operación, información sobre el flujo de calor, cambios en el peso y el espectro de masas de los gases emitidos en función de la temperatura.

Las mediciones se realizaron en una atmósfera de aire, utilizando una rampa de temperatura de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta un máximo de 650 °C. Se registraron las relaciones masa/carga en el rango de 10 a 220 Da.

2.6.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de muestras sólidas utilizando un haz de electrones focalizado. El contraste en las imágenes de MEB se debe a las interacciones entre el haz de electrones y la muestra, que generan señales secundarias como electrones retrodispersados y electrones secundarios.

En la técnica de MEB, el haz de electrones recorre la superficie de la muestra en un patrón de barrido, y la señal generada por cada punto se recopila y se utiliza para construir la imagen final. Esto permite visualizar detalles topográficos y morfológicos a una escala micrométrica o submicrométrica.

Las medidas de MEB se realizaron utilizando un equipo Crossbeam 340 de la Facultad de Medicina de la Universidad de Buenos Aires.

2.6.5. Microscopia electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET) permite la obtención de imágenes por transmisión de electrones a través de la muestra. También se pueden obtener patrones de difracción de electrones. Las imágenes se producen por contraste debido a la difusión en zonas con diferentes densidades. La difracción se observa en muestras con estructura cristalina. Las medidas se realizaron con un equipo Phillips CM200 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes-CNEA con un voltaje de aceleración de 180 kV.

2.6.6. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada en el análisis de muestras para determinar su estructura cristalina. Esta técnica se basa en el fenómeno de difracción, que ocurre cuando los rayos X inciden sobre un cristal y se dispersan en diferentes direcciones debido a la interacción con los átomos o moléculas en la red cristalina.

Cuando los rayos X interactúan con un cristal, se produce una serie de interferencias constructivas y destructivas entre las ondas dispersadas por los átomos del cristal. Estas interferencias generan un patrón característico de puntos brillantes y oscuros conocido como un patrón de difracción. Este patrón de difracción contiene información sobre la disposición espacial de los átomos en la estructura cristalina.

La obtención de un patrón de difracción implica el uso de un equipo llamado difractómetro de rayos X, que consta de una fuente de rayos X, un cristal monocristalino o policristalino como muestra a analizar. La muestra se coloca en una posición específica y se realiza un barrido angular para recoger los datos de difracción en diferentes ángulos.

Se utilizó difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina en el caso del ZrO_2 midiendo en el rango de 2θ de 20° a 90° . Se usó un equipo PANalytical X'Pert PRO (40kV, 40mA) perteneciente a la Gerencia Química-CAC-CNEA, con una configuración $\theta - 2\theta$ BraggBrentano y radiación correspondiente a la transición $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$).

2.6.7. Sorción de nitrógeno

La técnica de sorción de gases inertes, como el N_2 , se utiliza para determinar diversas propiedades texturales, como el área específica, el volumen, el tamaño y la distribución de poros en materiales mesoporosos. Este método se basa en el fenómeno de adsorción y desorción de las moléculas de nitrógeno en la superficie de los óxidos mesoporosos.

Al analizar estos fenómenos de sorción, podemos dividir el proceso en etapas y obtener información detallada sobre la textura del material en cada una de ellas. En la primera etapa de adsorción, las moléculas de nitrógeno se adsorben en los microporos, que son los que presentan una mayor energía de adsorción. A medida que la adsorción continúa, las moléculas se depositan en la superficie hasta formar una monocapa, lo cual nos permite calcular el área superficial del material. Luego, se forman múltiples capas de adsorción, y las moléculas se concentran en los defectos y los mesoporos. Esta etapa culmina en la condensación capilar, que nos proporciona información sobre la distribución

de tamaños de poros en los sólidos mesoporosos utilizando el radio de Kelvin en el modelo BJH.

Para calcular estas magnitudes, se aplican modelos específicos. Para el cálculo del área superficial, se pueden utilizar métodos como el de Langmuir o el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). Por otro lado, la distribución y el tamaño medio de los poros pueden determinarse mediante el método BJH (Barret, Joyner y Halenda) y el método VBS [3]. Este método se basa en el hecho de que los poros de diferentes tamaños se llenan o vacían de nitrógeno a diferentes valores de presión relativa, dependiendo de la rama que se considere al aplicar el modelo.

La cantidad de gas adsorbido, n^a , por la masa, m^s , del sólido depende de la presión de equilibrio, p , la temperatura, T , y la naturaleza del sistema gas-sólido. Para un gas determinado adsorbido en un sólido específico a una temperatura constante, podemos escribir:

$$n^a/m^s = f(p)T \quad (2.1)$$

y si el gas está por debajo de su temperatura crítica, es posible escribir

$$n^a/m^s = f(p/p^0)T \quad (2.2)$$

donde p^0 es la presión de saturación del adsorbente a la temperatura T .

Las ecuaciones 2.1 y 2.2 representan la isoterma de adsorción, que es la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido y la presión de equilibrio (o presión relativa), a una temperatura conocida. La isoterma de adsorción experimental generalmente se presenta en forma gráfica.

Las isotermas de adsorción-desorción experimental registradas en la literatura para muchos sistemas gas-sólido diferentes presentan diversas formas características. Estas formas son importantes ya que proporcionan información preliminar útil sobre la estructura de poros del adsorbente, incluso antes de realizar cálculos precisos. La mayoría de las isotermas se pueden dividir en nueve grupos en una clasificación extendida de la IUPAC (ver Figura 2.3). A veces se encuentran otras formas, y generalmente se pueden explicar como una combinación de dos (o más) de las nueve formas propuestas, y se dice que esa isoterma es compuesta. Los cinco tipos I, II, III, IV y V son similares a los propuestos originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller (1940), que generalmente se conoce como la clasificación de Brunauer (BDDT) o Brunauer (1945).

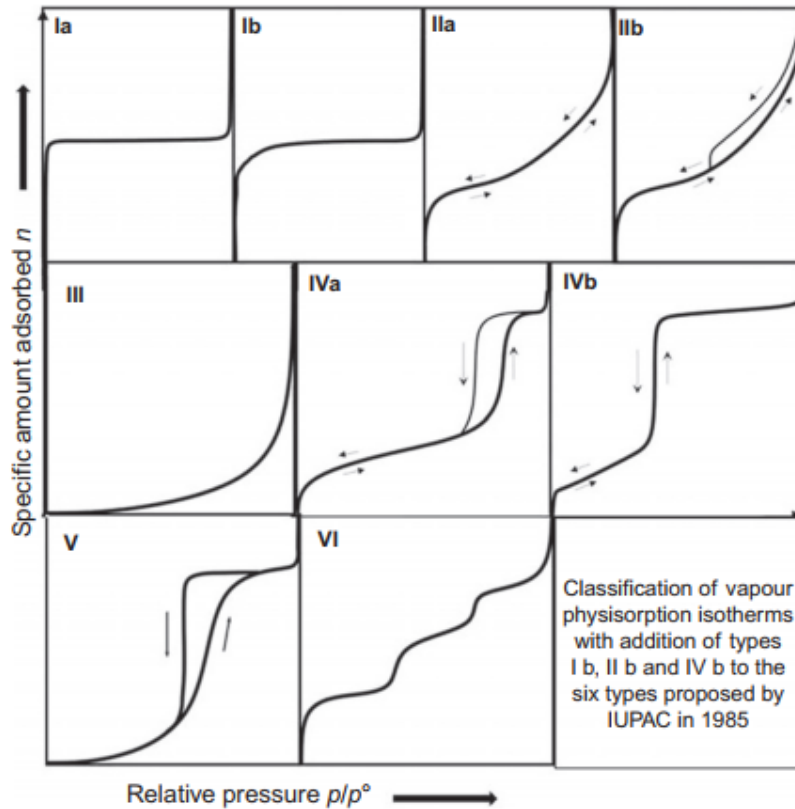


Figura 2.3: Clasificación de isothermas de adsorción [?]

- **Tipo I(a) y I(b):** Estas isoterma son reversibles y cóncavas con respecto al eje de presión relativa (p/p°). Se caracterizan por elevarse abruptamente a bajas presiones relativas y luego alcanzar una meseta, donde la cantidad adsorbida por unidad de masa sólida (n^a/m^s) se acerca a un valor límite a medida que (p/p°) tiende a 1. Se obtienen con adsorbentes microporosos. La forma I(a) corresponde al llenado de microporos estrechos, mientras que I(b) indica la presencia de microporos más anchos. La capacidad de adsorción límite depende del volumen de microporos disponible.
- **Tipo II:** Esta isoterma es cóncava al eje de presión relativa (p/p°), luego se vuelve casi lineal y finalmente convexa. Se obtiene con adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma II indica una adsorción multimolecular sin restricciones a altas presiones relativas. El inicio de la sección media casi lineal, conocido como el punto B, representa la finalización de la formación de una capa monomolecular (monocapa) y el comienzo de la formación de una capa multimolecular (multicapa).
- **Tipo III:** Esta isoterma es convexa al eje de presión relativa (p/p°) en todo su rango. Indica interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato en adsorbentes no porosos o macroporosos. No hay un punto B distintivo en esta isoterma. Las isothermas de Tipo III no son comunes.
- **Tipo IV(a) y IV(b):** Estas isothermas son similares a las de tipo II en su región inicial, pero se estabilizan a altas presiones relativas con un plateau característico, aunque este puede ser corto y reducirse a un punto de inflexión. Se obtienen con adsorbentes mesoporosos y poros interconectados. Las isothermas de Tipo IV(a) son más comunes y presentan bucles de histéresis: la rama inferior (adsorción) se obtiene

mediante la adición progresiva de gas, mientras que la rama superior (desorción) se obtiene mediante la extracción progresiva de gas. Estos bucles de histéresis están asociados con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Las isothermas de Tipo IV(b) son completamente reversibles y se observan en algunas estructuras mesoporosas ordenadas.

- **Tipo V:** Esta isoterma es inicialmente convexa al eje de presión relativa (p/p^o) y luego se estabiliza a altas presiones relativas. Al igual que la isoterma de Tipo III, indica interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato, pero en este caso ocurre en un adsorbente microporoso o mesoporoso. Las isothermas de Tipo V suelen presentar bucles de histéresis asociados con el llenado y vaciado de los poros. Este tipo de isoterma es relativamente raro.
- **Tipo VI:** Esta isoterma, también conocida como isoterma escalonada, es relativamente rara y se asocia con la adsorción capa por capa en una superficie altamente uniforme, como el carbono grafitizado. La nitidez de los escalones depende del sistema y la temperatura.

Bibliografía

- [1] Andrés Zelcer, Esteban A Franceschini, M Verónica Lombardo, Anabel E Lanterna, and Galo JAA Soler-Illia. A general method to produce mesoporous oxide spherical particles through an aerosol method from aqueous solutions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94:195–204, 2020.
- [2] Tamara Antonella Altieri, Alejandro Wolosiuk, and M. Verónica. Lombardo. Obtención de matrices adsorbentes de diseño de circonia. *XXIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*.
- [3] Jhonny Villarroel Rocha, Deicy Barrera, and Karim Sapag. Distribución de tamaño de poros de materiales mesoporos ordenados de sílice con poros de geometría cilíndrica utilizando el método macroscópico vbs. 2014.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Modulación del tamaño micelar del Pluronic[®] F127 con agentes expansores

En el ámbito de los óxidos mesoporosos, existen diversas variables que pueden ser modificadas, tales como el precursor inorgánico utilizado, la temperatura durante los procesos de síntesis y envejecimiento, el agente porógeno empleado y el método de eliminación de éste. Estas variables ejercen una influencia significativa en la estructura final y en el sistema poroso del óxido resultante. Comprender la relación entre estas variables y las características del material final resulta sumamente interesante, ya que nos permite lograr una síntesis reproducible y obtener un material con las mejores propiedades para su uso específico. Es fundamental investigar y comprender en profundidad estas relaciones para maximizar el potencial de los óxidos mesoporosos y garantizar su utilidad en diversas aplicaciones.

En este trabajo, como se mencionó anteriormente, se probaron diversas moléculas como posibles expansores de las micelas de Pluronic[®] F127, y por ende, del tamaño de poro del material final, su interconexión, superficie específica y morfología. Para entender como se espera que interactúen los expansores de poro es importante resaltar que el Pluronic[®] F127 es un copolímero tribloque formado por una cadena central hidrofóbica de PPG (polipropilengliol) y dos cadenas laterales hidrofílicas de PEG (polietilenglicol), tanto la estructura química como conformación que adquiere la micela en agua de este polímero se puede ver en la figura 3.1. Las estructuras moleculares de los expansores se pueden ver también en la figura 3.1.

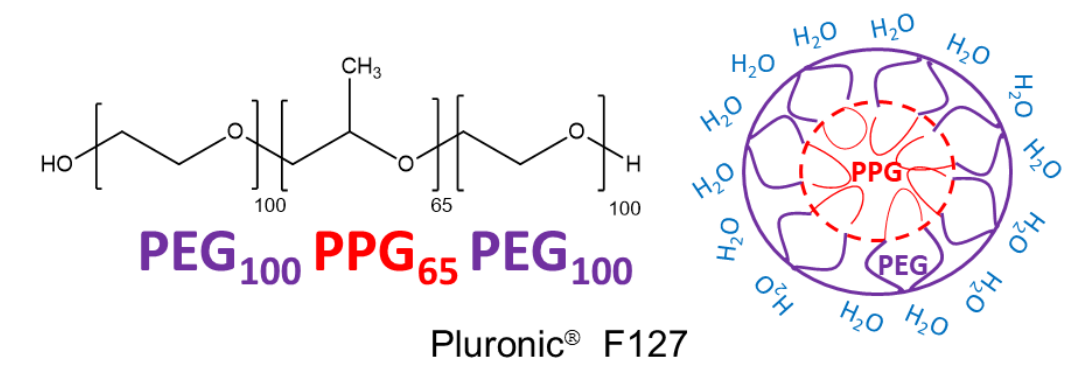


Figura 3.1: Arriba, estructura del copolímero tribloque Pluronic® F127 y esquema de una micela de este copolímero en un solvente polar. Abajo, estructura molecular de los expansores utilizados en este trabajo

3.1.1. Polietilenglicol

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de las micelas en función de las relaciones en masa analizadas para el PEG.

Los datos del analisis por DLS se muestran en la Tabla 3.1.

Relación en masa	Tamaño micelar promedio (nm)			
	Concentración de síntesis		Doble concentración	
	Promedio	Desviación estandar	Promedio	Desviación estandar
R0=0	6	2	16	6
R1=0,3	7	1	12	2
R2=0,5	7	1	13	2
R3=0,8	37	18	9	3
R4=1,2	87	56	13	4

Tabla 3.1: Tamaño micelar promedio obtenidos por DLS de las soluciones de Pluronic® F127 con diferentes relaciones en masa de PEG.

Los resultados obtenidos para el PEG revelan un incremento en el tamaño micelar promedio a medida que aumenta la relación en masa, tanto en la concentración de síntesis

como en la doble concentración. Estos hallazgos indican que la inclusión de PEG en la solución de Pluronic[®] F127 provoca un efecto de expansión en la formación de las micelas, lo cual conlleva a un aumento en su tamaño. Este incremento podría ser atribuido a la interacción entre la naturaleza hidrofílica del PEG y la porción hidrofílica de la micela de Pluronic[®] F127 (ver figura 3.1), generando así una micela mixta compuesta por Pluronic[®] F127 y PEG. Es importante destacar que se observa una alta dispersión en los valores de tamaño micelar en las relaciones más altas. Esta dispersión posiblemente se deba a la presencia de agregados o a la polidispersidad en la solución.

3.1.2. *iso*-propanol

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis por DLS del tamaño de las micelas en función de las relaciones en masa analizadas para el *iso*-propanol. Los datos se muestran en la Tabla 3.2.

Relación en masa	Tamaño micelar promedio (nm)			
	Concentración de síntesis		Doble concentración	
	Promedio	Desviación estandar	Promedio	Desviación estandar
R0=0	14	1	22	1
R1=1	29	4	28	1
R2=1,5	37	16	26	1
R3=2	22	1	28	1
R4=2,5	24	1	29	1
R5=3	23	1	29	1
R6=3,5	29	1	32	2
R7=4	32	2	36	2
R8=4,5	31	1	36	4

Tabla 3.2: Tamaño micelar promedio obtenido por DLS de las soluciones de Pluronic[®] F127 con diferentes relaciones en masa de *iso*-propanol.

En el caso del *iso*-propanol, también se observa un incremento en el tamaño micelar promedio a medida que aumenta la relación en masa, tanto en la concentración de síntesis como en la doble concentración. Estos resultados sugieren que el *iso*-propanol tiene un efecto de expansión en la formación de las micelas de Pluronic[®] F127. Este efecto puede atribuirse a una doble interacción. Por un lado, debido a cierto carácter polar que presenta este alcohol, puede pensarse en una interacción con las cadenas hidrofílicas. Pero, por otro lado, debido a su semejanza con el PPG, puede suponerse que esta molécula ingresa al núcleo hidrofóbico de la micela. En consecuencia, se produce un aumento general en el tamaño de la micelar.

En base a estos resultados se seleccionaron dos relaciones *iso*-propanol/Pluronic[®] F127 para sintetizar: una con una baja relación (R2=1,5) y otra con una alta relación (R6= 3,5), se eligió de esa manera con el fin de observar los extremos de análisis de las relaciones probadas.

3.1.3. *n*-hexanol

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de las micelas en función de las relaciones en masa analizadas para el *n*-hexanol. Los datos del análisis por DLS se muestran en la Tabla 3.3.

Relación en masa	Tamaño micelar promedio (nm)			
	Concentración de síntesis		Doble concentración	
	Promedio	Desviación estandar	Promedio	Desviación estandar
R0=0	16	5	21	1
R1=0,1	22	1	21	1
R2=0,2	23	1	21	1
R3=0,3	23	1	20	1

Tabla 3.3: Tamaño micelar promedio obtenidos por DLS de las soluciones de Pluronic[®] F127 con diferentes relaciones en masa de *n*-hexanol.

En el caso del *n*-hexanol, se observa que no genera un efecto significativo en la modulación del tamaño micelar del Pluronic[®] F127 en las relaciones en masa analizadas. Es importante destacar que el *n*-hexanol presenta una muy baja solubilidad en agua, lo que implicó su utilización en cantidades considerablemente menores (un orden de magnitud inferior a las utilizadas para el *iso*-propanol). Esta baja cantidad empleada podría ser la razón por la cual los tamaños micelares promedio resultan similares para todas las relaciones en masa evaluadas, tanto en la concentración de síntesis como en la doble concentración. No se observa un efecto notable de aumento en el tamaño micelar, al examinar detenidamente los valores de tamaño micelar correspondientes a las diferentes cantidades analizadas, se aprecia que se encuentran muy próximos en la dispersión de la solución sin *n*-hexanol. Esto puede indicar que la poca cantidad utilizada no llega a ser influyente en el tamaño micelar del Pluronic[®] F127. En base a los resultados se eligió sintetizar una única relación (R2=0,2), ya que no se observaron variaciones significativas en el tamaño de las micelas con las diferentes cantidades analizadas.

3.1.4. β -naftol

Los resultados obtenidos del análisis por DLS para el tamaño de las micelas del Pluronic[®] F127 con diferentes relaciones en masa de β -naftol se presentan en la Tabla 3.4. Es importante destacar que la muestra con una relación en masa de B3 no pudo ser medida ya que no se disolvía correctamente y la relación B2 muestra mucha dispersión en el tamaño micelar. Estos resultados indican que el β -naftol también tiene un ligero efecto de expansión en la formación de las micelas del Pluronic[®] F127, generando un aumento en su tamaño micelar promedio en comparación con las muestras sin β -naftol.

Relación en masa	Tamaño micelar promedio (nm)			
	Concentración de síntesis		Doble concentración	
	Promedio	Desviación estandar	Promedio	Desviación estandar
B0	24	5	25	1
B1	23	4	23	2
B2	25	16	26	10
B3	-	-	-	-

Tabla 3.4: Tamaño micelar promedio obtenido por DLS de las soluciones de Pluronic[®] F127 con diferentes relaciones en β -naftol.

En base a los resultados obtenidos, se puede realizar un análisis similar al que se realizó con el *n*-hexanol. El β -naftol se introdujo al sistema mediante su disolución previa en *iso*-propanol, sin embargo, se agregó una cantidad muy pequeña. Esto podría ser la causa de la falta de variación en las relaciones analizadas y es probable que el aumento en el tamaño micelar se deba únicamente al *iso*-propanol.

Para sintetizar se seleccionó la relación de menor proporción (B1), ya que en la relación de mayor proporción el β -naftol no se disolvía correctamente y en la relación intermedia se obtuvieron valores de tamaño de micela muy dispersos.

En estos ensayos preliminares, se observó que tanto el polietilenglicol como el *iso*-propanol generan un efecto de expansión en la formación de las micelas del Pluronic[®] F127, resultando en un aumento en el tamaño micelar promedio a medida que aumenta la relación en masa. En el caso del *n*-hexanol al igual que en el β -naftol no se observó un efecto significativo en la modulación del tamaño micelar en las proporciones evaluadas.

3.2. Síntesis de óxido de circonio

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos para las síntesis realizadas utilizando diferentes cantidades de *iso*-propanol, *n*-hexanol, PEG y una combinación de *iso*-propanol y β -naftol.

Se llevaron a cabo diversas técnicas de caracterización de las muestras obtenidas, incluyendo FTIR, DRX, TGA, sorción de nitrógeno, TEM y SEM. Estos análisis proporcionaron información sobre las propiedades estructurales y morfológicas de los sistemas analizados.

Las relaciones utilizadas en las síntesis se muestran en la Tabla 3.5. Por otro lado, en el caso de la muestra sintetizada con β -naftol en combinación con *iso*-propanol, se presentan las relaciones en la Tabla 3.6.

Muestra	$\frac{m_{\text{Agente expansor}}}{m_{\text{Pluronic}^{\text{®}} \text{F127}}}$
ZrO_2 - F127	0
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol R2	1,5
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol R6	3,5
ZrO_2 - F127 - <i>n</i> -hexanol	0,2
ZrO_2 - F127 - PEG	1,2

Tabla 3.5: Relaciones másicas entre agente expansor de poro y agente porógeno para las muestras sintetizadas y analizadas.

Muestra	$\frac{m_{\text{iso-propanol}}}{m_{\text{Pluronic}^{\text{®}} \text{F127}}}$	$\frac{m_{\beta\text{-naftol}}}{m_{\text{iso-propanol}}}$
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol - β -naftol	3,5	0,2

Tabla 3.6: Relación másicas entre agente expansor de poro y agente por porógeno, y entre expansores para la muestra sintetizada y analizada.

Estos experimentos permitieron evaluar la influencia de los agentes expansores en el tamaño de las micelas del Pluronic[®] F127, brindando una comprensión más completa de la modulación del tamaño micelar en función de las relaciones y combinaciones de los agentes utilizados. A continuación, se presentarán los resultados detallados obtenidos en cada análisis realizado.

3.2.1. Análisis mediante DRX

Se realizaron medidas de Difracción de Rayos X (DRX) en todas las muestras calcinadas para estudiar la estructura cristalina resultante. Los difractogramas obtenidos revelaron patrones característicos de difracción que confirman la formación y consolidación de la estructura cristalina en las muestras.

En la Figura 3.2, se muestran los difractogramas de todas las muestras, donde se pueden apreciar claramente los picos de difracción distintivos correspondientes a la estructura tetragonal del óxido de circonio. Estos picos son indicativos de que el proceso de calcinación ha conducido a la formación del óxido deseado y a la consolidación de su estructura. No se observan diferencias significativas entre las distintas muestras sintetizadas.

Es importante señalar que la mayor intensidad del pico correspondiente al PEG en el plano (111) se debe a que dicha medición se realizó en otro porta muestra de mayor tamaño y espesor en comparación con el resto.

Los resultados del análisis de DRX respaldan y complementan las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo. Proporcionan una confirmación objetiva de la formación y cristalización del óxido en las muestras calcinadas.

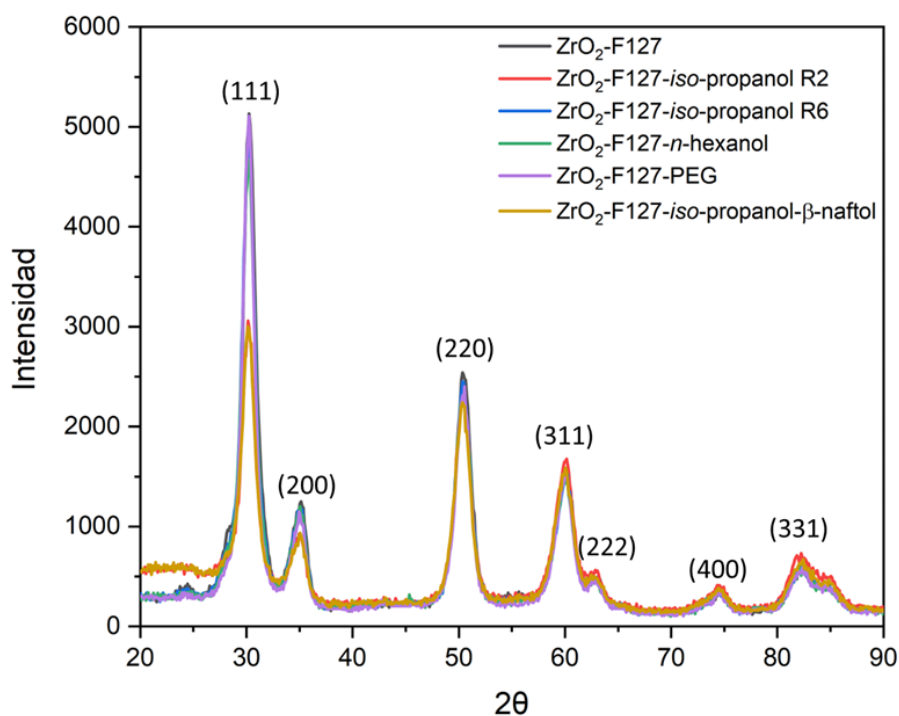


Figura 3.2: Difractogramas de las muestras calcinadas. En todas se observan los picos característicos de la estructura tetragonal de la circonia.

3.2.2. Análisis mediante FTIR

En los resultados del análisis FTIR (Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier), se observaron patrones consistentes en todas las muestras calcinadas, lo que indica una similitud en la composición de los óxidos finales.

En la figura 3.3 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras calcinadas, en el cual se destacaron las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los grupos hidroxilo ($-OH$) derivados del agua y los enlaces $Zr - O$. Estos picos fueron identificados y marcados en la figura 3.3, permitiendo una visualización clara de los enlaces presentes en cada muestra.

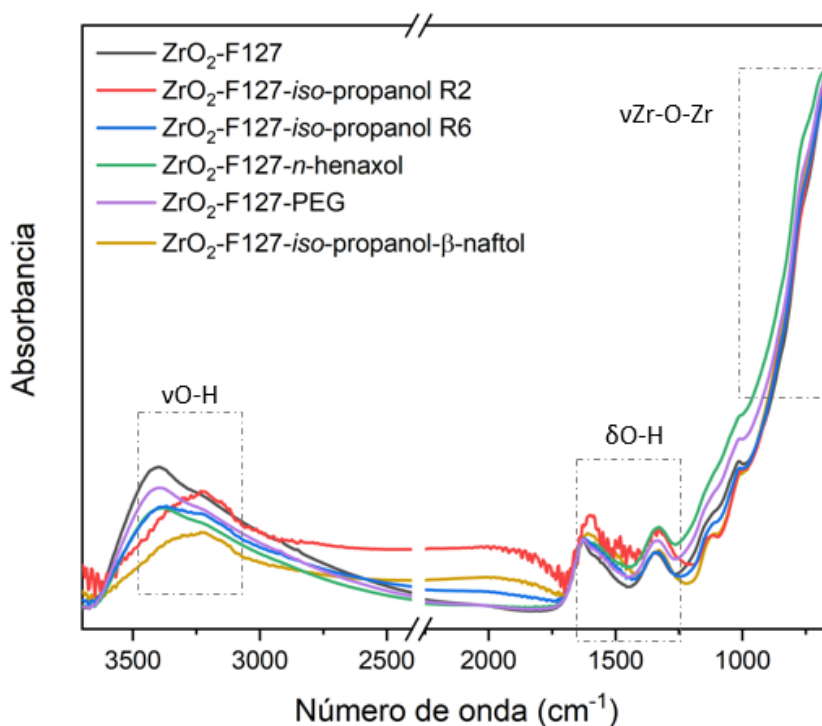


Figura 3.3: Espectros infrarrojos de las muestras calcinadas.

En tabla 3.7 se resume los enlaces identificados, indicando el rango en el que se encuentran.

Asignación	Posición (cm ⁻¹)	Fuente
$\nu O - H$	3426 - 1634	Agua adsorbida
$\delta O - H$	1650	Agua adsorbida
$\delta O - H$	1400	OH del agua / $OH - Zr$

Tabla 3.7: Posición y asignación de las bandas de IR características [1] [2].

En la figura 3.4, se presentan los espectros infrarrojos del surfactante y de dos muestras: una antes de la calcinación y otra después de la calcinación. Este gráfico permite visualizar claramente la eliminación del surfactante durante el proceso de calcinación, evidenciando los cambios en los espectros y demostrando la eficacia del tratamiento térmico en la eliminación del surfactante.

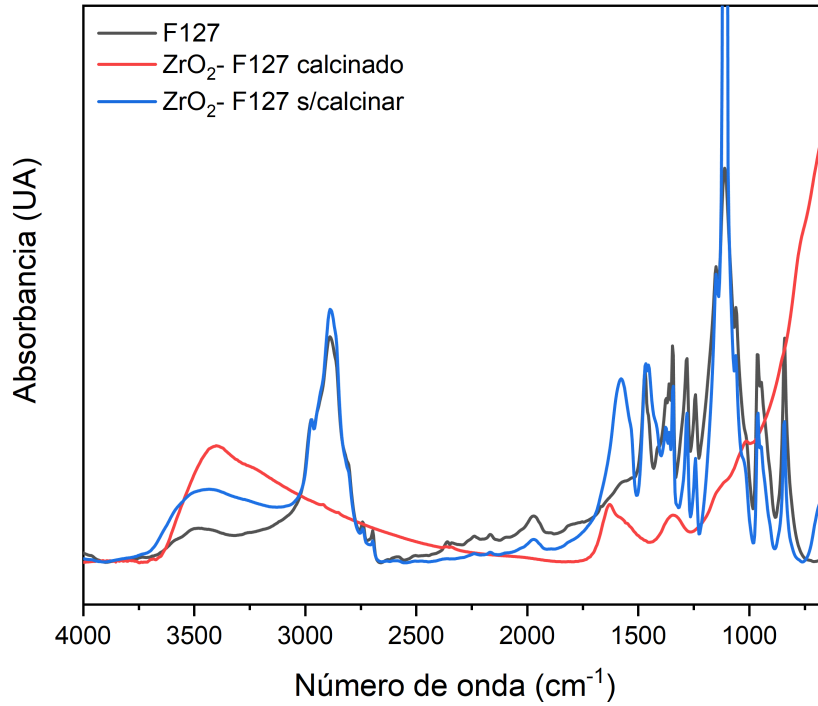


Figura 3.4: Espectros infrarrojos de surfactante, muestra de ZrO_2 -F127 sin calcinar y la misma muestra calcinada. Se observa la eliminación completa de los componentes orgánicos.

Estos resultados en conjunto demuestran la consistencia en las estructuras químicas de las muestras calcinadas, así como la efectividad del proceso de calcinación en la eliminación del surfactante utilizado en la síntesis de los materiales.

3.2.3. Análisis mediante TGA

Se llevaron a cabo estudios termogravimétricos para los productos de síntesis antes de la calcinación y luego de la calcinación. Los resultados se pueden ver en la figura 3.5.

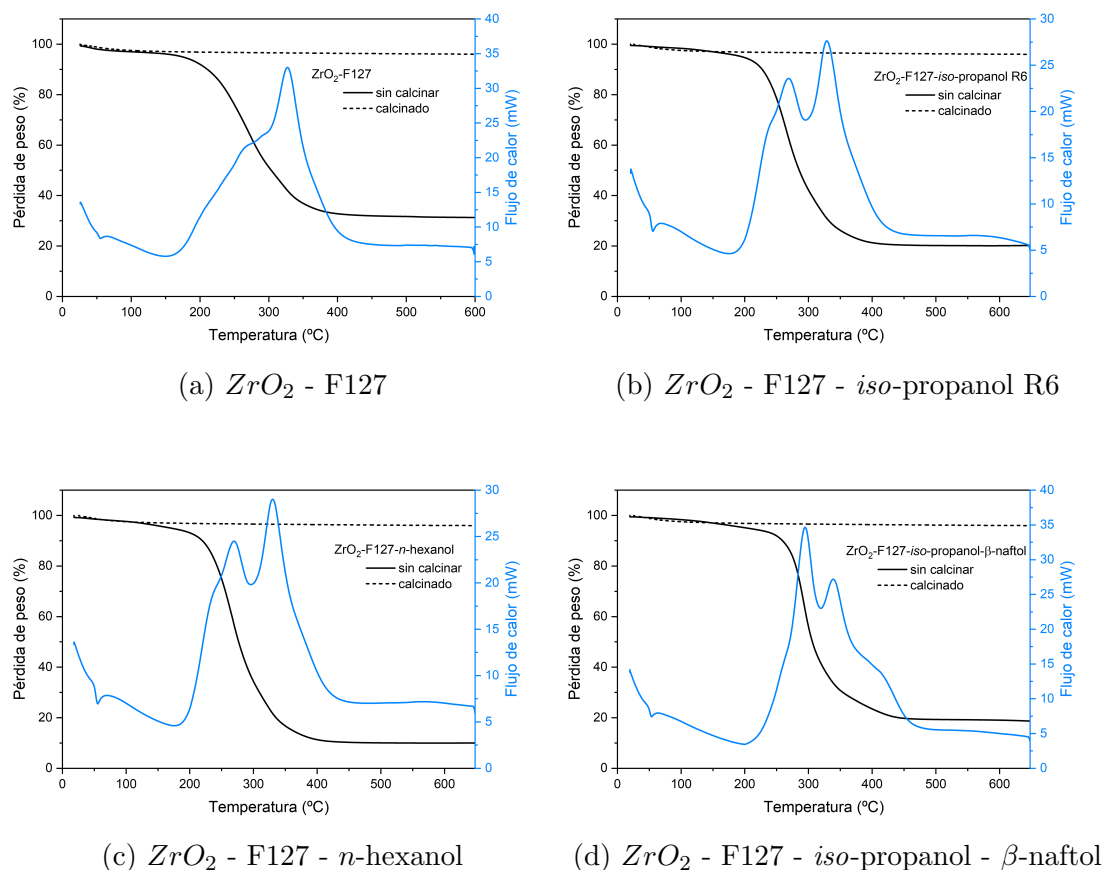


Figura 3.5: Análisis termogravimétrico de las distintas muestras. Línea sólida negra: pérdida de masa de la muestra sin calcinar. Línea punteada negra: pérdida de masa luego de calcinar. Línea sólida azul: Flujo de calor durante el análisis de la muestra sin calcinar.

En cuanto a las pérdidas de peso registradas en las curvas, se observó una pérdida inicial de peso atribuible a la evaporación del agua de hidratación presente en las muestras. Esta pérdida de peso varía entre un 2% y un 4% en el material calcinado, lo cual se debe a la absorción de agua del ambiente una vez que el material ha sido calcinado y almacenado a temperatura ambiente. La pérdida mayor de peso es debido a la calcinación del surfactante.

Durante el análisis de las curvas de flujo de calor, se observaron dos picos distintos. El primer pico, ubicado alrededor de los 268 °C, correspondió a la pérdida de ACAC. La altura y forma de este pico pueden variar según el tiempo transcurrido desde la síntesis hasta el análisis, ya que el ACAC tiende a evaporarse rápidamente con el tiempo.

El segundo pico, localizado aproximadamente a los 330 °C, correspondió a la pérdida del surfactante Pluronic[®] F127. Este pico se mantuvo constante en la mayoría de las muestras analizadas y la pérdida total del surfactante ocurrió alrededor de los 350 °C.

En relación al comportamiento general del flujo de calor, se observó que todas las muestras mostraron procesos exotérmicos indicativos de la combustión de materia orgánica. Al inicio de las curvas, se presentó un pequeño pico endotérmico, el cual correspondió a la absorción de calor por parte del agua antes de su evaporación y otro a los 180 °C

correspondientes a la obtención de la fase tetragonal.

Sin embargo, se identificó una diferencia notable en la curva correspondiente a la muestra ZrO_2 - F127 - *iso*-propanol- β -naftol (ver figura 3.5d). En esta muestra, además del pico endotérmico inicial, se observó un hombro adicional a temperaturas más altas, alrededor de los 400 °C. Se atribuye este hombro a algún proceso de descomposición o ebullición específico del β -naftol contenido en la estructura del agente porógeno.

Como resultado, se seleccionó una temperatura de calcinación de 440 °C para todas las muestras, asegurando así la eliminación completa del surfactante y los agentes expansores de poro utilizados.

3.2.4. Análisis de sorción de nitrógeno

Se realizaron medidas de sorción de nitrógeno en las muestras calcinadas para determinar el tamaño de poro y la superficie específica. Las isotermas de sorción de nitrógeno mostraron un comportamiento típico de materiales mesoporosos tipo IV(a) (ver figura 3.6). El área superficial fue calculada a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen total de poro fue calculado teniendo en cuenta la regla de Gurvich a $P/P^o=0,985$, y la distribución de tamaño de poro fue calculada a partir de la rama de adsorción utilizando modelo VBS.

Los valores obtenidos de superficie específica y volumen de poro se presentan en la tabla 3.8 y la distribución de tamaño de poro se muestran en la figura 3.7.

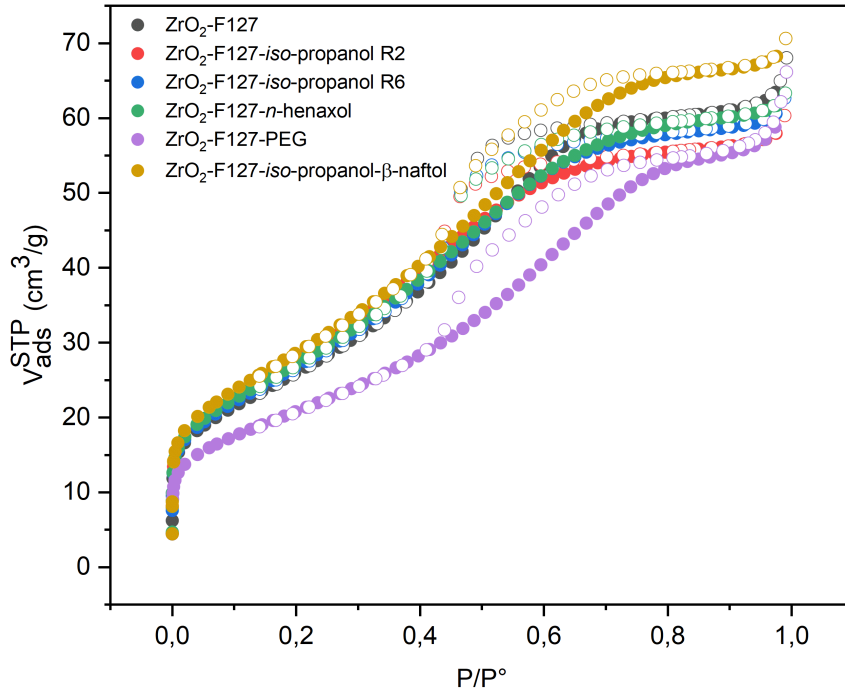


Figura 3.6: Isothermas de sorción de nitrógeno obtenidas experimentalmente. Símbolo cerrado: rama de adsorción. Símbolo abierto: rama de desorción.

Muestra	Superficie (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)
ZrO_2 - F127	98	0,104
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol R2	105	0,093
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol R6	101	0,096
ZrO_2 - F127 - <i>n</i> -hexanol	102	0,097
ZrO_2 - F127 - PEG	76	0,100
ZrO_2 - F127 - <i>iso</i> -propanol - β -naftol	108	0,108

Tabla 3.8: Resultados de área superficial y volumen de poro de las muestras calcinadas.

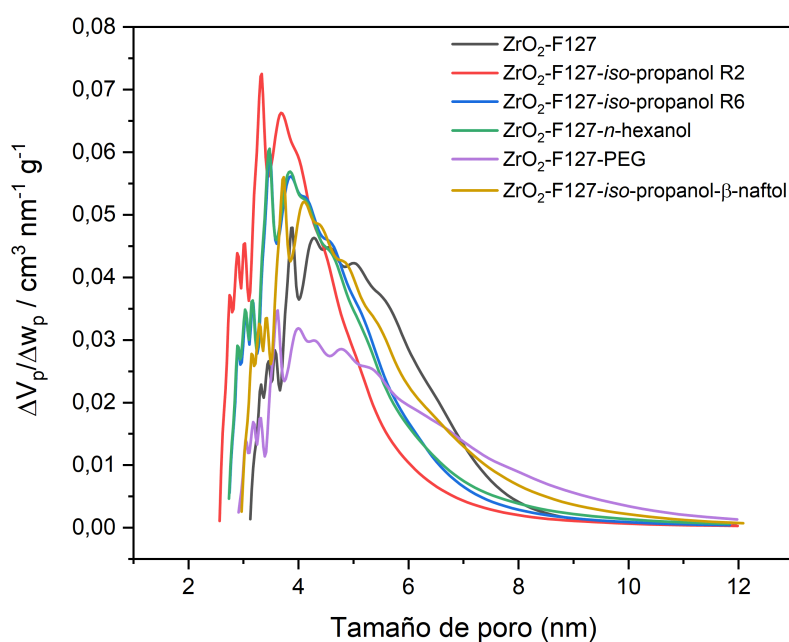


Figura 3.7: Distribución de tamaño de poro obtenido por VBS.

La muestra ZrO_2 -F127-PEG exhibe una superficie específica significativamente menor en comparación con las otras muestras analizadas. Al examinar la distribución de tamaños de poro en la figura 3.7, se observa que esta muestra presenta una curva más ancha en comparación con las demás, lo que indica que presenta una variedad más amplia de tamaños de poro, incluyendo contribuciones notables de hasta 8 nm. Esta diferencia en la distribución de tamaños de poro puede explicarse por qué la muestra ZrO_2 -F127-PEG presenta una menor superficie específica en comparación con las demás muestras. Un tamaño de poro más grande por gramo da como resultado una menor superficie específica debido a la forma en que se calcula esta medida. La superficie específica se determina mediante la relación entre el área superficial total y la masa de la muestra. Cuando se tienen poros más grandes, ocupan un volumen mayor en comparación con poros más pequeños, lo que significa que hay menos área superficial disponible por gramo de material. Incluso si hay una distribución más amplia de tamaños de poro, si algunos de estos poros son más grandes, pueden contribuir de manera significativa al volumen total pero con un área superficial relativamente menor. Dado que la superficie específica se calcula dividiendo el área superficial total entre la masa de la muestra, si hay una proporción mayor de volumen ocupado por poros más grandes, se obtendrá una menor superficie específica.

Por otro lado, se encontró que la muestra ZrO_2 -F127-*iso*-propanol- β -naftol exhibe la mayor superficie específica en comparación con las demás muestras analizadas. Aunque la diferencia es pequeña en relación a las demás muestras, esta muestra mostró una distribución de tamaño de poro con contribuciones de hasta 7 nm, superando a las muestras con *iso*-propanol y *n*-hexanol, pero no a las muestras con solo Pluronic[®] F127 y PEG.

Al analizar los resultados de los tamaños de micelas estudiados en la sección 3.1, se puede observar que el aumento en el tamaño de las micelas causado por el agente expansor no necesariamente se traduce en un aumento en los tamaños de poro del material con-

solidado. Específicamente, se observó que las muestras con *iso*-propanol, que claramente mostraron un incremento en el tamaño de las micelas, presentaron tamaños de poro más pequeños en comparación con la muestra de solo Pluronic[®] F127. Sin embargo, es importante destacar que la muestra con PEG mostró una distribución más amplia de tamaños de poro. En cuanto al *n*-hexanol y el β -naftol, no parecen influir significativamente en la distribución de tamaños de poro.

3.2.5. Análisis mediante TEM

Se realizaron Micrografías Electrónica de Transmisión (TEM) en todas las muestras analizadas y se observó la presencia de poros en todas ellas. Aunque el enfoque principal de este estudio se centra en la caracterización de la distribución de tamaño de poro y la superficie específica, las micrografías TEM proporcionaron una confirmación visual de la presencia de poros en las muestras examinadas. Estas imágenes microscópicas revelaron la estructura porosa de los materiales, lo que respalda y complementa los resultados obtenidos mediante las técnicas de análisis utilizadas.

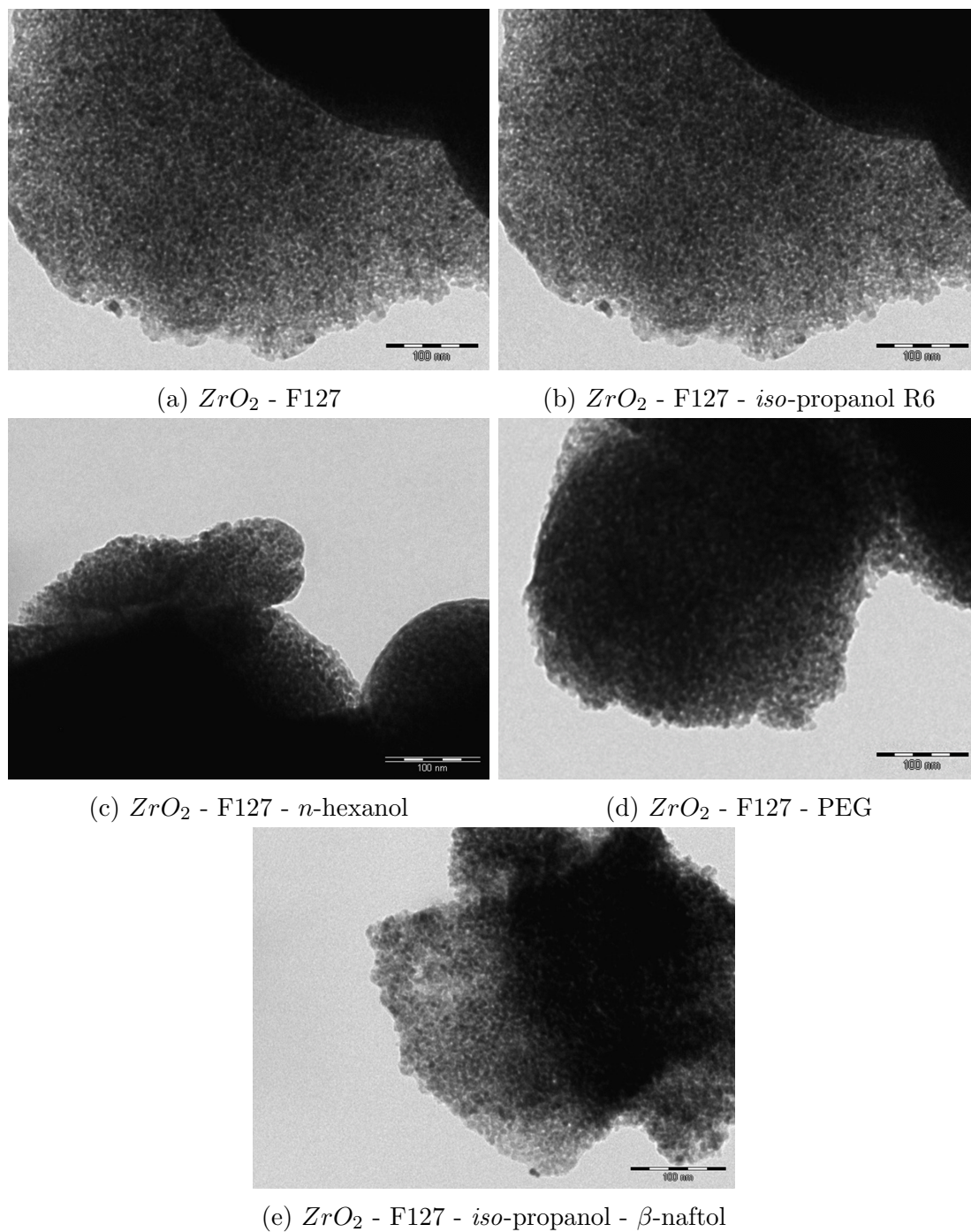


Figura 3.8: Micrografías TEM.

3.2.6. Análisis mediante SEM

Se realizaron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras calcinadas, lo cual permitió observar la morfología presentes en ellas. Se pudo apreciar una variabilidad significativa en la forma, lo que indica que la incorporación de agentes de expansión de poro potenciales desempeña un papel influyente en el proceso de formación del óxido.

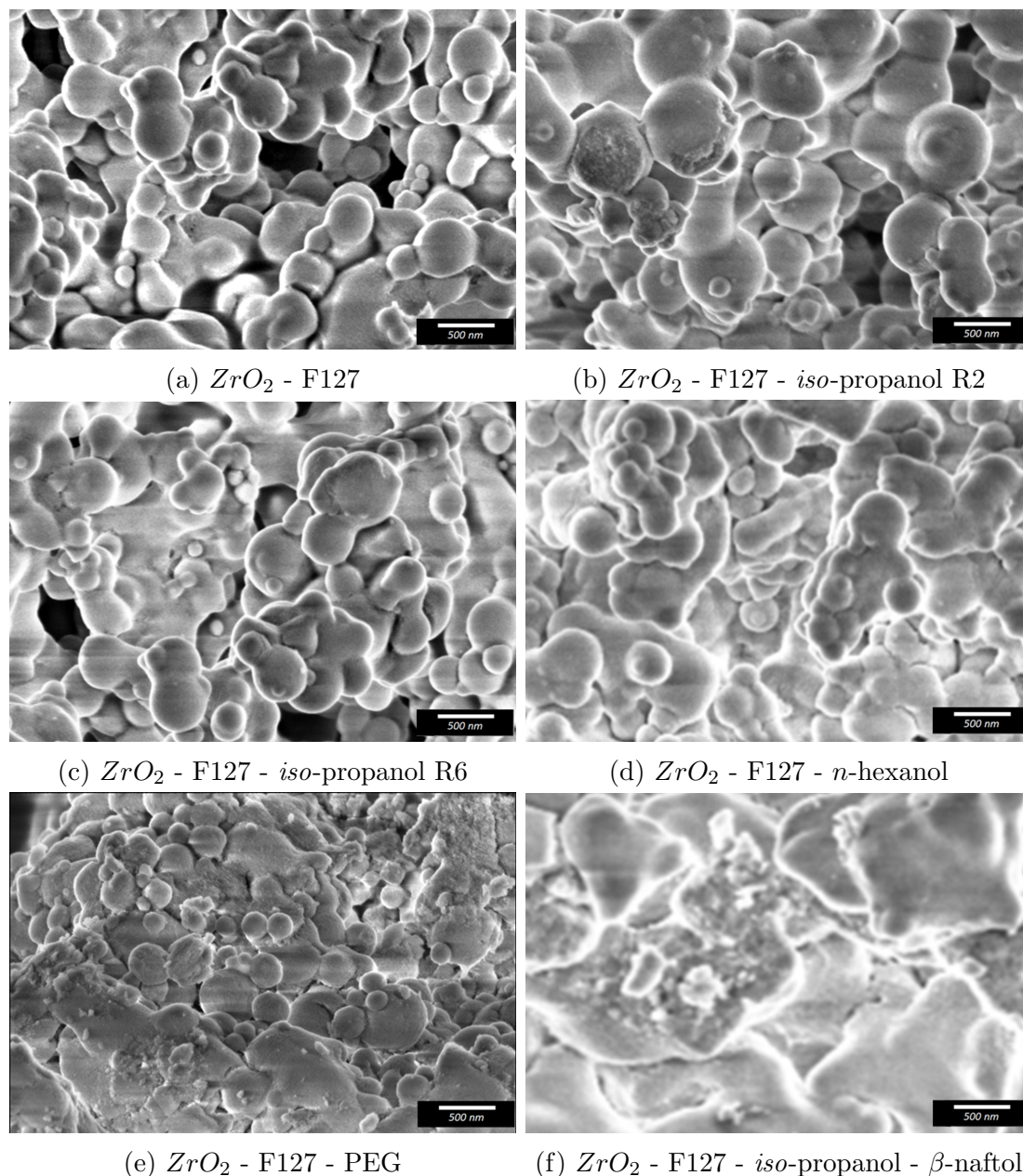


Figura 3.9: Micrografías SEM.

En la muestra ZrO_2 -F127 (Figura 3.9a), se observaron partículas esféricas dispersas. Esta morfología puede favorecer una mayor superficie específica. Esta característica se correlaciona con la superficie BET relativamente alta de $98 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenida en los resultados de sorción de nitrógeno.

En las muestras ZrO_2 -F127-*iso*-propanol R2 (Figura 3.9b) y R6 (Figura 3.9c), se observaron partículas más grandes y aglomeraciones más pronunciadas. Estos cambios morfológicos podrían conducir a una reducción en la porosidad y la superficie específica de las muestras. Aunque las superficies específicas de estas muestras son ligeramente mayores ($105 \text{ m}^2/\text{g}$ y $101 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente) en comparación con la muestra de ZrO_2 -F127, esto podría ser atribuido a que estas muestras presentan menor tamaño de poro por lo tanto implicaría mayor superficie específica.

En la muestra ZrO_2 -F127-*n*-hexanol (Figura 3.9d), se pudo observar una mayor

aglomeración de partículas en comparación con las muestras previas. Esta aglomeración más pronunciada puede resultar en una disminución de la superficie específica de la muestra. Esto se refleja en la superficie específica obtenida de $102 \text{ m}^2/\text{g}$ en los resultados de sorción de nitrógeno, la cual es menor que las superficies específicas de las muestras ZrO_2 -F127-*iso*-propanol R2 y R6. Es importante resaltar que, a pesar de la aglomeración, la superficie específica sigue siendo mayor que la de la muestra ZrO_2 -F127. Esto puede explicarse al observar que la muestra ZrO_2 -F127-*n*-hexanol presenta un menor tamaño de poro en comparación con la muestra ZrO_2 -F127.

En la muestra ZrO_2 -F127-PEG (Figura 3.9e), se observó una morfología mixta con conglomerados de partículas grandes y partículas más pequeñas dispersas. Esta morfología mixta puede afectar la distribución de la superficie específica de la muestra. Esto se refleja en la menor superficie BET de $76 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenida en los resultados de sorción de nitrógeno.

En la muestra ZrO_2 -F127-*iso*-propanol- β -naftol (Figura 3.9f), no se observaron partículas esféricas definidas. Esta falta de una estructura definida puede influir en la superficie específica de la muestra. Sin embargo, es interesante destacar que en los resultados de sorción de nitrógeno se obtuvo la mayor superficie específica de $108 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con las otras muestras analizadas. Esta discrepancia puede deberse a que el particulado en la muestra presenta grietas o rupturas, lo que implica una mayor superficie expuesta para la adsorción de nitrógeno. La presencia de defectos o fracturas en la muestra puede contribuir a la superficie específica medida en los resultados de sorción de nitrógeno, esto correlaciona con lo visto en la micrografía TEM (Figura 3.8e) donde se observó particulado fracturado.

Bibliografía

- [1] Shougang Chen, Yansheng Yin, Daoping Wang, Yingcai Liu, and Xin Wang. Structures, growth modes and spectroscopic properties of small zirconia clusters. *Journal of crystal growth*, 282(3-4):498–505, 2005.
- [2] S Jayakumar, PV Ananthapadmanabhan, K Perumal, TK Thiyagarajan, SC Mishra, LT Su, AIY Tok, and J Guo. Characterization of nano-crystalline zro2 synthesized via reactive plasma processing. *Materials Science and Engineering: B*, 176(12):894–899, 2011.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

- En el estudio de la modulación del tamaño micelar se observó que tanto el polietilenglicol como el *iso*-propanol generan un efecto de expansión en la formación de las micelas del Pluronic[®] F127, resultando en un aumento en el tamaño micelar promedio a medida que aumenta la relación en masa. En el caso del *n*-hexanol al igual que en el β -naftol no se observó un efecto significativo en la modulación del tamaño micelar en las proporciones evaluadas.
- A partir de DRX se confirmó la formación de la estructura tetragonal del óxido en las muestras calcinadas. Los difractogramas revelaron patrones característicos de difracción que confirman la consolidación de la estructura cristalina y la formación del óxido esperado para todas las muestras analizadas.
- Los espectros FTIR obtenidos son consistentes con el óxido de circonio sintetizado. Además, se observó la eliminación exitosa del surfactante durante el proceso de calcinación también en todas las muestras analizadas.
- Los perfiles obtenidos por termogravimetría permitieron determinar la temperatura de eliminación del surfactante Pluronic[®] F127 durante la calcinación, así como la descomposición y evaporación de otros componentes presentes en las muestras.
- Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión confirmaron visualmente la presencia de poros en las muestras calcinadas. Estas imágenes revelaron la estructura porosa de los materiales, brindando una confirmación visual de los resultados obtenidos por otras técnicas de análisis.
- Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron observar la morfología presentes en las muestras. Se observó una variabilidad significativa en la forma y el tamaño de las partículas, lo que indica que la incorporación de agentes expansores de poro influyen en el proceso de formación del material, tanto en la estructura porosa como en la morfología de las partículas.
- El análisis de sorción de nitrógeno reveló la estructura mesoporosa en las muestras calcinadas. Los resultados mostraron variaciones en la distribución de tamaño de poro y la superficie específica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se llegó a la conclusión de que el aumento en el tamaño de las micelas debido a la incorporación del agente expansor no siempre se reflejó en un aumento en los tamaños de poro del material consolidado, lo que indica que no fue posible modular el tamaño de poro final de manera controlada. Específicamente, se observó que las muestras con *iso*-propanol, que presentaron un incremento en el tamaño de las micelas, mostraron tamaños de poro más pequeños en comparación con la muestra que solo contenía Pluronic[®] F127. Por otro lado, la muestra con PEG exhibió una distribución más amplia de tamaños de poro. Sin embargo, los agentes expansores *n*-hexanol y β -naftol tuvieron un impacto menos significativo en la distribución de tamaños de poro.

A pesar de que el tamaño de las micelas no se correlacionó directamente con el tamaño de poro final, se observó un aumento en la superficie específica, especialmente en la muestra con β -naftol. Este fenómeno se atribuyó a que todos los agentes expansores afectaron la morfología de las muestras. En particular, el β -naftol generó una morfología más agrietada o fracturada, lo que resultó en una mayor superficie expuesta. Estos resultados son prometedores en términos de funcionalización de la superficie del óxido para su posterior uso como material adsorbente de iones específicos. Aunque no se logró modular el tamaño de poro de manera controlada mediante el uso de agentes expansores, se identificaron efectos significativos en la morfología y la superficie específica de los materiales porosos. Estos hallazgos brindan información valiosa para futuras investigaciones en el diseño y la optimización de materiales porosos con propiedades específicas, especialmente en aplicaciones de adsorción selectiva.

Como perspectivas a futuro, se podría explorar la posibilidad de utilizar combinaciones de agentes porógenos duros y blandos. Por ejemplo, se puede investigar la incorporación de moldes sintéticos, como nanopartículas de látex, en combinación con agentes porógenos blandos como los ensayados en este trabajo. Esta estrategia podría ofrecer un mayor control sobre el tamaño y la distribución de poros del material otorgado por el latex y una mayor superficie específica otorgado, como por ejemplo, por el β -naftol. Además de una distribución bimodal de tamaños de poro, lo que amplía la gama de aplicaciones y la capacidad de adsorción del material mesoporoso en un potencial uso. Por otro lado se debería evaluar la estabilidad térmica y química en condiciones ácidas y alcalinas. Esto permitiría determinar su potencial aplicabilidad en áreas donde se requiera una mayor resistencia a medios agresivos. Se debería explorar la funcionalización de la superficie de estos materiales grupos funcionales específicos y evaluar la capacidad de absorción.