

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

Síntesis de óxidos mesoporosos y su modificación con grupos  
fosfonatos para la remoción de tierras raras presentes en  
desechos de actividades mineras y/o nucleares (\*)

por Ing. Alexander Emanuel Kurtz

Directoras

Dra. Andrea V. Bordoni  
Dra. M. Verónica Lombardo

(\*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2022

## Resumen

Dentro de la gran variedad de materiales usados en los procesos de adsorción sólido-líquido resultan atractivos los materiales híbridos mesoporosos (MHM), por su alta área específica y la posibilidad de sintetizarlos a la carta con funciones orgánicas que aporten selectividad para la adsorción de iones de interés. En base a las necesidades industriales de tratamiento de efluentes y a los requerimientos cada vez más específicos para cada contaminante en particular, se propuso el estudio de materiales híbridos sólidos diseñados específicamente para la adsorción de iones de tierras raras. Combinar estos materiales con la síntesis por aerosol, que consta de una sola etapa, permite acercarnos a la escala industrial. Las moléculas funcionalizantes más utilizadas para la obtención de MHM son los trialcóxidosilanos, y aunque existe gran variedad comercial, algunas funciones interesantes no son fácilmente accesibles, como es el caso del grupo fosfonato. Para la derivatización de alcóxidosilanos con dichos grupos es posible utilizar la reacción de Adición Radicalaria Tíol Eno Fotoiniciada (ARTEF), que pertenece al conjunto de reacciones orgánicas clasificadas dentro de la química clic, ampliamente utilizada en bibliografía.

En este trabajo se estudia la síntesis y funcionalización de óxidos de titanio y de silicio mesoporosos con trialcóxidosilanos modificados con ácido fosfónico ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) y un éster de ácido fosfónico ( $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ ), los cuales fueron sintetizados a través la reacción ARTEF.

La síntesis de la matriz de  $\text{TiO}_2$  por aerosol se optimizó variando la cantidad de surfactante y la temperatura de calcinación del óxido, de manera de obtener una mayor área específica y morfología reproducible de las partículas. Debido a la posibilidad de formación de enlaces entre la superficie del  $\text{TiO}_2$  y los grupos fosfonatos, se utilizaron diferentes enfoques de funcionalización para este material: 1) funcionalización directa: post-funcionalización con los silanos derivados del ác. vinilfosfónico (TMSVPA) y del fosfonato de dietilo (TMSDEAP) sobre la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ ; y 2) funcionalización en dos pasos: las partículas de  $\text{TiO}_2$  se modifican con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) y posterior post-funcionalización foto-clic utilizando la reacción ARTEF entre ác. vinilfosfónico (VPA) y el tiol superficial. También se estudió la influencia del medio de funcionalización utilizando tolueno y THF. Finalmente, para estudiar el comportamiento de los MHM frente a adsorción, se utilizó  $\text{Eu}^{3+}$  como ion modelo de tierras raras, siguiéndose el proceso *in situ* aprovechando las propiedades luminiscentes del  $\text{Eu}^{3+}$ , tanto para la matriz de  $\text{SiO}_2$  como la de  $\text{TiO}_2$ .

Se comprobó la funcionalización de las partículas con TMSVPA y TMSDEAP utilizando espectroscopía de energía dispersiva de electrones y análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas. El grupo con mayor capacidad de adsorber los iones de interés es ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ), por lo que se ensayó la desprotección de los grupos ( $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ ), sin éxito, para el material modificado con TMSDEAP. Se caracterizó fisicoquímicamente la adsorción de las matrices funcionalizadas con TMSVPA por espectroscopía de fluorescencia *in situ*.

Fue posible sintetizar SBA-15 por precipitación y  $\text{TiO}_2$  mesoporoso de manera reproducible por el método de aerosol y se logró la funcionalización de ambas matrices con las distintas moléculas orgánicas. La funcionalización con TMSVPA mostró el mayor cubrimiento y el mejor comportamiento frente a la adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  en ambos casos. El  $\text{TiO}_2$  funcionalizado con TMSVPA mostró una mayor capacidad adsorptiva por unidad de área que la SBA-15 análogamente modificada. Los resultados obtenidos son promisorios para la aplicación de los materiales en la adsorción de tierras raras.

**Palabras clave:** óxidos mesoporosos, síntesis por aerosol, funcionalización, adsorción.

## Abstract

Among the great variety of materials used in solid-liquid adsorption processes, mesoporous hybrid materials (MHM) are particularly attractive due to their high specific area values and the possibility to make them *à la carte* incorporating organic functions that provide selectivity for the adsorption of specific ions. Based on the industrial needs of the treatment of liquid waste and the increasing specificity of the requirements for each pollutant, the study of solid hybrid materials specially designed for the adsorption of rare earths ions has been proposed. The combination of these materials with the aerosol synthesis process, which is a one-step operation, allows us to get closer to an industrial scale. The functionalizing molecules most commonly used to produce MHM are trialkoxysilanes, but despite the vast commercial options available, some attractive functions are not easily accessible as is the case of the phosphonate group. The alkoxysilanes derivatization with phosphonate groups is possible using the Photochemical Radical Thiol-Ene Addition (PRTEA), which belongs to the set of organic reactions classified as “click chemistry”, widely used in the literature.

In the present work, the synthesis of mesoporous titanium and silicon oxides and its functionalization with trialkoxysilanes bearing a phosphonic acid ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) and a phosphonic acid ester ( $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ ) are studied, these derivatives being synthesized using the PRTEA reaction.

The synthesis of  $\text{TiO}_2$  matrix by aerosol was optimized varying the surfactant/cation ratio and the calcination temperature of the oxide, to obtain the highest specific area and reproducible morphology of the particles. Due to the potential affinity between of the phosphonate groups to the titania surface, two approaches were used to functionalize this material: 1) direct functionalization: post-grafting with vinylphosphonic acid and diethyl phosphonate derivatized silanes (TMSVPA and TMSDEAP respectively) onto the  $\text{TiO}_2$  particles surface; and 2) a two-step functionalization: modification of the particles with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) and later photo-click post-grafting using the PRTEA reaction between vinylphosphonic acid and the thiol anchored to the surface. The influence of the functionalization media was also studied using toluene and THF. Finally,  $\text{Eu}^{3+}$  was used as ion model of rare earths to study the adsorption behavior of the MHM. The process was followed in situ taking advantage of the luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ .

The functionalization of the particles with TMSVPA and TMSDEAP was proved using energy-dispersive electron spectroscopy and thermogravimetric analysis coupled to mass spectrometry. The functional group with the highest capacity to adsorb the interest ions is ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ). Therefore, for the material modified with TMSDEAP the deprotection of ( $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ ) group was performed, however, it was unsuccessfully. In situ fluorescence spectroscopy was used to characterize the physicochemical parameters of the adsorption process of the TMSVPA functionalized matrices.

It was possible to synthesize SBA-15 via precipitation and mesoporous  $\text{TiO}_2$  through the aerosol process in a reproducible manner. The functionalization of both matrices was achieved with the different organic molecules. The functionalization with TMSVPA showed the largest coverage values and the best  $\text{Eu}^{3+}$  adsorption behavior in both cases. The TMSVPA functionalized  $\text{TiO}_2$  presented a greater adsorption capacity than SBA-15 with the same functionalization per area unit. The results obtained are promising for the application of these materials in the adsorption of rare earths ions.

**Keywords:** mesoporous oxides, aerosol synthesis, functionalization, adsorption.

## Índice

<b>1</b>	<b>Introducción y objetivos.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Motivación.....	1
1.1.1.	Desechos en la actividad nuclear .....	1
1.1.2.	Desechos radiactivos en Argentina.....	2
1.1.3.	Marco regulatorio.....	3
1.1.4.	Generación de desechos radiactivos líquidos .....	3
1.2.	Síntesis de partículas mesoporosas por métodos sol-gel.....	4
1.2.1.	El proceso sol-gel.....	4
1.2.2.	Materiales mesoporosos .....	5
1.2.3.	Autoensamblado de surfactantes .....	5
1.2.4.	Síntesis de SBA-15 .....	6
1.2.5.	Aerosoles .....	7
1.2.6.	Síntesis de TiO <sub>2</sub> mesoporoso por aerosol .....	8
1.3.	Modificación de silanos comerciales y funcionalización .....	9
1.3.1.	Materiales híbridos.....	9
1.3.2.	Post-funcionalización utilizando organoalcoxisilanos.....	11
1.3.3.	Química clic y derivados .....	12
1.3.4.	Grupos funcionales de interés .....	15
1.4.	Adsorción.....	16
1.5.	Objetivos del trabajo de tesis .....	18
1.5.1.	Objetivos generales .....	18
1.5.2.	Objetivos particulares.....	18
<b>2</b>	<b>Materiales y métodos .....</b>	<b>20</b>
2.1.	Esquema general de trabajo.....	20
2.2.	Materiales utilizados .....	20
2.3.	Síntesis de las matrices mesoporosas .....	21
2.3.1.	Síntesis de partículas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> por aerosol .....	21
2.3.2.	Síntesis de SBA-15 por precipitación .....	22
2.4.	Modificación de silanos comerciales por reacción ARTEF.....	23
2.4.1.	Funcionalización con grupos fosfonatos por post-funcionalización y foto-clic.....	24
2.4.2.	Desprotección del grupo -PO(Et) <sub>2</sub> .....	27
2.5.	Evaluación de la adsorción de iones metálicos.....	27
2.6.	Técnicas de caracterización.....	27

2.6.1.	Microscopía electrónica de barrido.....	27
2.6.2.	Espectroscopía de energía dispersiva de electrones.....	28
2.6.3.	Microscopía electrónica de transmisión.....	28
2.6.4.	Difracción de rayos X.....	28
2.6.5.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	29
2.6.6.	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido acoplados a espectroscopía de masa	29
2.6.7.	Sorción de nitrógeno.....	29
<b>3</b>	<b>Síntesis de óxidos mesoporosos.....</b>	<b>33</b>
3.1.	Síntesis de TiO <sub>2</sub> por aerosol.....	33
3.2.	Síntesis de SBA-15 por precipitación.....	43
3.3.	Conclusiones parciales.....	47
<b>4</b>	<b>Funcionalización.....</b>	<b>48</b>
4.1.	Modificación de trialcoxilanos comerciales.....	48
4.2.	Funcionalización de TiO <sub>2</sub> .....	49
4.2.1.	Influencia de la relación funcionalizante/grupos de anclaje.....	49
4.2.2.	Influencia del solvente de funcionalización.....	51
4.2.3.	Influencia de la estrategia de funcionalización.....	51
4.2.4.	Estudio de las funciones ancladas.....	51
4.3.	Funcionalización de SBA-15.....	57
4.4.	Desprotección de grupos fosfonatos.....	61
4.5.	Conclusiones parciales.....	63
<b>5</b>	<b>Adsorción seguida por fluorescencia.....</b>	<b>64</b>
5.1.	Estudio de adsorción de los materiales híbridos.....	64
5.1.1.	Elección del pH de trabajo.....	64
5.1.2.	Comparación de adsorción de los grupos -PO(OH) <sub>2</sub> y -PO(OEt) <sub>2</sub> anclados a SBA-15.....	65
5.1.3.	Tiempo de equilibrio del sistema.....	67
5.2.	Aplicación del modelo de Langmuir.....	67
5.3.	Conclusiones parciales.....	72
<b>6</b>	<b>Conclusiones y perspectivas.....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Presentaciones generadas en el trabajo de tesis.....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>Proyectos en los que participó el trabajo de tesis.....</b>	<b>75</b>
	Referencias.....	76



## **Agradecimientos**

- A mis directoras Andrea y Verónica que armaron el plan de tesis y me guiaron con paciencia invirtiendo tiempo y compartiendo tanto conocimiento conmigo.
- A María Laura Vera, Hernán Traid y Anabela Dwojak, el Equipo Titanio del Instituto de Materiales de Misiones, con quienes empezó esta aventura en la ciencia y a los que le dedico esta tesis.
- A mis padres por darme la posibilidad de estudiar.
- A todo QNANO por el buen clima diario, las observaciones oportunas y tanta comida.
- A Majo por su ayuda con las consultas sobre SBA-15.
- A Paulita y Martín por su ayuda y disposición con el fluorímetro.
- A Claudia Marchi, Ana Marzocca y Gonzalo Zbihlei por las caracterizaciones de MEB y EDE.
- Al Fefe y el Flafla por las micrografías MET.
- A mis compañeros de la maestría Guille, Juli, Paúl, Sara y Seba por haber hecho la cursada intensiva tan llevadera.
- A Juani por escucharme, alentarme y ser mi compañero de aventuras como el profesorado universitario, el instagram de QNANO, las jornadas fallidas y más.
- A Seba por estar presente y aportarme siempre su mirada sincera y con perspectiva.
- A Quique y Luisa por su amistad, compañía y motivación durante la escritura.
- A Nico y Tefi por su cariño y por estar siempre para juntarnos o para preguntar qué tal venía.
- A Santi por su motivación, las canciones al piano y guitarra, y por su empatía y generosidad.
- A Tamara por el acompañamiento y amor incondicional durante este proceso, los aportes académicos y anímicos, la comprensión y las risas que hicieron todo infinitamente más llevadero.





# 1 Introducción y objetivos

## 1.1. Motivación

### 1.1.1. Desechos en la actividad nuclear

En la actualidad aproximadamente un 10 % de la energía eléctrica producida a nivel mundial proviene de fuentes nucleares. Existen 443 centrales nucleares de potencia en el mundo y 54 centrales más se encuentran en construcción.<sup>1</sup> Por eso, la gestión de los desechos nucleares generados y los combustibles gastados es un asunto de gran relevancia. Las dos opciones a largo plazo para la gestión del combustible gastado son: el almacenamiento en depósitos geológicos profundos, o la separación y reciclado de los elementos actínidos que contienen. En el caso del almacenamiento en depósitos geológicos profundos, el combustible gastado permanecerá radiactivo por cientos de miles de años hasta decaer naturalmente.<sup>2</sup> Las desventajas de este método son, por un lado, que no es posible garantizar el confinamiento de los residuos y la estabilidad del depósito para esa escala de tiempo, y por otro que la opinión pública no es positiva respecto a este tipo de depósitos.<sup>3</sup> La alternativa a esta opción es el proceso de separación y transmutación.

Aproximadamente el 95 % del combustible nuclear gastado consiste en uranio y plutonio, que puede ser separado y convertido en un óxido mixto (MOX) y usarse como combustible nuclear.<sup>4</sup> El porcentaje de combustible gastado correspondiente a los actínidos minoritarios (neptunio, americio y curio), que constituyen los residuos de vida media más larga como se ve en la Figura 1.1, podrían ser transmutados en los nuevos reactores de cuarta generación actualmente en desarrollo.<sup>5</sup> Por ejemplo, la radiotoxicidad del combustible gastado de un reactor de agua liviana tomaría aproximadamente 130.000 años hasta recuperar el nivel de radiotoxicidad presente en el uranio natural sin ningún tratamiento. Pero si se removieran los actínidos minoritarios del combustible gastado, dejando sólo los productos de fisión, el tiempo se reduciría a 270 años y posteriormente no sería necesario aislarlo del ambiente.<sup>2</sup> De esta manera la tecnología de separación y transmutación permitiría además de reutilizar el combustible gastado, reducir drásticamente el tiempo de almacenamiento a largo plazo. Para alcanzar esta reducción de tiempo de decaimiento debido a los actínidos minoritarios es necesaria una separación selectiva de éstos del uranio y el plutonio.

Generalmente, los procesos industriales de separación de actínidos son procesos de extracción líquido-líquido que utilizan solventes orgánicos, estos solventes se podrían evitar con la utilización de procesos de adsorción sólido-líquido. Este método plantea al menos 3 ventajas: 1) evitar la degradación radiolítica de los solventes durante la separación, ya que esto reduce la eficiencia y crea desechos secundarios a tratar, 2) permitiría abandonar la dependencia de combustibles fósiles (que son necesarios para su producción) convirtiéndolos en tratamientos más amigables con el medio ambiente, y 3) en muchos casos la cinética de este tipo de proceso es más rápida.<sup>6</sup> 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,<sup>7</sup> de esta manera se ahorrarían pasos y costos en el procesamiento de los combustibles gastados.

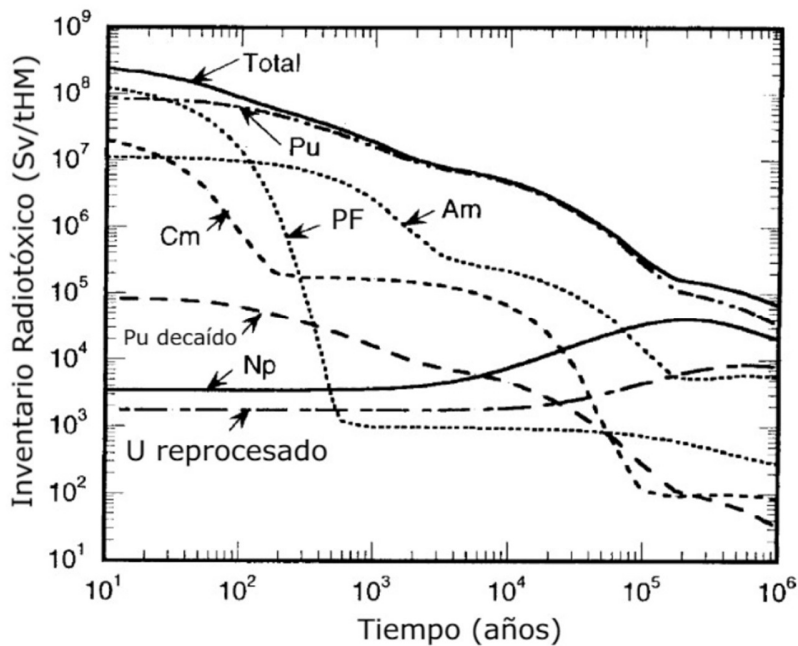


Figura 1.1. Inventario radiotóxico del combustible de óxido de uranio en función del tiempo (basado en combustible gastado de UOX-LWR con 3,7%  $^{235}\text{U}$ , 45 GWd/tHM).<sup>5</sup>

Existe una amplia variedad de sólidos que se pueden utilizar en estos procesos, como pueden ser resinas poliméricas, sílice porosa, partículas de óxidos metálicos, materiales carbonosos y partículas magnéticas.<sup>8-10</sup> Entre las características que se pretende que tengan los sólidos se encuentran la selectividad hacia iones específicos en el proceso de adsorción, esto puede lograrse con la incorporación de grupos funcionales a la superficie de los sólidos que aporten o mejoren la capacidad de adsorción de estos materiales. También es importante que cuenten con buena estabilidad hidrolítica y radiolítica en las condiciones de alta acidez y radiación en los que suele llevarse a cabo el proceso. Además, es deseable que los materiales posean estructuras porosas (lo que les confiere una gran área específica) de manera de contar con más sitios activos por gramo; y con un tamaño de poros que facilite el transporte de masa (es decir, que no haya problemas difusionales) y permita una rápida velocidad de adsorción. Las partículas de  $\text{SiO}_2$  o sílice mesoporosa son conocidas por presentar valores de área específica elevada y tanto los procesos de síntesis y funcionalización han sido ampliamente estudiados en la literatura.<sup>9,11</sup> Por otra parte, los óxidos metálicos del grupo IV, como el  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titanio) y el  $\text{ZrO}_2$  (dióxido de zirconio), muestran tener una buena estabilidad radiolítica<sup>7,12</sup> e hidrolítica<sup>13-15</sup> superior a la de la sílice, lo que los convierte en materiales de gran interés para procesos de separación en la industria nuclear, a pesar de presentar en sus versiones nanoestructuradas valores de área específica considerablemente menores a los de la sílice nanoporosa.

### 1.1.2. Desechos radiactivos en Argentina

A partir de la creación de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) en 1950, Argentina ha desarrollado diversas actividades relacionadas a la industria nuclear: construcción y operación de reactores de investigación, como el RA-1 ubicado en el Centro Atómico Constituyentes (CAC), el RA-6 ubicado en el Centro Atómico Bariloche (CAB), o el RA-10 que se encuentra en construcción en el Centro Atómico Ezeiza (CAE); también la construcción y operación de las centrales de potencia Atucha I y II

ubicadas en Lima, Provincia de Buenos Aires y la central de Embalse ubicada en la Provincia de Córdoba. También se desarrollan otras actividades de aplicaciones de la energía nuclear como la producción de radioisótopos para aplicaciones médicas e industriales. Tanto en las centrales de potencia, los reactores de investigación y en las aplicaciones médicas e industriales, se generan desechos que muchas veces deben ser acondicionados antes de su descarga al ambiente o disposición definitiva.<sup>16</sup>

### 1.1.3. Marco regulatorio

Argentina suscribe desde 1998 a la Convención Conjunta sobre Seguridad del Combustible Nuclear Gastado y Seguridad de la Gestión de Desechos Radiactivos, que se llevó a cabo en la 41ª Sesión de la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA). En el año 2000 se sanciona la Ley N° 25.279 que ratifica los términos de la Convención Conjunta. Otras leyes que completan el marco regulatorio son la Ley N° 24.804 “Ley de la Actividad Nuclear” del año 1997, que regula la actividad nuclear en el País y designa a la CNEA como responsable de la Gestión de Residuos Radiactivos y Combustibles Nucleares Gastados, y la Ley N° 25.018 “Ley de Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos”, sancionada en 1998, que crea el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos y establece la obligatoriedad de la aplicación del Plan para la gestión segura del combustible gastado y los residuos radiactivos, garantizando la salud pública, la protección del ambiente y los derechos de las generaciones futuras.

### 1.1.4. Generación de desechos radiactivos líquidos

La Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radiactivos de la OIEA, precisa la definición de desechos radiactivos entendiéndolo que la misma abarca a: materiales radiactivos desregulables, descargas, y residuos radiactivos. Los materiales radiactivos desregulables son los que por su concentración de actividad no requieren un control regulatorio. Las descargas son efluentes líquidos y gaseosos que contienen material radiactivo y que por su actividad total pueden ser dispersados en el ambiente de manera planificada y controlada. Y los residuos radiactivos son los materiales que contienen, o están contaminados, con sustancias radiactivas, para los cuales no está previsto ningún uso futuro y que por su concentración o actividad total no pueden ser dispersados en el ambiente, y que por sus características radiológicas requieren ser gestionados en forma adecuada para la protección de la población y el medio ambiente; por lo que es necesario la aplicación de etapas de caracterización, tratamiento, acondicionamiento, almacenamiento y disposición final.<sup>16</sup>

La práctica adoptada en Argentina para la gestión de los combustibles gastados generados en los reactores de potencia y de investigación consiste en el almacenamiento por vía húmeda en piletas durante el tiempo necesario para que los productos de fisión decaigan suficientemente, y su posterior almacenamiento por vía seca. Durante este proceso el agua de las piletas se contamina con productos de corrosión activados y puede contaminarse con productos de fisión que puedan entrar en contacto con el agua por defectos en los contenedores. Las tres centrales de potencia mencionadas cuentan con sistemas de tratamiento de desechos radiactivos líquidos que utilizan tecnologías para la fijación de los residuos radiactivos en soportes sólidos, como lechos de resinas de intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico remueven el material radiactivo de la corriente líquida intercambiando los iones radiactivos con los presentes en la superficie de las resinas.<sup>17</sup> Entre las ventajas de estas resinas se encuentran su gran capacidad de separación, diversidad de aplicación (aniónica, catiónica), y reusabilidad; pero una de sus principales desventajas es su baja selectividad, que es un requisito buscado para la separación de corrientes líquidas contaminadas con radionucleidos.

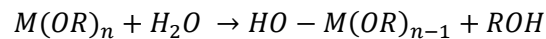
Tomando en consideración las diversas actividades de carácter nuclear realizadas en el País resulta de interés la investigación y desarrollo de nuevos materiales que permitan mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento de los combustibles gastados, ganando además en el proceso, conocimiento valioso para enfrentar los desafíos tecnológicos que representan el reprocesamiento de combustibles y los procesos de partición y transmutación.

## 1.2. Síntesis de partículas mesoporosas por métodos sol-gel

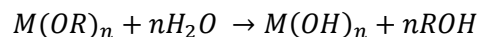
### 1.2.1. El proceso sol-gel

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros entre 1-1000 nm.<sup>18</sup> A su vez un gel es una red sólida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas de longitud promedio mayor a un micrómetro. J. Brinker y G. Scherer definen al proceso sol-gel de manera amplia como la obtención de cerámicos a través de la preparación de un sol, la gelación del sol, y la remoción del solvente. Entre las ventajas de la síntesis sol-gel se encuentra el uso de temperaturas bajas, en comparación con la síntesis convencional de cerámicos.<sup>19</sup> Esto permite la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, y una regulación más eficiente de la cinética de las reacciones involucradas y los procesos de nucleación y crecimiento a través del control de las superficies e interfases de los materiales durante las primeras etapas de formación.<sup>20</sup>

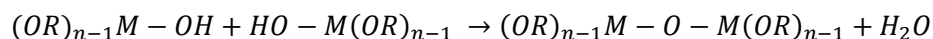
En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación del coloide consisten en un metal o metaloide rodeado por ligandos orgánicos o inorgánicos. Los ligandos más usados en los procesos sol-gel son los alcóxidos, que tienen la ventaja de reaccionar lentamente con agua, permitiendo el control de la reacción. A través del uso de catalizadores ácidos o básicos se produce una reacción de hidrólisis donde un grupo hidroxilo proveniente del agua forma un enlace con el metal o metaloide como se muestra en la siguiente reacción:



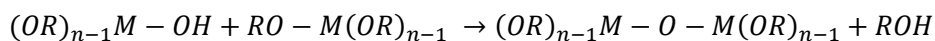
Donde R representa un ligando (si R es un grupo alquilo, el ligando es un alcóxido). Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede completarse hasta que todos los grupos OR sean reemplazados por grupos hidroxilo:



O detenerse cuando el metal o metaloide se encuentra parcialmente hidrolizado. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden formar un enlace en una reacción de condensación:



o



La reacción de condensación libera una molécula pequeña, como agua o un alcohol. Este tipo de reacción de polimerización puede continuar construyendo moléculas cada vez más grandes que contienen al metal o metaloide, formándose así óxidos donde los factores que controlan la estructura del mismo son los mecanismos de hidrólisis y condensación.

### 1.2.2. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos se caracterizan por tener una gran relación superficie/volumen y son de gran interés en áreas como catálisis, celdas de combustible, baterías y procesos separativos de adsorción, entre otros.<sup>21</sup> En este contexto, el desarrollo de estrategias *bottom up*\* como la química sol-gel abren nuevas oportunidades para su obtención. Distintos métodos se usan para controlar las propiedades texturales de los materiales, entre los que se encuentran el autoensamblado cooperativo utilizando surfactantes como agentes porógenos (que se detallará más adelante), el moldeado múltiple con objetos micrométricos o submicrométricos como látex,<sup>22</sup> biomoldes como bacterias<sup>23</sup> o virus,<sup>24</sup> o técnicas de templado dinámico (*breath figures*,<sup>25</sup> *organogelation*,<sup>26</sup> separación en microfase,<sup>27</sup> *nanocasting*<sup>28</sup>).

Según la IUPAC los materiales porosos pueden clasificarse según el tamaño de sus poros:<sup>29</sup>

- Materiales microporosos: diámetro de poros menores a 2 nm.
- Materiales mesoporosos: diámetro de poros entre 2 y 50 nm.
- Materiales macroporosos: diámetro de poros mayores a 50 nm.

Dentro de los poros de estos materiales ocurren fenómenos que no pueden explicarse únicamente por las leyes moleculares o del continuo, debido al tamaño de los mismos (que se encuentran entre la escala molecular y micrométrica) y al efecto del confinamiento que se produce en su interior. Estas condiciones les confieren propiedades de gran interés para las áreas de catálisis, adsorción y nanofluídica.<sup>30</sup>

En 1970 V. Chiola y col. publicaron una patente para la síntesis de sílice mesoporosa por el método sol-gel, utilizando un surfactante para la formación de los poros.<sup>31</sup> Pero no fue hasta que C. T. Kresge, J. S. Beck y col. (un grupo de investigación de la *Mobil Oil Corporation*) reportaran una familia de materiales mesoporosos ordenados de sílice en 1992,<sup>11</sup> que se produjo una explosión en el campo de la síntesis y caracterización de óxidos mesoporosos. Esta familia de materiales, llamada M41S, posee una estructura altamente controlada, obtenida a través del moldeado con cristales líquidos, actualmente se utiliza como sistema modelo en la síntesis de materiales mesoporosos. Su síntesis parte de un precursor inorgánico y utiliza surfactantes catiónicos para la formación de la estructura porosa ordenada. Subsecuentemente se utilizaron diferentes moldes porógenos, como surfactantes aniónicos<sup>32</sup> o no iónicos,<sup>33</sup> y los precursores de silicio se ampliaron a otros elementos permitiendo obtener óxidos mesoporosos de metales de transición,<sup>32</sup> óxidos mixtos e incluso óxidos híbridos.<sup>34</sup> Acompañando a esta revolución, también se desarrollaron nuevos procesos para obtener distintas presentaciones de estos óxidos como polvos,<sup>11</sup> fibras,<sup>35</sup> monolitos,<sup>36</sup> partículas esféricas huecas<sup>35</sup> y películas.<sup>37</sup> Estos avances se transformaron en herramientas que permiten controlar la estructura y composición del material poroso obtenido según se requiera.

### 1.2.3. Autoensamblado de surfactantes

Los surfactantes se utilizan en la síntesis de materiales porosos como agentes porógenos. Son compuestos anfífilos, es decir, que en su estructura molecular poseen dominios hidrofílicos e hidrofóbicos.<sup>38</sup> 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

---

\*\* Las estrategias *bottom up* consisten en el ensamblaje de átomos y moléculas individuales en nanoestructuras de mayor tamaño.

expuestos los dominios hidrofílicos. Esta conformación de las moléculas se denomina micela y se forma al alcanzar la concentración micelar crítica. 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®).<sup>39</sup>

En las síntesis de materiales utilizando surfactantes como formadores de poros la interacción entre éstos 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.<sup>40</sup>

#### 1.2.4. Síntesis de SBA-15

El silicio se encuentra entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre, y el SiO<sub>2</sub> es uno de sus compuestos más comunes junto con los silicatos. Presenta las ventajas de ser un material no tóxico, biocompatible y barato por su abundancia. Industrialmente es utilizado principalmente en productos cosméticos y pinturas.

El SiO<sub>2</sub> puede sintetizarse de manera sencilla como un material mesoestructurado utilizando esencialmente dos métodos: la producción a través del proceso de aerosol,<sup>41</sup> y la precipitación a partir de soluciones.<sup>11,42,43</sup> A partir del trabajo de Beck y Kresge reportando la familia M41S<sup>11</sup> el método de precipitación se popularizó y continúa siendo el más utilizado, presentando como ventaja la formación de una estructura porosa altamente ordenada por sobre el proceso de aerosol donde el orden de poros obtenido es limitado.<sup>41</sup> La síntesis por el método de precipitación consiste en la mezcla directa del precursor silíceo con el porógeno en medio acuoso a pH regulado. Las primeras síntesis reportadas fueron hechas en medio básico<sup>11,44</sup> pero el método fue rápidamente adaptado a medio ácido.<sup>32,45</sup>

Entre la variedad de óxidos de silicio nanoestructurados se eligió como uno de los óxidos a funcionalizar la SBA-15 (por *Santa Barbara Amorphous type material*) debido a su estabilidad y robustez de síntesis,<sup>43</sup> y a que el grupo de trabajo cuenta con amplia experiencia en su síntesis y modificación. En su síntesis se usa como porógeno el copolímero tribloque P123® que por autoensamblando de las micelas, permite obtener una estructura de poros cilíndricos longitudinales formando un arreglo hexagonal (tipo panal de abeja) de paredes gruesas y con diámetros de poro entre 4 y 10 nm. Presenta principalmente mesoporosidad ordenada y monodispersa, baja microporosidad y área específica elevada de alrededor de 700 m<sup>2</sup>/g.<sup>43</sup> En la Figura 1.2 puede verse un diagrama de la estructura de poros longitudinales del material SBA-15.

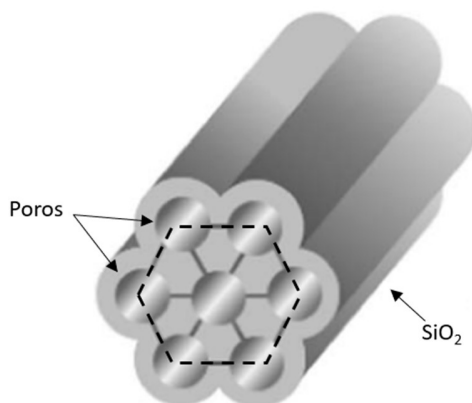


Figura 1.2. Diagrama de la estructura de la SBA-15. (Adaptado).<sup>46</sup>

### 1.2.5. Aerosoles

El término aerosol fue introducido por el químico irlandés F. G. Donnan a finales de la Primera Guerra Mundial mientras estudiaba humos químicos para uso bélico y describió los aerosoles como nubes compuestas de finas partículas dispersas en aire.<sup>47</sup> Este concepto evolucionó en 1920 cuando el meteorólogo alemán A. Schmauß remarcó los parecidos entre los sistemas coloidales líquidos y las nubes atmosféricas que mantienen su estabilidad debido a fuerzas electrostáticas. Muchos fenómenos de la naturaleza ocurren en forma de aerosoles, materia finamente dividida suspendida en un gas: polución, humos de incendios forestales, formación de precipitaciones, dispersión de cenizas de erupciones volcánicas, etc. En estos sistemas pueden ocurrir transformaciones físicas (nucleación y crecimiento, evaporación, aglomeración) y químicas (oxidación, formación de ácidos, condensación) en el material suspendido en el gas. Las condiciones en las que ocurren estos procesos pueden ser recreadas en el laboratorio o en la industria para la síntesis o depósito de material particulado como polvo o recubrimiento. La síntesis de materiales sólidos por este método fue descrita por F. X. Govers en 1924, y B. Abraham en 1930 quienes presentaron patentes para la obtención de materiales silíceos particulados.<sup>48</sup>

Desde las primeras descripciones de los aerosoles a comienzos del siglo XX hasta hoy se han desarrollado una enormidad de procesos industriales que los utilizan. Algunas de las primeras aplicaciones corresponden a la industria alimenticia como la fabricación de leche en polvo o jugos deshidratados<sup>49</sup> y la industria farmacéutica,<sup>50</sup> donde la técnica usada generalmente es atomizado-secado, que consiste en la evaporación del solvente para inducir la precipitación del soluto y obtener un particulado sólido. El método de atomizado-secado es hoy en día una operación unitaria tradicional de la ingeniería química, de la que se tiene importante conocimiento práctico en cuanto al diseño, automatización y escalado. En el caso de la producción industrial de óxidos particulados, las primeras experiencias se remontan a 1940 donde se utilizaron técnicas de hidrólisis por llama para obtener sílice pirógena (por ejemplo Aerosil® y Cab-O-Sil®).<sup>51</sup>

Dentro de la gran variedad de procesos industriales por aerosol (atomizado-secado, atomizado-pirólisis, atomizado-pirólisis por llama, descomposición térmica, micronización, etc.), en particular el proceso “sol-gel asistido por aerosol” demuestra tener gran potencial para la obtención de catalizadores y adsorbentes de gran desempeño en una sola etapa. El método se basa fundamentalmente en el proceso de sol-gel y aprovecha las condiciones de operación suaves del mismo (pH moderado, solventes ambientalmente amigables, bajas temperaturas, no requiere atmósfera controlada).<sup>52</sup>

La combinación del proceso de atomizado-secado con el uso de reacciones de química suave, como las reacciones de hidrólisis-condensación de las síntesis sol-gel, resulta prometedora para la obtención de materiales particulados en procesos de síntesis por aerosol, aprovechando la ventaja de ser una metodología en una etapa, que puede ser escalada industrialmente y económicamente viable.

### 1.2.6. Síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporoso por aerosol

El dióxido de titanio como producto industrial ganó importancia después de la Segunda Guerra Mundial, reemplazando al litopón (un producto co-precipitado de sulfuro de zinc y sulfato de bario) como el pigmento blanco estándar.<sup>53</sup> La mayor parte de su producción corresponde a su uso como pigmento, aprovechando su alto índice de refracción y bajo coeficiente de absorción. Luego de que se descubriera la hidrólisis fotocatalítica de agua en un electrodo de dióxido de titanio bajo luz ultravioleta, los materiales de dióxido de titanio se investigaron extensamente en las últimas décadas debido a esto y otras ventajas, como la no toxicidad, abundancia, facilidad de obtención y estabilidad.<sup>54</sup> Hoy en día es ampliamente utilizado en áreas convencionales (fabricación de pinturas, cosmética), y presenta gran potencial en áreas recientemente desarrolladas como catálisis, almacenamiento de energía, biomedicina, remediación ambiental y otras.<sup>55,56</sup>

En 1999 P. J. Bruinsma y equipo patentaron un método que utilizaba un aerosol para la obtención de catalizadores basados en sílice usando surfactante como molde, para que durante el ensamblado se obtenga un material poroso de gran área superficial. De esta manera, utilizando conceptos de química de manera integral, desarrollaron el primer proceso para la síntesis de un material mesoporoso por atomizado-secado, utilizando en combinación el método sol-gel asistido por aerosol y la técnica de autoensamblado inducido por evaporación.<sup>57</sup> Desde ese momento, el enfoque pionero que propusieron evolucionó hacia la obtención de diversos materiales mesoporosos a través de procesos aerosol. Esto puede apreciarse en la Figura 1.3, donde se ve el aumento en los últimos años en el número de publicaciones que contienen las palabras “*spray-drying*” y “*mesoporous*”.

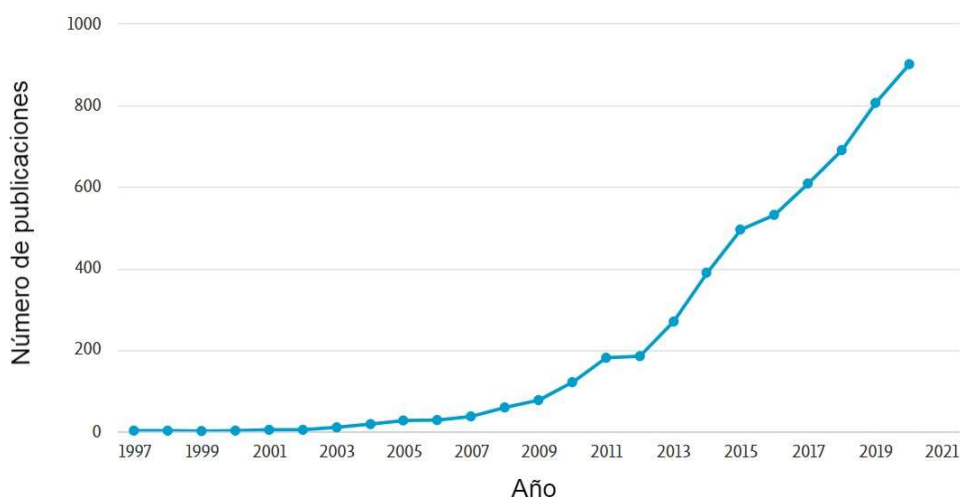


Figura 1.3. Número de publicaciones correspondientes a materiales mesoporosos obtenidos por el método de atomizado - secado desde 1997 al 2020.<sup>58</sup>

El proceso combinado consiste en atomizar la solución de los precursores de la síntesis sol-gel (metal o metaloide complejado, solvente y catalizador) en presencia del agente porógeno en una corriente



gaseosa. Luego, tanto la evaporación del solvente como la condensación de los solutos no volátiles (precursores metálicos o metaloides y agentes estructurantes) son inducidas térmicamente dando lugar a la formación de partículas sólidas. De esta forma cada gota puede considerarse como un reactor en el que se integran los procesos de autoensamblado inducido por evaporación con las reacciones de hidrólisis-condensación del proceso sol-gel. Este método permite obtener partículas inorgánicas o híbridos orgánico-inorgánicos de tamaño micrométrico o submicrométrico, con propiedades ajustables y estructuras porosas acotadas a diferentes escalas.<sup>47</sup>

Las dos limitaciones más importantes que se presentan para la aplicación de este proceso a escala industrial son el uso en alta concentración de solventes orgánicos volátiles que pueden dar lugar a explosiones, y el uso de ácidos inorgánicos fuertes para el control de las reacciones de condensación, como el ácido clorhídrico, que corroe el equipamiento metálico utilizado y son ambientalmente peligrosos. En respuesta a esto, se realizaron esfuerzos para reemplazar estos compuestos manteniendo el control durante el proceso de condensación. Los agentes complejantes y los ácidos orgánicos surgen como una alternativa segura para este objetivo, permitiendo el uso de síntesis en fase acuosa y eliminando el riesgo de explosiones y la necesidad de una atmósfera inerte.<sup>59</sup> En particular, la acetilacetona (ACAC) es usada actualmente en procesos sol-gel como un aditivo estándar para reducir la reactividad de los alcóxidos metálicos,<sup>51</sup> y ácidos orgánicos débiles, como el ácido acético, pueden reemplazar a los ácidos inorgánicos en el control de la condensación en medio acuoso.<sup>60</sup> De esta manera, el residuo generado en el proceso consiste en vapor con 2 - 4% de ACAC y ácido acético, que lo convierte en un proceso más amigable ambientalmente y compatible con el uso de equipos estándar de acero inoxidable (al no utilizar ácido clorhídrico) reduciendo los costos.

Debido al potencial escalable que presenta este proceso de síntesis y las ventajas que presenta la estabilidad del TiO<sub>2</sub> en diversas condiciones se lo eligió como óxido metálico para su funcionalización.

### 1.3. Modificación de silanos comerciales y funcionalización

Para conferir afinidad y selectividad por los iones de interés en los procesos de adsorción es posible modificar la superficie del material particulado utilizado como matriz. Esta modificación se conoce como funcionalización y busca modificar las propiedades del material a través de alteraciones en su superficie.

#### 1.3.1. Materiales híbridos

Los avances tecnológicos logrados en el último siglo y la necesidad de cumplir nuevas exigencias, generan una gran demanda de nuevos materiales. Los materiales tradicionales como metales, cerámicos o plásticos, muchas veces no tienen los requisitos tecnológicos para las nuevas aplicaciones demandadas. Históricamente científicos e ingenieros aprovecharon el hecho de que la combinación de materiales puede generar mejores propiedades comparadas con los materiales puros. Un caso clásico son los materiales compuestos donde se incorpora un material estructural a una matriz, y se obtienen mejores propiedades mecánicas, siendo un ejemplo de este caso los polímeros reforzados con fibras inorgánicas o el hormigón armado. Si el tamaño de los materiales a combinar se reduce lo suficiente, es posible obtener materiales más homogéneos y controlar sus propiedades a escala molecular y nanométrica, generando así nuevos materiales con características intermedias entre los materiales originales o incluso con nuevas propiedades.

Una definición amplia de material híbrido es la siguiente: un material que incluye dos tipos de funcionalidades químicas combinadas a escala molecular.<sup>61</sup> Comúnmente una de las funciones es orgánica y la otra inorgánica, y es el caso de los materiales híbridos sintetizados en este trabajo. Una definición más detallada distingue a los materiales híbridos según el tipo de unión o interacción que poseen y que se ilustran en la Figura 1.4: los materiales híbridos de Clase I tienen interacciones débiles entre las funciones orgánica e inorgánica, como interacciones de tipo Van der Waals, puente de hidrógeno o una interacción electrostática débil; los materiales híbridos de Clase II presentan uniones fuertes entre las funcionalidades como enlaces covalentes o de coordinación. De cualquier manera, no siempre es fácil determinar a qué clase pertenece un material híbrido debido a que los cambios entre las fuerzas de interacción para materiales de Clase I y II son graduales, y existen por ejemplo enlaces por puente de hidrógeno que son más fuertes que enlaces de coordinación débiles.

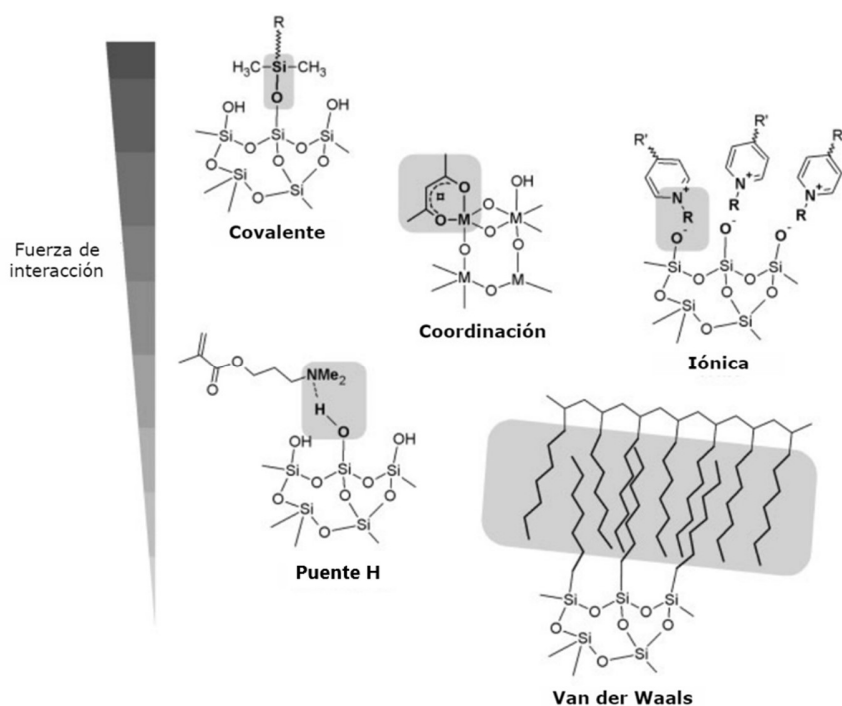


Figura 1.4. Interacciones típicas en materiales híbridos y su fuerza relativa.<sup>61</sup>

Existen ejemplos de materiales híbridos en la naturaleza, donde bloques orgánicos e inorgánicos se encuentran combinados a escala molecular o nanométrica. Generalmente, la parte inorgánica provee resistencia mecánica y da forma a la estructura, mientras la parte orgánica cumple la función de unir los bloques inorgánicos entre ellos y/o con el tejido blando. Los ejemplos típicos de estos materiales son el hueso o el nácar. Las condiciones en las que los materiales híbridos naturales son formados, como temperatura ambiente, medio acuoso, pH cercano a neutro, y la variedad y complejidad de geometrías producidas en estas condiciones hacen que poder imitar estas estructuras sea un objetivo atractivo y desafiante para los científicos. El proceso sol-gel fue uno de los primeros en la producción de materiales inorgánicos donde, bajo condiciones ambientales suaves, pudieron sintetizarse cerámicos. La ventaja de ser un proceso que se desarrolla a temperatura relativamente baja puede aprovecharse para la inclusión de funciones orgánicas y obtener así materiales híbridos. El hecho de que se pudieran controlar las

propiedades del sistema con múltiples componentes a través de un método de reacción suave también despertó interés industrial de dicho proceso.

La familia de materiales mesoporosos de sílice M41S sintetizados por Kresge, Beck y col. en 1992, que significó una revolución en el campo de materiales mesoporosos, constituían materiales híbridos ya que en su superficie contaban con grupos metilo debido a los precursores utilizados.<sup>11</sup> A partir de ese momento la variedad de nuevos materiales mesoporosos híbridos ha crecido enormemente,<sup>34</sup> incorporando desde grupos funcionales pequeños hasta macromoléculas,<sup>62-64</sup> y pasando de materiales basados en sílice a materiales de óxidos de metales de transición.<sup>65</sup>

Los materiales mesoporosos híbridos resultan interesantes para procesos de adsorción, porque cuentan con la ventaja de poseer gran área superficial que puede modificarse para obtener adsorbentes selectivos. Particularmente en el tratamiento de efluentes líquidos, en la mayoría de los procesos industriales de adsorción se usa carbón activado, arcillas o polímeros de intercambio iónico. Estos materiales cuentan con baja o nula selectividad, por lo tanto, se agotan rápidamente. Los materiales mesoporosos híbridos pueden diseñarse de manera que tengan afinidad por un adsorbato específico y así captarlo de manera preferencial de la corriente líquida, lo que los convierte en materiales de mayor eficiencia.<sup>66,67</sup> Los materiales más estudiados para este propósito se basan en SiO<sub>2</sub> obtenido a través del proceso sol-gel.<sup>57,68-70</sup> El uso ubicuo de SiO<sub>2</sub> como matriz se reside en la estabilidad del enlace Si-C durante la formación del óxido, que permite la producción en un paso de una red inorgánica con funcionalidades orgánicas.<sup>61</sup> Pero una de las limitaciones que encuentra el SiO<sub>2</sub> como matriz mesoporosa de materiales híbridos es su solubilidad en medios acuosos ácidos y básicos,<sup>15</sup> que es beneficiada por la gran área superficial disponible.<sup>30,71</sup> El TiO<sub>2</sub> surge así como una alternativa atractiva a tener en cuenta por ser un material estable, con menor solubilidad que el SiO<sub>2</sub> en medios acuosos ácidos (hasta valores de pH = 3),<sup>13</sup> y ligeramente básicos,<sup>71</sup> y también por la posibilidad de sintetizarlo con estructura mesoporosa y convertirlo en un material híbrido, ya sea durante el proceso de síntesis o en una etapa de funcionalización posterior.<sup>72</sup>

### 1.3.2. Post-funcionalización utilizando organoalcoxilanos

Existen varios métodos para la obtención de materiales mesoporosos híbridos a partir de precursores inorgánicos (por ejemplo un alcóxido de silicio o de titanio), un porógeno y la función orgánica.<sup>30,73</sup> En este trabajo se utilizó como método el de post-funcionalización que consiste en la reacción de un óxido, previamente sintetizado y libre de surfactante, con una molécula bifuncional que contiene un grupo de anclaje y un grupo orgánico que aporta determinada funcionalidad. La unión formada entre la molécula y el óxido puede ser de tipo covalente o de coordinación. Usando este método los grupos funcionales orgánicos quedan expuestos en la superficie y el grado de funcionalización del material depende de los sitios de anclaje disponibles en la superficie del óxido.

Los organoalcoxilanos, de fórmula general R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n</sub>, son moléculas que revolucionaron la fabricación de materiales de uso diario y son reactivos clave en los procesos sol-gel para la funcionalización de óxidos o como precursores para la construcción de los bloques moleculares.<sup>74,75</sup> La hidrólisis del grupo OR' (por ejemplo grupos metoxi o etoxi) puede formar enlaces covalentes con superficies hidroxiladas, como las del SiO<sub>2</sub> o las de los óxidos de metales de transición, y su utilización funciona como conector entre los componentes orgánicos e inorgánicos (Figura 1.5).<sup>9</sup> La función no hidrolizable R (en este trabajo los grupos alquilfosfonatos) pasa a ser un grupo funcional en la superficie de la matriz. Esta característica permite brindar determinadas propiedades texturales y funcionales (hidrofobicidad, adsorción selectiva, etc.) mientras se mantienen las propiedades del material basal (densidad, índice de refracción, magnetismo).

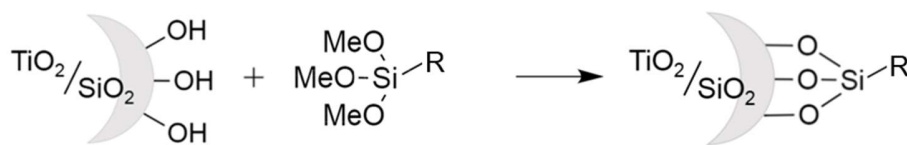


Figura 1.5. Esquema de post-funcionalización de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  usando trialcoxisilanos.

Para cumplir los requerimientos de las nuevas aplicaciones, es deseable que la producción de organoalcoxisilanos cuente con métodos de síntesis simples y efectivos para la conformación de una librería de precursores químicos,<sup>76-80</sup> pero esta necesidad muchas veces no es satisfecha por el mercado.

### 1.3.3. Química clic y derivados

El concepto de “química-clic” fue introducido por K. B. Sharpless y col. en 2001 y desde entonces se ha establecido como una herramienta práctica y versátil basada en un conjunto de criterios que deben cumplir las reacciones para enmarcarse dentro de la química-clic. Para que una reacción pueda clasificarse como clic debe cumplir ciertos criterios:<sup>81</sup>

- Ser modular.
- Ser de amplio alcance.
- Tener un rendimiento químico de conversión alto.
- Ser estereoespecífica (no necesariamente enantioselectiva).
- El producto debe ser estable en condiciones fisiológicas.
- Generar subproductos inocuos que puedan ser removidos por métodos no cromatográficos.
- En caso de ser necesaria, la purificación debe poder realizarse por métodos sencillos (como destilación o cristalización).

En cuanto al proceso debe reunir las siguientes características:

- Condiciones simples de reacción (idealmente insensible al oxígeno y al agua).
- Utilizar reactivos de fácil disponibilidad.
- No utilizar solventes, o utilizar solventes ambientalmente amigables (agua) o de fácil remoción.
- Facilidad para aislar el producto.

Desde la introducción del concepto, distintas reacciones que cumplen con los requisitos han aparecido o han sido revisitadas.<sup>82</sup> Y subsecuentemente también fue señalado por J. Lahann que, si bien inicialmente el concepto de química clic fue pensado para el área de síntesis farmacológica y la química medicinal, pronto se extendió, con gran éxito, a los campos de la ciencia de materiales, la química polimérica, y la biotecnología.<sup>83</sup> Este giro produjo la revisión del concepto de química clic, y los investigadores F. Du Prez y P. Espeel resaltaron los desarrollos recientes de rutas sintéticas bajo las premisas: “insiprada-en-clic”, “basada-en-clic” o “clic-derivada”.<sup>82</sup> Esta revisión apunta a los enfoques en la modificación química que comparten algunas de las características postuladas por Sharpless. Puesto que diversos campos de la química tomaron la metodología clic, cada uno define condiciones específicas y destaca ciertas ventajas de las reacciones clic. Por poner un ejemplo, existen diferencias claras en los procesos involucrados en la modificación superficial de materiales y la síntesis de polímeros. Mientras en la modificación superficial generalmente no se requiere una etapa de purificación, y el rendimiento de la reacción rara vez se controla; la reacción de anclaje de moléculas con cinética rápida y de manera ortogonal son importantes.

En el caso de la síntesis polimérica, es importante atender los procesos de purificación y separación de las mezclas de polímeros como un paso esencial para la obtención de productos puros.<sup>84</sup>

### Reacción de adición radicalaria tiol-eno fotoiniciada

Dentro del “conjunto de herramientas” de la química clic, la reacción de adición radicalaria tiol-eno fotoiniciada (ARTEF), es de gran interés por ser sencilla de llevar a cabo, contar con variedad de reactivos disponibles, y desarrollarse en condiciones suaves que resultan compatibles con una gran cantidad de grupos funcionales.<sup>85</sup> Esta reacción, conocida desde la década de 1970, cuenta con las siguientes características:

- Es ortogonal a una gran parte de los grupos funcionales (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -NHCO-R, -COH).
- No requiere condiciones anhidras o de ausencia de oxígeno.
- Se beneficia de la gran disponibilidad comercial de diferentes tioles y alquenos.
- La fotoiniciación es un aspecto atractivo para la funcionalización de superficies.
- La cantidad de solventes puede ser minimizada, y si los reactivos lo permiten se puede hacer sin solvente.

### Mecanismo de la reacción de adición radicalaria tiol-eno

La reacción de adición radicalaria tiol-eno implica la adición de un tiol a un alqueno, o hidrotiolación, como se muestra en la Figura 1.6:

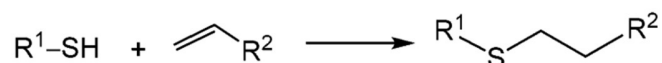


Figura 1.6. Reacción de adición tiol-eno.<sup>9</sup>

La reacción se puede iniciar térmica o fotoquímicamente, luego de la abstracción del H del tiol por un iniciador de radicales, esto genera el radical tíolo ( $\text{R}^1\text{S}^\bullet$ ) altamente reactivo, que ataca de manera eficiente a una molécula de alqueno ( $\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); que por adición al doble enlace produce un radical centrado en el carbono ( $\text{R}^1\text{SCH}_2\text{C}^\bullet\text{HR}^2$ ) capaz de abstraer un  $\text{H}^\bullet$  de una molécula de tiol ( $\text{R}^1\text{SH}$ ), generando un nuevo radical tíolo. Este último paso puede considerarse una etapa de propagación, en la que un solo radical tíolo causa una cadena de reacciones químicas, similar al crecimiento de las cadenas en la polimerización por radicales libres. Es esta característica, sumada a la velocidad de la reacción, es la razón por lo que las reacciones de polimerización tiol-eno lleven más de setenta años siendo estudiadas.<sup>86</sup> Una versión detallada del mecanismo puede verse en la Figura 1.7:

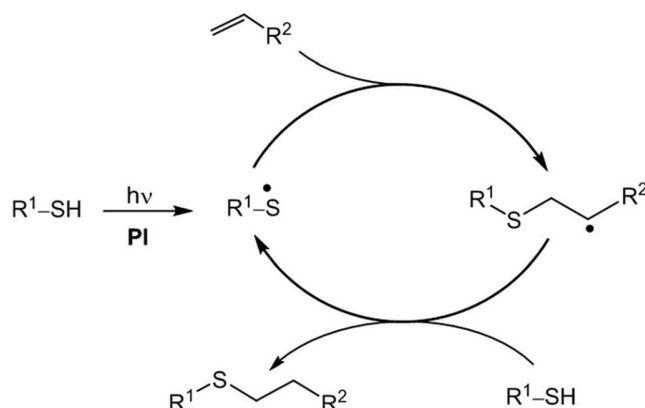


Figura 1.7. Mecanismo de reacción de la adición radicalaria tiol-eno fotoiniciada.<sup>9</sup>

La tasa de propagación de la adición radicalaria depende fuertemente de las características moleculares de los compuestos involucrados, como la densidad electrónica del alqueno, la fuerza del enlace S-H, y de la habilidad para abstraer el H por el radical carbono intermediario.

Otra ventaja de la adición tiol-eno, es que no se ve inhibida por la presencia de oxígeno (al contrario de la mayoría de las reacciones de entrecruzamiento radicalaria). Los radicales peroxilo, formados por captación de oxígeno, pueden reaccionar con el grupo tiol y contribuir a la propagación de la reacción.<sup>87</sup> Este aspecto representa uno de los puntos fuertes de la reacción ARTEF con un impacto significativo hacia el escalado industrial, al simplificar las condiciones necesarias para la producción en masa.

### Fotoiniciación

El mecanismo de reacción de la adición tiol-eno fotoiniciada es el mismo que cuando se realiza con un iniciador térmico, como se explicó en los párrafos anteriores.<sup>85</sup> Lo que distingue a este método es el uso de luz para la producción de radicales tílo, pudiéndose controlar espacial y temporalmente eligiendo el momento y lugar de irradiación. A continuación, se listan los métodos de fotoiniciación disponibles:

**Fotoiniciación directa:** la manera más simple de iniciar la reacción ARTEF es generando radicales tílo ( $RS^{\bullet}$ ) a través de una ruptura homolítica.<sup>88</sup> Los radicales tílo pueden generarse en su mayoría con luz de longitudes de onda entre 200 y 250 nm; y aunque la irradiación con luz por encima de los 300 nm es ineficiente, bajo iluminación continua, puede generar (lentamente) una concentración de estado estacionario disminuyendo las reacciones de terminación. A pesar de la simplicidad aparente de este método, se requieren largos tiempos de exposición y fotones de alta energía, que pueden comprometer la estabilidad de las moléculas involucradas.

**Fotoiniciadores moleculares:** es una manera más eficiente de producción de radicales tílo y se basa en la excitación de moléculas fotoiniciadoras con luz. En general, pueden clasificarse en dos grupos: fotoiniciadores por ruptura y fotoiniciadores de transferencia de hidrógeno. En el caso de los fotoiniciadores por ruptura se forman dos radicales que pueden insertarse en el doble enlace del alqueno o abstraer el hidrógeno del grupo tiol, iniciando la secuencia en cadena de la reacción ARTEF. En el caso de los fotoiniciadores de transferencia de hidrógeno, el fotoiniciador excitado secuestra el hidrógeno del grupo tiol, generando así el radical tílo. Este tipo de iniciadores son menos eficientes debido a que tienen menor rendimiento cuántico para la producción de radicales reactivos.<sup>89</sup> A pesar de esto, son muy

utilizados industrialmente por tener una buena relación costo-beneficio. En este trabajo se utilizará como iniciador la benzofenona perteneciente a este último tipo.

La reacción ARTEF resulta una herramienta útil para la síntesis de trialcoxisilanos modificados que puedan unirse a través de enlaces fuertes a la superficie de materiales silíceos y óxidos metálicos de transición, y de esta manera incorporen grupos funcionales que confieran a los materiales híbridos propiedades de afinidad y selectividad deseadas.

En este contexto, resulta interesante aprovechar los aspectos derivados de la química-clic, basados en la reacción ARTEF, para la síntesis de funcionalizantes y modificación superficial de los óxidos de silicio y titanio, destacándose la posibilidad de obtener moléculas no disponibles en el mercado.

### 1.3.4. Grupos funcionales de interés

Al diseñar ligandos para que complejen selectivamente especies metálicas específicas es importante seleccionar los mejores atributos electrónicos, estéricos y estereoquímicos de todos los disponibles. Un concepto clave es la teoría de ácido-base fuerte-débil, introducido por R. Pearson en la década de 1960.<sup>90,91</sup> Este concepto se enfoca en la polarizabilidad del par ácido-base, y en el impacto que ésta tiene en la afinidad recíproca del par. Los ácidos de Lewis altamente polarizables, es decir, ácidos débiles de átomos grandes ricos en electrones donde la nube electrónica es fácilmente distorsionada por una influencia externa, interactúan más efectivamente con bases de Lewis débiles, también polarizables. Los ácidos de Lewis no polarizables (ácidos fuertes, especies altamente electropositivas en las que la nube electrónica es casi inexistente o difícilmente distorsionada) interactúan más intensamente con bases de Lewis fuertes no polarizables. De esta manera al diseñar un material complejante para un ion fuerte, se debe construir a su alrededor un campo de ligandos fuertes.

Por regla general, los cationes de tierras raras y actínidos tienden a ser ácidos de Lewis bastante fuertes como resultado de sus estados de oxidación altos. Los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y fosfonatos ( $\text{RP}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ , con R: orgánico) son conocidos por tener afinidad por estos cationes (en la naturaleza estos elementos se encuentran en fosfatos minerales) y tienden a formar complejos con ellos,<sup>70</sup> por eso se usan en los procesos de extracción líquido-líquido. A saber, el proceso PUREX (por *Plutonium uranium extraction*) usa tradicionalmente como agente extractante el tributilfosfato (TBP), el proceso TRUEX (de *Tansuranic extraction*) utiliza una mezcla de TBP y óxido de octil(fenil)-N,N-diisobutilcarbamoil-metil-fosfina (un derivado de CMPO), y el proceso TALSPEAK (*Trivalent actinide-lanthanide separation by phosphorus reagent extraction from aqueous complex*) utiliza típicamente ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP). La estructura de estos agentes extractantes se muestra en la Figura 1.8.

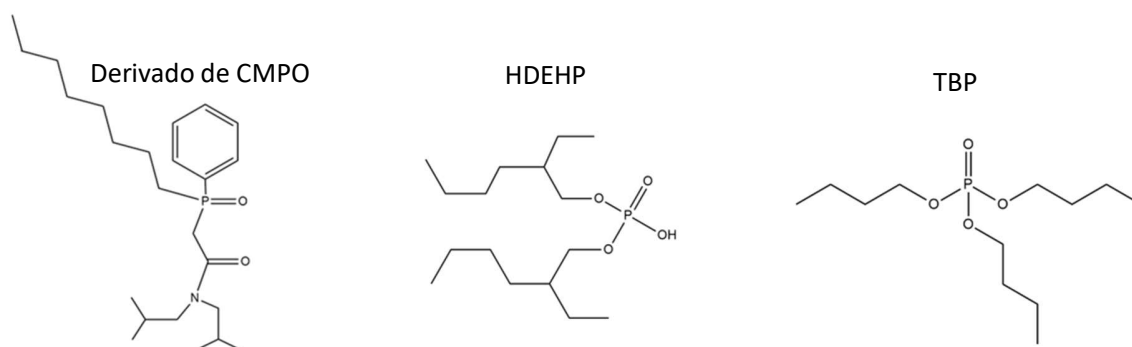


Figura 1.8. Ligandos orgánicos de fósforo usados en los procesos de extracción líquido-líquido.

Inspirados en estos compuestos se eligieron para este trabajo derivados orgánicos del ácido fosfónico ( $\text{RPO}(\text{OH})_2$ ) como grupo funcional a incorporar a las matrices adsorbentes sintetizadas. Otro punto destacable que lo diferencia de otros grupos que contienen fósforo es su mayor estabilidad hidrolítica respecto a los ésteres de fosfato ( $-\text{OPO}(\text{OR})_2$ ) o su estabilidad frente a la oxidación respecto a los grupos fosfinatos ( $-\text{PO}(\text{OR})\text{H}$ ). Como el grupo fosfónico presenta afinidad por la superficie del  $\text{SiO}_2$ <sup>92</sup> y del  $\text{TiO}_2$ ,<sup>93</sup> se evaluaron dos compuestos de fósforo para la incorporación de la funcionalidad: el ácido vinilfosfónico (VPA), y el dietilalilfosfonato (DEAP) que tiene los grupos ácidos protegidos (Figura 1.9). Este último compuesto se usó para evitar el posible anclaje a la superficie de los óxidos a través del grupo funcional fosfónico.<sup>92-96</sup>

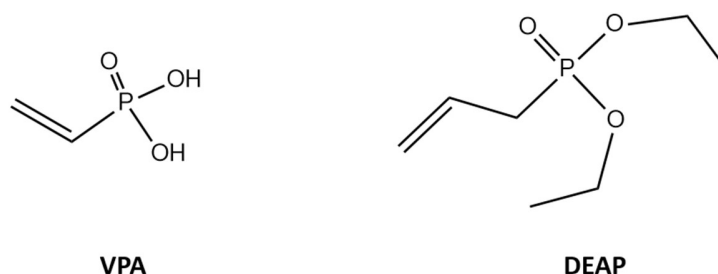


Figura 1.9. Precursores a utilizar para incorporar funcionalidades a las matrices inorgánicas: ácido vinilfosfónico (VPA) y dietilalilfosfonato (DEAP).

## 1.4. Adsorción

Como se mencionó anteriormente los procesos de adsorción sólido-líquido en fase acuosa resultan atractivos como reemplazo de los procesos de extracción líquido-líquido que utilizan solventes orgánicos. La adsorción es un proceso que ocurre cuando una superficie sólida es expuesta a un gas o un líquido, y se define como el enriquecimiento del material o incremento de la densidad del fluido en las proximidades de la interfase.<sup>97</sup> Dependiendo del tipo de enlace involucrado se la puede clasificar en:

- Fisorción: no se produce intercambio de electrones y por lo tanto no existe un enlace químico. Las energías de interacción son de unas pocas kcal/mol. La adsorción puede darse en multicapas.



- Quimisorción: involucra la formación de un enlace químico entre los sitios disponibles del adsorbente y las moléculas de adsorbato. Es más fuerte y estable que la fisorción. Generalmente se forma una monocapa de adsorbato en la superficie.
- Intercambio iónico: involucra fuerzas electrostáticas atractivas entre los iones de adsorbato y los grupos funcionales cargados de la superficie.

Existen modelos matemáticos que describen los procesos de adsorción a través de la construcción de isothermas que relacionan la cantidad adsorbida con su concentración en equilibrio. En este trabajo se utilizó el modelo de Langmuir para describir el comportamiento del sistema durante la adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  de los materiales mesoporosos híbridos. El modelo de Langmuir es útil para procesos de quimisorción y realiza las siguientes aproximaciones que se ajustan al sistema de estudio:

- Existen sitios específicos de adsorción de energía equivalente.
- Sólo se adsorbe un ión por sitio.
- La adsorción de un ión en un sitio es independiente de la ocupación de los demás sitios (ausencia de interacciones adsorbato-adsorbato).
- La adsorción se produce formando una monocapa en la superficie (no multicapas).
- Existe un equilibrio dinámico adsorción-desorción.

La ecuación que describe este modelo es:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_{aq}}{1 + K \cdot C_{aq}}$$

Donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa de material en el equilibrio,  $C_{aq}$  es la concentración de adsorbato remanente en el equilibrio,  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción del material y  $K$  es una constante relacionada con la energía de adsorción que depende de la temperatura.

Los procesos de adsorción generalmente se cuantifican mediante experimentos de partición, es decir, *ex situ*. Aunque son métodos bien establecidos para estudiar el equilibrio y la velocidad, no proveen información sobre la naturaleza de la especie adsorbida, cuyas características se estudian con técnicas complementarias de espectroscopía o se infieren de procesos de modelización.<sup>98-101</sup> Para la realización de las isothermas de adsorción en este trabajo se aprovechó el hecho de que el ión elegido como modelo de los lantánidos y actínidos de interés, el  $\text{Eu}^{3+}$ , además de tener un comportamiento químico similar a dichos iones,<sup>102</sup> sin presentar actividad radiactiva, tiene propiedades luminiscentes que pueden ser aprovechadas *in situ* para seguir los procesos de adsorción. El sistema de trabajo, compuesto por una suspensión del material mesoporoso funcionalizado en presencia del ión modelo, ofrece la posibilidad de explotar las propiedades luminiscentes de éste para caracterizar el proceso de adsorción de manera directa (suprimiendo los pasos de filtrado o centrifugación). Dado que el espectro de emisión de los complejos de  $\text{Eu(III)}$  es sensible a la naturaleza del ligando que ocupa la primera esfera de coordinación,<sup>103,104</sup> las medidas de luminiscencia son una técnica útil para estudiar las interacciones entre los iones de este lantánido y los grupos funcionales de los adsorbentes modificados.<sup>102</sup> Por esta razón en este trabajo se estudió la adsorción de europio por parte de los materiales híbridos sintetizados.

## 1.5. Objetivos del trabajo de tesis

### 1.5.1. Objetivos generales

En base a las necesidades industriales de tratamiento de efluentes y a los requerimientos cada vez más específicos para cada contaminante en particular, se propuso el estudio de materiales híbridos sólidos diseñados específicamente para la adsorción de iones de tierras raras. Por lo descrito en los apartados anteriores, los materiales mesoporosos resultan altamente atractivos por la gran área superficial que presentan y por la posibilidad de funcionalizarlos de manera de conferirles afinidad por especies determinadas. En particular los óxidos de silicio y titanio mesoporosos son opciones atractivas al ser materiales ampliamente estudiados, abundantes, de alta área específica (SBA-15) y gran estabilidad en distintas condiciones ( $\text{TiO}_2$ ).

Para la síntesis de  $\text{SiO}_2$ , específicamente SBA-15, se utilizó el método de precipitación por ser una técnica robusta que permite obtener un material ampliamente caracterizado y de una estructura muy ordenada. Por otro lado, la síntesis de  $\text{TiO}_2$  se realizó por aerosol utilizando química sol-gel y el proceso de autoensamblado por evaporación en una sola etapa. El proceso de síntesis por aerosol tiene la ventaja de ser una operación unitaria establecida en la industria, y particularmente el proceso propuesto tiene la ventaja de utilizar agua como solvente y por lo tanto ser un proceso amigable con el medio ambiente. Estos dos aspectos permiten proyectar el eventual escalado industrial del proceso, y por eso se utilizó como método de síntesis de las matrices de  $\text{TiO}_2$ .

La síntesis de los funcionalizantes a través de las herramientas de química clic permite demostrar su valor como un método simple de obtención de grupos funcionales anclables a materiales silíceos y óxidos de metales de transición.

Dado que existe la posibilidad de que el funcionalizante se ancle a la superficie a través de los grupos fosfonato en lugar de los grupos alcoxilano, se utilizó como alternativa para la post-funcionalización un compuesto con el grupo fosfonato protegido (DEAP). Y para el funcionalizante que presenta el grupo ácido libre (VPA) se evaluaron las modificaciones usando dos estrategias posibles reportadas en bibliografía:<sup>105,106</sup> 1) post-funcionalización con el silano derivatizado por ARTEF y 2) post-funcionalización con un mercapto alcoxilano y su posterior modificación a través de la reacción ARTEF entre los grupos alqueno de los fosfonatos y el grupo tiol del silano anclado a la superficie. A esta última estrategia se referirá como post-funcionalización + foto-clic.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue la generación de materiales basados en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  mesoporosos funcionalizados con trialcóxilos modificados con grupos ácido fosfónico y derivados, y su evaluación frente a la adsorción en solución acuosa de iones lantánidos de gran interés en la industria nuclear.

### 1.5.2. Objetivos particulares

- Síntesis de dióxido de titanio mesoporoso en forma de polvos, por el método atomizado-secado usando F127<sup>®</sup> como agente moldeante de poro.
- Síntesis de dióxido de silicio mesoporoso en forma de polvos por precipitación usando P123<sup>®</sup> como agente moldeante de poro.
- Evaluación de distintos tratamientos térmicos para el  $\text{TiO}_2$  (para eliminación del surfactante) con el objetivo de maximizar el área superficial.

- Modificación de trialcoxisilanos comerciales con grupos ácido fosfónico y derivados utilizando la reacción clic de adición radicalaria tiol-eno fotoiniciada.
- Funcionalización de los materiales de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante post-funcionalización con los alcoxisilanos derivatizados.
- Funcionalización de TiO<sub>2</sub> mediante post-funcionalización + foto-clic.
- Evaluación de los materiales mesoporosos híbridos obtenidos frente a la adsorción de Eu<sup>3+</sup> como modelo de iones de interés en la industria nuclear.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1. Esquema general de trabajo

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama del esquema de trabajo seguido, y los compuestos involucrados en la funcionalización. Comprende a grandes rasgos la síntesis de las matrices mesoporosas, la síntesis de los funcionalizantes, y las diferentes estrategias de funcionalización y modificación superficial utilizadas para la obtención de los materiales híbridos. Y su posterior evaluación como adsorbentes de  $\text{Eu}^{3+}$ .

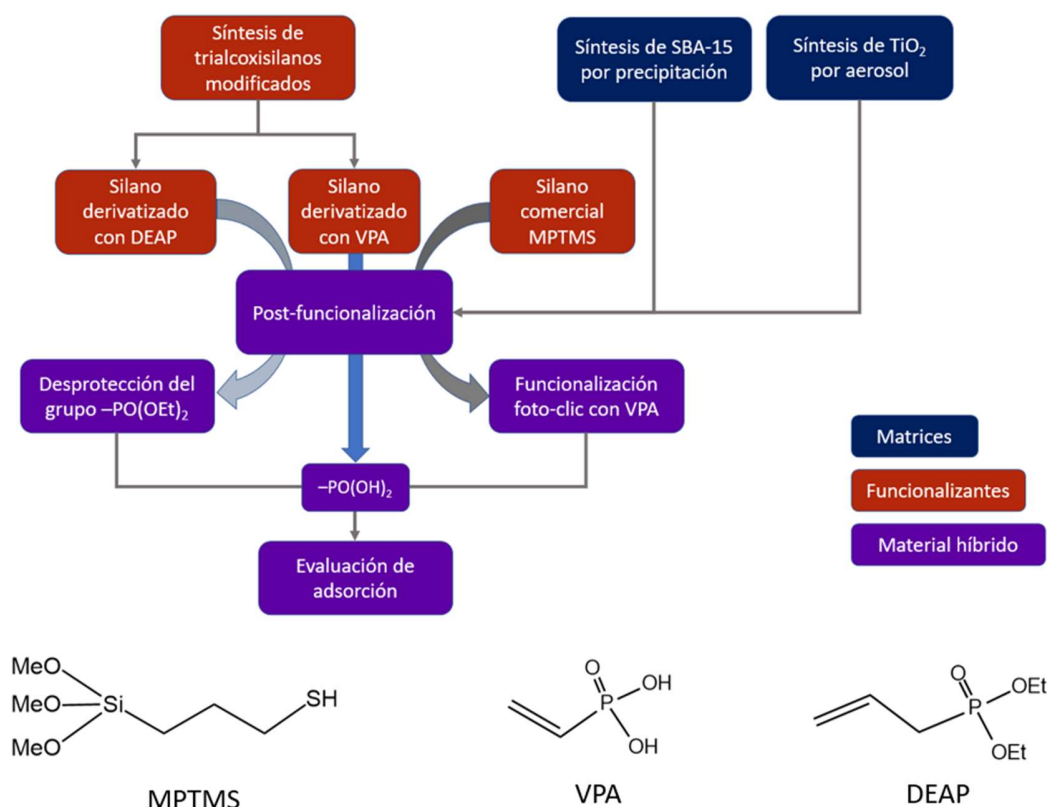


Figura 2.1. Esquema de trabajo y compuestos utilizados: ácido vinil fosfónico (VPA), dietililfosfonato (DEAP), mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS).

### 2.2. Materiales utilizados

En la Tabla 2.1 se listan los materiales utilizados para el desarrollo del trabajo.

Material	Procedencia	Pureza
(3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS)	Sigma-Aldrich	95%
Acetilacetona (ACAC)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Acetonitrilo (MeCN)	Merck	99% y destilado

Ácido acético glacial	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Ácido clorhídrico (HCl)	Merck	Para análisis 37%
Ácido vinilfosfónico (VPA)	Sigma-Aldrich	97%
Agua	Milli-Q	18 MOhm
Benzofenona	Sigma-Aldrich	99%
Bromotrimetilsilano (TMSBr)	Sigma-Aldrich	≥ 98%
Éster de dietilalilfosfonato (DEAP)	Sigma-Aldrich	98%
Isopróxido de titanio	Sigma-Aldrich	97%
Metanol	Sigma-Aldrich	99,8% anhidro
Pluronic F127® (~12600 g/mol)	Sigma-Aldrich	-
Pluronic P123® (M <sub>n</sub> ~5,800)	Sigma-Aldrich	-
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Fluka	98%
Tetrahidrofurano (THF)	Merck	Para análisis ACS
Tolueno	Sintogran	Para análisis ≥ 99,5% seco

Tabla 2.1. Materiales utilizados.

Los solventes orgánicos para la síntesis de los funcionalizantes y la funcionalización se prepararon de la siguiente forma:

Metanol anhidro: Se destiló descartando cabeza y cola y luego se reflujo sobre virutas de magnesio despasivadas y activadas con I<sub>2</sub>, se volvió a destilar y se guardó en atmósfera de N<sub>2</sub> sobre tamices moleculares de 3 Å activados.

Tolueno seco: se destiló y se guardó en atmósfera de N<sub>2</sub> sobre tamices moleculares de 4 Å activados.

THF: secado con tamices moleculares de 4 Å activados.

MeCN: se destiló y se guardó en atmósfera de N<sub>2</sub> sobre tamices moleculares de 3 Å activados.

## 2.3. Síntesis de las matrices mesoporosas

### 2.3.1. Síntesis de partículas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> por aerosol

La síntesis de TiO<sub>2</sub> se realizó en un secador por atomización Büchi-B290 (Figura 2.2) tomando como base un procedimiento descrito en literatura.<sup>59</sup> Las condiciones de síntesis se optimizaron para la aplicación, ensayando dos condiciones con distinta relación molar surfactante/titanio, y evaluando dos temperaturas de calcinación para la eliminación del surfactante en cada caso.

Para la primera condición de síntesis se agregaron en un Erlenmeyer de 500 ml 7,63 g de ACAC, 7,63 g de ácido acético para formar la mezcla complejante del precursor metálico, de manera de moderar las reacciones de hidrólisis y condensación. Luego se agregaron 1,88 g de isopropóxido de titanio. A continuación, se añadieron a la mezcla, con agitación y gota a gota, 236 g de agua. Posteriormente se adicionaron 1,1 g de F127®. En la segunda condición de síntesis se repitieron los pasos utilizando 3,3 g del surfactante F127®. Una vez disuelto el surfactante se utilizó la solución para el proceso de aerosol.

La solución se introdujo en el equipo a un flujo de 3,33 ml/min, utilizando la bomba peristáltica del mismo. Esta solución se dispersó, a través de un atomizador de dos fluidos, en contacto con un flujo de aire de atomización de 2,5 m<sup>3</sup>/h, dentro de la cámara de secado. En esta cámara el líquido atomizado se puso en

contacto con una corriente de aire caliente con un flujo de 38 m<sup>3</sup>/h, en modo co-corriente, que inicialmente se encuentra a 220 °C. Las partículas secas se separaron del gas utilizando el ciclón del equipo.

El polvo obtenido se calcinó en un horno tubular a dos temperaturas. La mitad con una rampa de 1 °C/min hasta 350 °C y manteniendo esa temperatura durante 6 h y la otra mitad se calcinó con la misma rampa hasta 400 °C manteniendo dicha temperatura por 6 h. En cada lote de síntesis se obtuvo aproximadamente 0,3 g de material particulado después del tratamiento térmico, dando un rendimiento global según la cantidad de titanio del 63 %. El bajo rendimiento puede explicarse en parte debido al material que queda adherido a las paredes del equipo y no es posible recuperar. Esto es un punto a optimizar para futuras síntesis.

Se obtuvieron de esta manera 4 muestras distintas de material: T1F-350, T1F-400 para la primera condición de síntesis y ambos tratamientos térmicos; y T3F-350 y T3F-400 para la condición con el triple de surfactante y ambos tratamientos de calcinación. En la nomenclatura T corresponde a la matriz de TiO<sub>2</sub>, 1 o 3 a la cantidad de surfactante utilizado, F al tipo de surfactante (F127®) y 350 o 400 a la temperatura de calcinación. Las muestras de matrices sintetizadas se resumen en la Tabla 2.2 (página 26).



Figura 2.2. Secador por atomización Buchi B-290.  
Adaptada del manual del equipo.

### 2.3.2. Síntesis de SBA-15 por precipitación

La SBA-15 se sintetizó siguiendo un procedimiento descrito en literatura<sup>42</sup> que se detalla a continuación:

En un vaso de precipitados de 250 ml se agregaron 2 g de P123<sup>®</sup>, 15 g de agua y 60 g de HCl 2 M. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente con agitación hasta la disolución del P123<sup>®</sup>. Luego se colocó en un baño termostático a 35 °C y se adicionaron 4,25 g de TEOS, se tapó con un vidrio de reloj y se dejó con agitación por 20 h. Para la etapa de envejecimiento se detuvo la agitación y se elevó la temperatura a 90 °C, dejando el sistema tapado por otras 24 h. Luego se filtró el material utilizando un equipo de filtración con frita y con membrana de Nylon de 0,45 µm. Se lavaron las partículas con agua hasta que la generación de espuma fue mínima, después se enjuagó 3 veces con etanol y se secó en estufa a 60 °C. Se obtuvieron 2,55 g de material particulado sólido. El surfactante se eliminó por calcinación con un tratamiento térmico en horno tubular con rampa de 1 °C/min hasta 500 °C y una isoterma de 6 h a esa temperatura. Luego del tratamiento se obtuvo 1,16 g de sólido, que representa un rendimiento del 95 % calculado a partir del silicio.

## 2.4. Modificación de silanos comerciales por reacción ARTEF

Para la síntesis de los funcionalizantes con la reacción ARTEF se utilizó mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) como el bloque que contiene al grupo de anclaje a la matriz y el tiol (que reacciona con el alqueno en la reacción ARTEF), y dos alquenos con diferentes fosfonatos: VPA, que tiene el grupo ácido fosfónico libre y DEAP, que tiene los grupos ácidos protegidos como ésteres. Estos alquenos aportan el grupo funcional de interés para la adsorción (Figura 2.3).

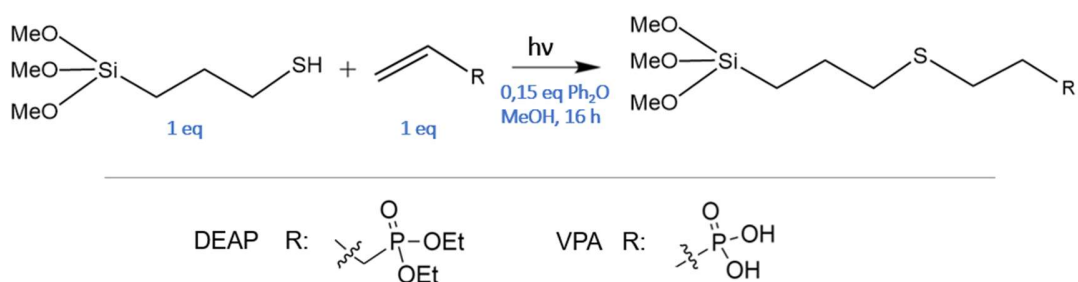


Figura 2.3. Reacción ARTEF entre MPTMS y alquenos con fosfonatos.

Para cada funcionalización se realizó una síntesis específica en la que el total de la mezcla de reacción se trasladó a la suspensión de funcionalización para asegurar que todo el funcionalizante obtenido se encuentre en la suspensión, ya que al no poder contar con volúmenes aditivos en la mezcla de reacción el fraccionamiento de la misma no es una opción viable.

Los funcionalizantes se sintetizaron en lotes de 0,204 mmol y 0,265 mmol para la funcionalización del TiO<sub>2</sub>, y 0,409 mmol para la funcionalización de la SBA-15. La cantidad 0,204 mmol se eligió con la intención de lograr el cubrimiento total de los titanoles superficiales disponibles en 100 mg de partículas de TiO<sub>2</sub> considerando que cada molécula de funcionalizante se enlaza a la matriz a través de un único punto de anclaje, de los tres disponibles, y sumando un exceso de funcionalizante del 50 % (relación molar titanoles/funcionalizante de 1,5). La cantidad de 0,265 mmol se eligió con un exceso del 100% (relación molar titanoles/funcionalizante de 2) para la condición anterior. Para estimar la cantidad de titanoles superficiales en 100 mg se usó el área específica medida por sorción de N<sub>2</sub> de las partículas sintetizadas (133 m<sup>2</sup>/g, Capítulo 3) y el valor de densidad superficial reportado en bibliografía de 6 -OH/nm<sup>2</sup>.<sup>107</sup> La cantidad de titanoles se mantiene cercana a ese valor para la estructura cristalina anatasa independientemente del método de síntesis del TiO<sub>2</sub>.<sup>107</sup>

Para las cantidades en la funcionalización de la SBA-15 se consideró un estudio hecho en bibliografía<sup>108</sup> en el que se funcionaliza SBA-15 con un trialcóxisilano modificado y se reporta un alto cubrimiento compatible con la formación de una monocapa y la unión del funcionalizante por tres puntos de anclaje. En base a este trabajo se realizó la funcionalización de SBA-15 con una relación molar silanoles/funcionalizante de 0,72.

Como el valor de densidad de grupos -OH superficiales de cada óxido no fue medido sino tomado de la literatura, se referirá a las muestras por su relación molar funcionalizante/Ti y funcionalizante/Si. Los lotes de 0,204 mmol y 0,265 mmol corresponden a relaciones molares de funcionalizante/Ti de 0,163 y 0,212 respectivamente. Y el lote de 0,409 mmol corresponde a la relación molar entre funcionalizante/Si 0,246 para la matriz de SBA-15.

A continuación, se describe el proceso de modificación con las cantidades correspondientes a 100 mg de TiO<sub>2</sub> con 0,265 mmol de funcionalizante.

Para la síntesis del silano derivatizado con DEAP, en un vial de 3 ml se disolvieron benzofenona (9 mg, 0,05 mmol), DEAP (48,2 mg, 0,265 mmol) y MPTMS (53 mg, 0,265 mmol) en 500 µl de metanol anhidro. La mezcla de reacción se irradió durante 16 h bajo agitación magnética suave utilizando una lámpara de luz negra de 18 W y 22", con longitud de onda máxima  $\lambda_{\text{máx}} = 362$  nm. El funcionalizante obtenido es el ((3-((3-trimetoxisilil)propil)tio)propil)fosfonato de dietilo (TMSDEAP), el cual fue utilizado para la post-funcionalización sin ningún tratamiento posterior en la misma mezcla de reacción de síntesis.

Para la modificación con VPA se realizó el mismo procedimiento, en un vial de 3 ml se disolvieron benzofenona (9 mg, 0,05 mmol), VPA (29,2 mg, 0,265 mmol) y MPTMS (53 mg, 0,265 mmol) en 500 µl de metanol anhidro. La mezcla de reacción se irradió durante 16 h bajo agitación magnética suave utilizando una lámpara de luz negra de 18 W y 22", con  $\lambda_{\text{máx}} = 362$  nm. El funcionalizante obtenido se denomina ácido 2-((3-((3-trimetoxisilil)propil)tio)etil)fosfónico (TMSVPA), el cual fue utilizado para la post-funcionalización sin ningún tratamiento posterior en la misma mezcla de reacción como se describe en el apartado siguiente.

El procedimiento fue el mismo variando las cantidades de manera proporcional para los lotes de 0,204 mmol y 0,409 mmol. Las reacciones se monitorearon por CCD de gel de sílice de 0,2 mm 60 F254 soportadas en aluminio usando una mezcla de ciclohexano y acetato de etilo en relación volumétrica 1:1 como eluyente y se revelaron con luz UV y una solución de KMnO<sub>4</sub>.

#### 2.4.1. Funcionalización con grupos fosfonatos por post-funcionalización y foto-clic

Las funcionalizaciones de TiO<sub>2</sub> con TMSDEAP se realizaron en dos solventes distintos: tolueno y THF. Para la incorporación del fosfonato ácido VPA al TiO<sub>2</sub> se evaluaron las estrategias de post-funcionalización y (post-funcionalización) foto-clic. En la funcionalización de la SBA-15 se utilizó la estrategia con mejores resultados de cubrimiento reportados en la tesis de M. V. Lombardo<sup>30</sup> que corresponden a la post-funcionalización en tolueno a temperatura ambiente.

Las post-funcionalizaciones se realizaron según el siguiente procedimiento: en viales de 20 ml se introdujeron 15 ml de suspensión de concentración 7 mg/ml de TiO<sub>2</sub> o SBA-15. A estas suspensiones se le agregó el volumen total de las mezclas de reacción de la síntesis de los funcionalizantes, y se dejó reaccionar durante 16 h con agitación. Para la funcionalización con el silano comercial se agregó directamente a la suspensión 56 µl de MPTMS (53 mg, 0,265 mmol). En la estrategia de post-funcionalización y foto-clic se realizó la funcionalización descrita con el silano comercial y luego se



agregaron 21,3  $\mu\text{l}$  de VPA (29,2 mg, 0,265 mmol), y 9 mg de benzofenona (0,05 mmol) a la suspensión, irradiándose durante 16 h con luz negra de  $\lambda_{\text{máx}} = 362 \text{ nm}$ .

Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 1500 rpm durante 5 min en tubos de vidrio, el sobrenadante se descartó, el material particulado se resuspendió en etanol en tubos Falcon plásticos de 50 ml y se centrifugo a 4000 rpm durante 10 minutos. El lavado con etanol se repitió dos veces más. El material se secó en estufa a 60 °C por 10 minutos y luego en desecador con vacío de 280 torr por 10 h.

Se obtuvieron de esta manera las muestras: T1F-350-DEAP-163-tol, T1F-350-DEAP-212-tol, T1F-350-DEAP-212-THF, T1F-350-VPA-212-tol, T1F-350-MPTMS-212-tol, T1F-350-MPTMS-212-THF, T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol, SBA-DEAP-246-tol, SBA-VPA-246-tol. Donde la primera parte del nombre corresponde a la matriz utilizada (y su tratamiento térmico para el  $\text{TiO}_2$ ), luego al funcionalizante (silanos derivados de DEAP y VPA, y MPTMS sin modificar), la cuarta parte corresponde a la relación molar entre funcionalizante y Ti o Si según corresponda la matriz, y la última al solvente de funcionalización. Todas las muestras y condiciones se detallan en la Tabla 2.2.

Muestra	Matriz	Surfactante (tipo y Relación molar surf/Ti o Si)	Temperatura calcificación	1° funcionalizante - Relación molar función/Ti o Si	2° funcionalizante - Relación molar función/Ti o Si	Solvente de funcionalización
SBA-SC	SiO <sub>2</sub>	P123 – 0,017	-	-	-	-
T1F	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	-	-	-	-
T3F	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,039	-	-	-	-
T1F-350	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	-	-	-
T1F-400	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	400 °C	-	-	-
T3F-350	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,039	350 °C	-	-	-
T3F-400	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,039	400 °C	-	-	-
SBA	SiO <sub>2</sub>	P123 – 0,017	500 °C	-	-	-
T1F-350-DEAP-163-tol	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	TMSDEAP – 0,163	-	Tolueno
T1F-350-DEAP-212-tol	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	TMSDEAP – 0,212	-	Tolueno
T1F-350-DEAP-212-THF	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	TMSDEAP – 0,212	-	THF
T1F-350-VPA-212-tol	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	TMSVPA – 0,212	-	Tolueno
T1F-350-MPTMS-212-tol	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	MPTMS – 0,212	-	Tolueno
T1F-350-MPTMS-212-THF	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	MPTMS – 0,212	-	THF
T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol	TiO <sub>2</sub>	F127 – 0,013	350 °C	MPTMS – 0,212	VPA – 0,212	Tolueno
SBA-DEAP-246-tol	SiO <sub>2</sub>	P123 – 0,017	500 °C	TMSDEAP – 0,246	-	Tolueno
SBA-VPA-246-tol	SiO <sub>2</sub>	P123 – 0,017	500 °C	TMSVPA – 0,246	-	Tolueno

Tabla 2.2. Nomenclatura de muestras.

### 2.4.2. Desprotección del grupo -PO(Et)<sub>2</sub>

Se ensayó, en la muestra SBA-DEAP-246-tol, la desprotección de los grupos -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> del TMSDEAP utilizando un método reportado en bibliografía.<sup>109,110</sup> En un vial de 5 ml se añadieron 50 mg de la muestra de SBA-15 funcionalizada; 3 ml de MeCN y 258 mg (1,68 mmol) de TMSBr. El vial cerrado se puso en un baño de arena a 50 °C con agitación durante 24 h. Luego se retiró del baño de arena y se evaporó el solvente con una corriente de N<sub>2</sub>. Posteriormente se agregaron 2,5 ml de agua y se colocó el vial en un baño de silicona a 100 °C con agitación durante 30 h. Pasado este tiempo, la suspensión se separó en dos fracciones: una hidrofóbica, que se mantuvo pegada a las paredes y el fondo del vial, y una más hidrofílica, que se encontraba suspendida y se recuperó por centrifugación. Ambas fracciones se lavaron con agua y se secaron en desecador con vacío de 280 torr durante 8 h.

## 2.5. Evaluación de la adsorción de iones metálicos

Para estudiar la adsorción de iones metálicos se utilizó Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como fuente de Eu<sup>3+</sup>, se ensayaron las matrices sin funcionalizar y funcionalizadas. La adsorción se evaluó *in situ* siguiendo la emisión de luminiscencia del europio en un fluorímetro PTI QuantaMaster 4 CW equipado con una lámpara de xenón de 75 W. Como la emisión del Eu(III) es sensible a la naturaleza de los ligandos que ocupan primera esfera de coordinación<sup>102</sup> es posible utilizar la espectroscopía de fluorescencia para observar la interacción entre los iones de Eu<sup>3+</sup> y los grupos funcionales anclados a la superficie de las matrices.

Para las muestras que presentaron capacidad adsorptiva, se construyó una isoterma de adsorción (T = 23 ± 2 °C) con el fin de caracterizar fisicoquímicamente el sistema. En la elaboración de estas isotermas se utilizaron suspensiones de 1 mg/ml de material en agua y se añadieron distintos volúmenes de una solución de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> variando la concentración final desde 0,04 mM a 3 mM, manteniendo el pH en 4,5 utilizando KOH como base. El procedimiento en más detalle es el siguiente: en viales de 5 ml se añadieron 3 ml de la suspensión del material y se adicionaron distintos volúmenes de una solución de la sal de Eu. Se midió el pH y se llevó a 4,5 con KOH 0,05 M. Una vez estabilizado el pH, se procedió en cada caso a medir el espectro de emisión de Eu del sistema en una cubeta de cuarzo con agitación. La longitud de onda de excitación fue λ<sub>ex</sub> = 394 nm, se utilizaron 3 filtros en el haz de excitación Schott BG3, el espectro se midió entre 550 nm y 750 nm. El paso fue cada 1 nm, el tiempo de integración de 0,1 s y se tomó el promedio de tres medidas para la elaboración de cada espectro.

## 2.6. Técnicas de caracterización

### 2.6.1. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para caracterizar la morfología de las partículas y su distribución de tamaños. Se utilizaron dos microscopios sensando electrones secundarios: un microscopio de barrido con emisión de campo (FEG-SEM) Carl Zeiss NTS Supra 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas-FCEN-UBA; y un microscopio SEM-FEI Quanta 200 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes-CNEA.

La siembra de las muestras se realizó por goteo de una suspensión diluida sobre silicio pegado al soporte de aluminio con cinta de carbono bifaz (para asegurar una buena dispersión y poder diferenciar los tamaños de las partículas). Las micrografías obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ.<sup>111</sup>

### 2.6.2. Espectroscopía de energía dispersiva de electrones

La técnica de espectroscopía de energía dispersiva de electrones (EDE) permite el análisis elemental de materiales a través de la excitación de la muestra con un haz de electrones. Esta técnica se utiliza acoplada a un microscopio electrónico, en este caso el detector estaba acoplado al microscopio electrónico de la Gerencia de Materiales CAC-CNEA. El sensor utilizado fue un Edax Genesis Apolo X.

Para la siembra de las muestras los polvos se depositaron en seco, directamente sobre la cinta de carbono bifaz pegada al soporte de aluminio, para tener mayor cantidad de partículas concentradas para el análisis, de manera de aumentar la señal de la muestra y lograr mayor resolución reduciendo el error.

### 2.6.3. Microscopía 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.

### 2.6.4. Difracción de rayos X

Se utilizó difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina en el caso del TiO<sub>2</sub> midiendo en el rango de 2θ de 10 a 80 °. En esta configuración no se estudió la SBA-15 porque no posee ordenamiento cristalino a nivel atómico. Se usó un equipo PANalytical X'Pert PRO (40 kV, 40 mA) perteneciente a la Gerencia Química-CAC-CNEA, con una configuración θ-2θ Bragg-Brentano y radiación correspondiente a la transición Kα del Cu (λ = 1,54 Å).

Con esta técnica es posible calcular el tamaño de cristalita del material usando la Ecuación de Scherrer (1):<sup>112</sup>

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad (1)$$

Donde  $t$  es el tamaño promedio de los cristales,  $\lambda$  la longitud de onda de los fotones,  $\theta_B$  el ángulo de incidencia de los fotones,  $B$  es el ancho en radianes a media altura del pico de difracción menos el ancho instrumental para ese ángulo, y  $K$  corresponde a un factor de forma adimensional de los cristales siendo un valor típico 0,9.

También se utilizó difracción de rayos X para estudiar el orden de los poros en los óxidos a partir de la diferencia de densidad electrónica entre los poros y el material. Midiendo la difracción a bajos ángulos θ-2θ puede calcularse la distancia interporo usando la Ley de Bragg (2) y determinar si presentan ordenamiento, ya que las distancias entre poros están en el orden de los nanómetros. Las mediciones se hicieron con ángulos 2θ de 0,5 a 4,0 °.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

### 2.6.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La radiación infrarroja puede ser absorbida por el objeto de estudio produciendo un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Esto permite utilizar la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) para identificar grupos funcionales presentes en las muestras a través de la absorción de fotones en la región del infrarrojo. Las medidas con esta técnica se hicieron entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la región del espectro infrarrojo medio. Se utilizó para evaluar la eliminación del surfactante en la síntesis de las matrices y para determinar la presencia de las funciones incorporadas a las mismas. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro NICOLET Magna 560 (Gerencia Química-CAC-CNEA) en modo transmisión utilizando KBr para el armado de las pastillas.

### 2.6.6. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido acoplados a espectroscopía de masa

El análisis termogravimétrico (ATG) mide la variación de peso de la muestra mientras ésta está sometida a un aumento controlado de temperatura, y puede medirse simultáneamente el flujo de calor en la muestra. Con la información del peso y flujo de calor en un tratamiento térmico es posible obtener información sobre cambios químicos y físicos en las muestras. El análisis se hizo con un equipo SDT 600 (TA Instruments Inc.) acoplado a un espectrómetro de masas (EM) Discovery (Gerencia Química-CAC-CNEA) que permite obtener, en una sola operación, 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 bajo atmósfera de aire con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  como máxima temperatura. Se registraron las relaciones masa/carga entre 10 a 220 Da.

### 2.6.7. Sorción de nitrógeno

La sorción de gases inertes o relativamente inertes como el  $\text{N}_2$  puede usarse para determinar área específica, volumen, tamaño y distribución de poros en materiales mesoporosos.<sup>113,114</sup>

Cualquier molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a los enlaces no compensados y defectos que presenta la superficie con respecto al seno. Por esta razón las moléculas de nitrógeno se adsorben sobre la superficie de los óxidos mesoporosos debido a interacciones de Van der Waals.

A partir del análisis de los fenómenos de adsorción y desorción puede dividirse cada proceso en etapas y obtenerse información textural de cada etapa. En la primera etapa de adsorción las moléculas se adsorben en los microporos, que son los que poseen mayor energía de adsorción. Luego la adsorción continúa sobre la superficie hasta completar una monocapa, una vez completa la monocapa es posible calcular el área superficial. La adsorción continúa formando multicapas, a su vez que las moléculas se concentran en los defectos y mesoporos. Esta etapa concluye en la condensación capilar, este rango permite conocer la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos utilizando el radio de Kelvin en el modelo BJH. Para el cálculo de todas las magnitudes mencionadas es necesario aplicar modelos. Para calcular la superficie específica se puede utilizar el método de Langmuir<sup>115</sup> o el método BET<sup>116</sup> (por Brunauer, Emmett, Teller). La distribución y el tamaño medio de poros pueden calcularse por el método BJH (por Barret, Joyner y Halenda), que se basa en el hecho de que poros de distintos tamaños se llenan o vacían (dependiendo de la rama que se considere para aplicar el modelo) de nitrógeno a distintos valores de presión relativa.

La IUPAC clasifica las isothermas de adsorción en seis tipos según se observa en la Figura 2.4. Brevemente se caracterizan por:

- Isothermas tipo I: son isothermas reversibles tipo Langmuir, características de sólidos microporosos que presentan principalmente quimisorción en monocapa.
- Isothermas tipo II: son características de sólidos poco porosos con macro y mesoporosidad. El punto B indica el cubrimiento completo de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.
- Isothermas tipo III: son isothermas reversibles características de sólidos no porosos o macroporosos, con interacciones adsorbato - adsorbente débiles.
- Isothermas tipo IV: presentan ciclo de histéresis y son características de sólidos mesoporosos. Presentan adsorción en mono y multicapa.
- Isothermas tipo V: presentan ciclo de histéresis y son características de sólidos macro y mesoporosos con interacciones débiles adsorbato - adsorbente.
- Isothermas tipo VI: son características de procesos de adsorción por capas sobre superficies uniformes no porosas.

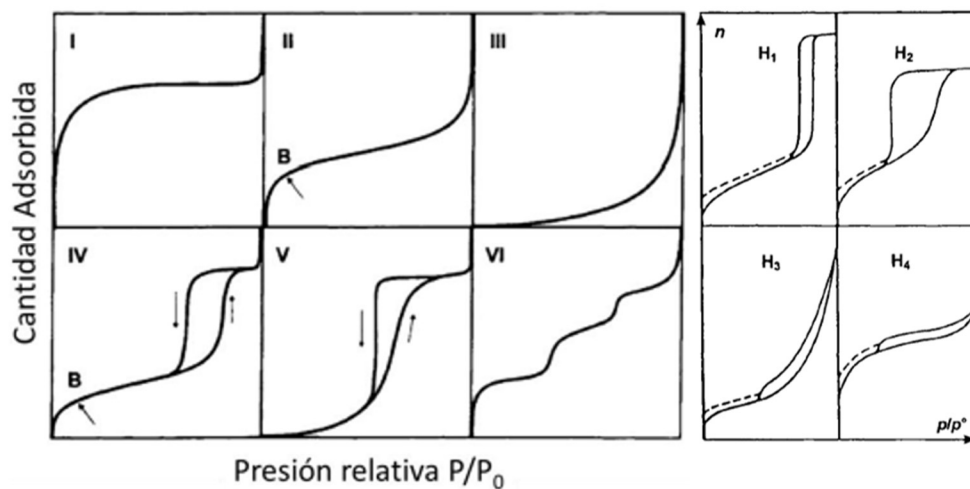


Figura 2.4. Tipos de isothermas de sorción gaseosa y ciclos de histéresis según IUPAC. (Adaptado).<sup>97</sup>

Las isothermas pueden clasificarse en subtipos como se muestra en la Figura 2.5, y según la forma del ciclo de histéresis, si lo presentan, como se ve a la derecha de la Figura 2.4.

- La histéresis H1 es característica de materiales con una distribución estrecha de tamaños de poro y de materiales que presentan poros cilíndricos con tamaño uniforme.
- La histéresis H2 puede deberse a poros tipo “cuello de botella” o a efectos de percolación debido a la interconexión en la red de poros, y también a tamaños y forma de poros no uniforme.
- La histéresis H3 es característica de materiales que se aglomeran formando placas dando lugar a poros en forma de rendijas de distribución no uniforme.
- La histéresis H4 es característica de materiales con poros estrechos en forma de rendijas con distribución uniforme.

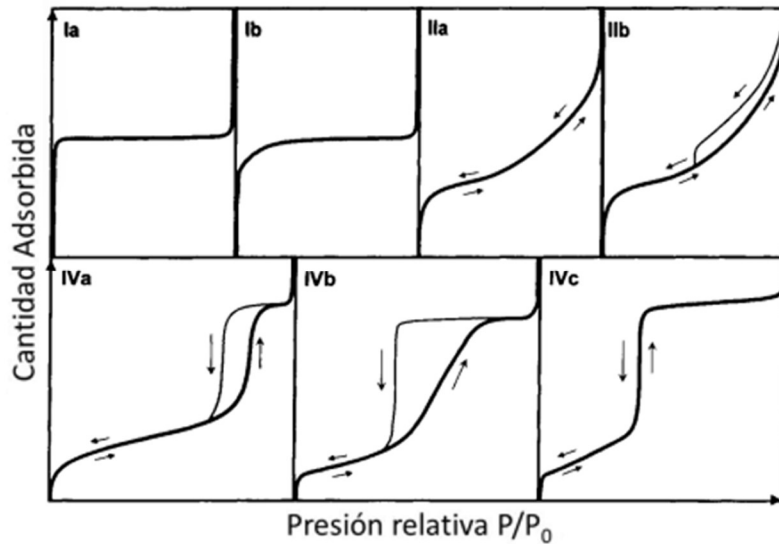


Figura 2.5. Subdivisión de las isothermas de adsorción gaseosa tipos I, II y IV. (Adaptado).<sup>97</sup>

Las isothermas Ia y Ib se diferencian por el tamaño de microporos del material, donde las isothermas tipo IIb tienen microporos más grandes que se llenan en un rango de  $P/P_0$  mayor.

Las isothermas IIa y IIb corresponden a sólidos no porosos o macroporosos y sólidos particulados que se agregan para formar poros tipo rendija.

Las isothermas tipo IV difieren en el ciclo de histéresis donde el tipo IVa presenta un ciclo H1 y la IVb un ciclo H2, la isoterma IVc es poco frecuente, reversible, y no presenta ciclo de histéresis.

Para las muestras analizadas por sorción de nitrógeno en este trabajo se utilizó para el cálculo del área específica el método BET en el rango de  $P/P_0$  donde es válido el criterio de Rouquerol que limita el rango de aplicación de la ecuación del modelo BET a intervalos de presión relativa donde  $n \cdot (1 - P/P_0)$  debe incrementar al aumentar  $P/P_0$ .<sup>97</sup> Se usó el método BJH en la rama de desorción para el cálculo del diámetro de poro suponiendo al poro cilíndrico, el método t-plot para el volumen de microporos y el volumen total de poros se determinó a la presión relativa  $P/P_0 = 0,95$ .

Las medidas se realizaron en un equipo Micrometrics ASAP 2420 perteneciente al Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos CAC-CNEA, con  $N_2$  a 77,3 K y un tiempo de equilibrio de 30 s. Se utilizaron aproximadamente 100 mg de muestra en cada caso y la temperatura de desgasado fue de 130 °C.

## Resultados

En esta sección se reportan los resultados experimentales divididos en tres partes: la síntesis de las matrices de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , la funcionalización de las matrices, y la evaluación de la adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  sobre las matrices funcionalizadas.



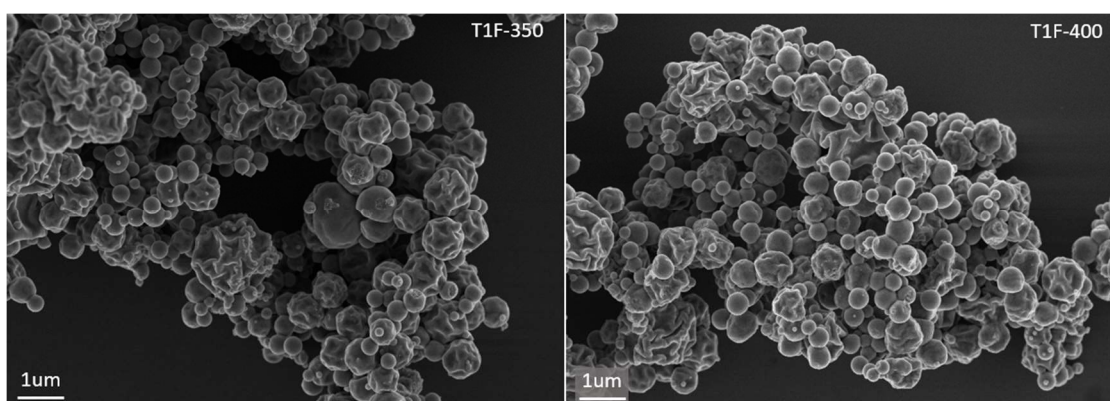
### 3 Síntesis de óxidos mesoporosos

#### 3.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por aerosol

Para la optimización del proceso de síntesis, buscando maximizar el área específica de las partículas y la interconectividad entre los poros, se variaron dos parámetros: la cantidad de porógeno F127<sup>®</sup> usado y el tratamiento térmico para la eliminación del surfactante y consolidación de la estructura del óxido. Las demás variables se mantuvieron constantes durante la síntesis: concentraciones de isopropóxido de titanio, ácido acético y acetilacetona, temperatura y caudal del aire de entrada, y velocidad de bombeo de la solución de precursores.

Como se mencionó en el Capítulo 2 se ensayaron dos condiciones de síntesis de TiO<sub>2</sub> con distinta relación molar surfactante/titanio, éstas fueron 0,013 y 0,039 (tres veces la cantidad usada en el primer caso). Con cada una de estas síntesis se probaron dos tratamientos térmicos para la eliminación del porógeno, que consistieron en tratar la muestra a 350 y 400 °C. Se obtuvieron las muestras T1F-350, T1F-400, T3F-350 y T3F-400. La primera letra del nombre hace referencia al TiO<sub>2</sub>, 1F o 3F indica la cantidad de F127<sup>®</sup> usado, y el número después del guion corresponde a la temperatura del tratamiento térmico, como se detalla en la Tabla 2.2. Para evaluar la influencia de los parámetros variados en el área específica, la cristalinidad, el orden de poros y su interconectividad se utilizó: sorción de N<sub>2</sub>, MEB, espectroscopía IRTF, DRX a alto y bajo ángulo.

Las micrografías MEB post calcinación de las muestras T1F-350, T1F-400 mostraron que las partículas tienen morfología mayormente esférica como se ve en la *Figura 3.1. Micrografías MEB de las muestras T1F-350 y T1F-400.* La distribución de tamaños presenta una moda de 300 nm en ambos casos (Figura 3.2). Los histogramas fueron construidos con el software ImageJ<sup>117</sup> analizando un número mayor a 150 partículas, de las cuales el 95% tiene un tamaño menor a 1 μm, el 80 % de las partículas se encuentra en un rango de 0 a 600 nm en ambos casos. Esta distribución amplia de tamaños es esperable para óxidos metálicos sintetizados por este proceso,<sup>59</sup> y su influencia para la aplicación buscada radica en la facilidad de filtrado ya que el área específica es aportada principalmente por los mesoporos.



*Figura 3.1. Micrografías MEB de las muestras T1F-350 y T1F-400.*

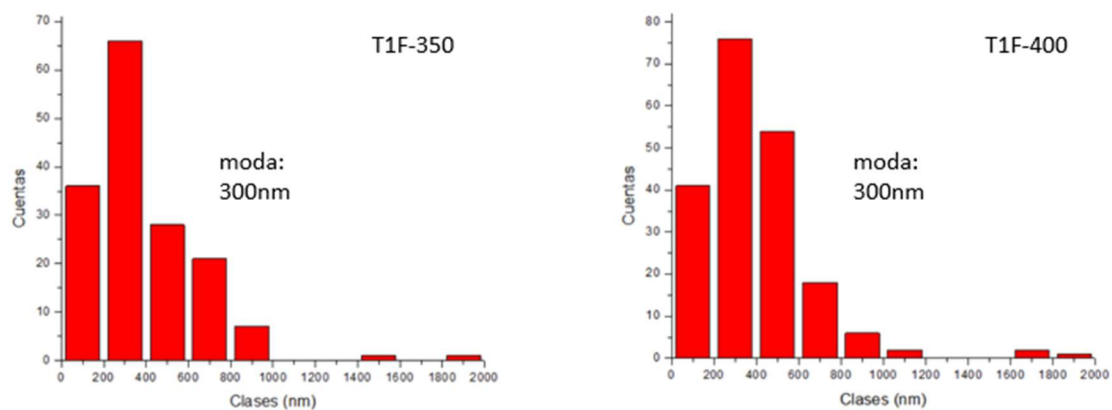


Figura 3.2. Histogramas de distribución de tamaños de las muestras T1F-350 y T1F-400.

En la Figura 3.3 se muestran las micrográficas MEB de las muestras T3F-350 y T3F-400. En este caso la morfología observada no es esférica, sino que presentan forma irregular y muchas partículas se observan rotas. Esta condición de síntesis se descartó porque al romperse las partículas no es posible contar con una distribución de tamaños y morfología definida, lo que dificulta su caracterización y, principalmente, no permite contar con un proceso reproducible.

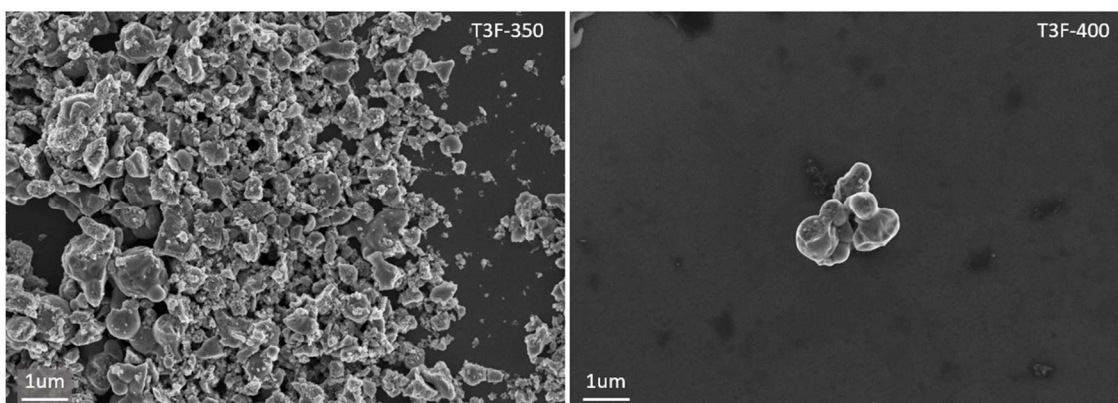


Figura 3.3. Micrográficas MEB de las muestras T3F-350 y T3F-400.

En la Figura 3.4 correspondiente a la muestra T1F-350, se puede observar la estructura porosa del material obtenido para esa condición.

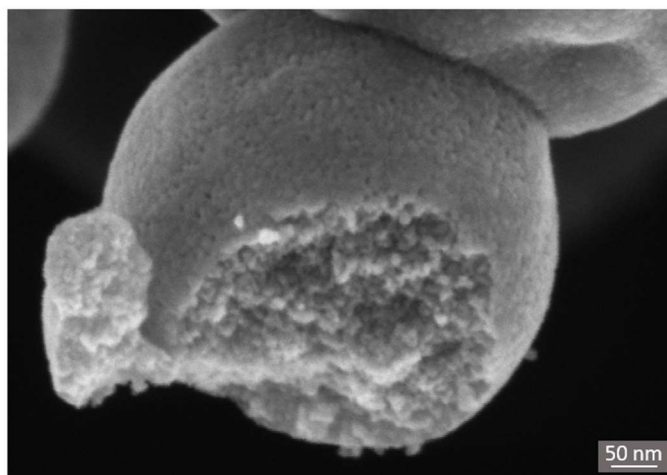


Figura 3.4. Micrografía MEB de la muestra T1F-350.

La porosidad pudo confirmarse por MET, como se muestra en la Figura 3.5 donde las irregularidades observadas evidencian la estructura porosa en una misma partícula a menor y mayor aumento (Figura 3.5 A y Figura 3.5 B respectivamente).

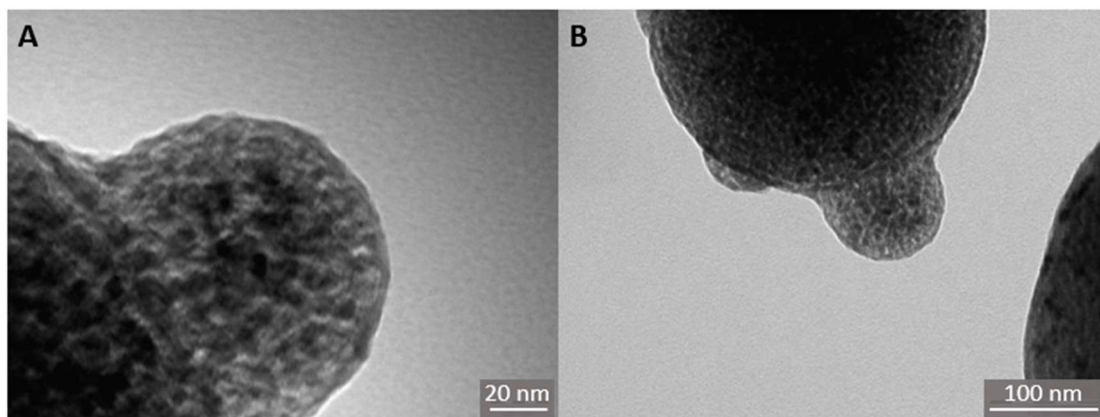


Figura 3.5. Micrografías MET de las partículas T1F-350.

En la Figura 3.6 se presenta el patrón de difracción de electrones (SAED) obtenido de una selección de área de la partícula que se observa en la Figura 3.5 A. En el patrón se ve un anillo definido y otros muy tenues que indican estructura cristalina consistente con la correspondiente a anatasa y la presencia de más de un cristal en el área de difracción.<sup>118,119</sup> La baja intensidad que presenta este patrón puede deberse a la poca cantidad de material o al tamaño pequeño de cristalita en las partículas.

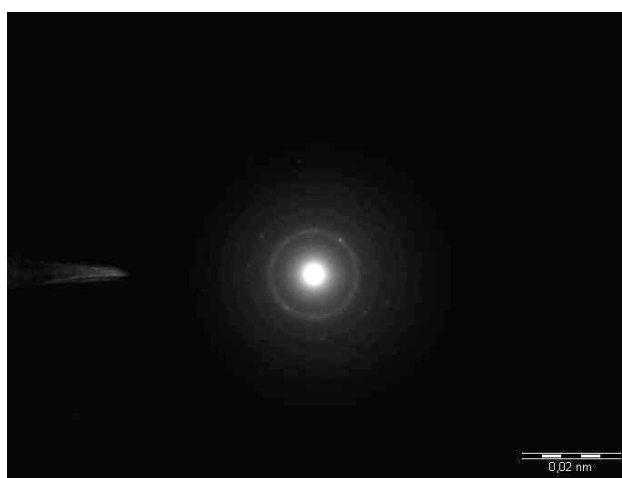


Figura 3.6. Patrón de difracción SAED de la muestra T1F-350.

En la Figura 3.7 y la Figura 3.8 pueden verse los espectros de IRTF de cada lote de síntesis antes y después de los tratamientos térmicos, donde las muestras T1F y T3F corresponden al material sintetizado sin tratar térmicamente.

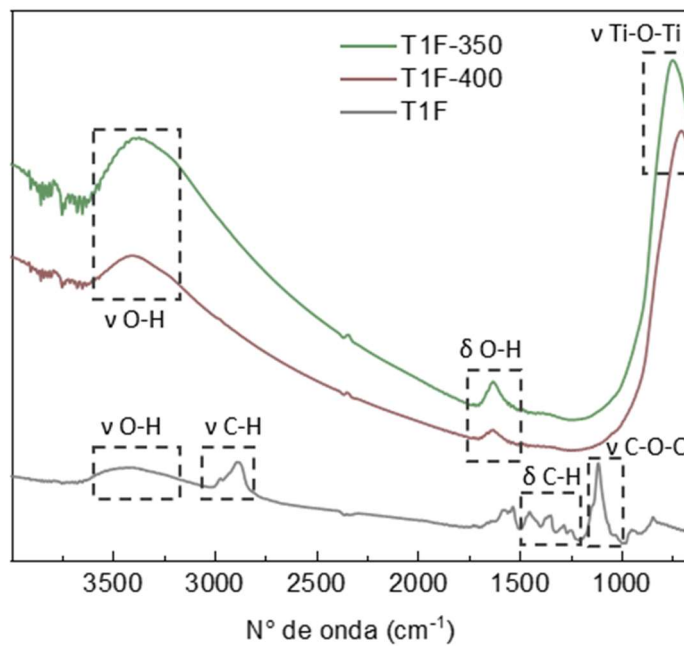


Figura 3.7. Espectros infrarrojos de las muestras T1F-350, T1F-400 y T1F (sin tratamiento térmico).

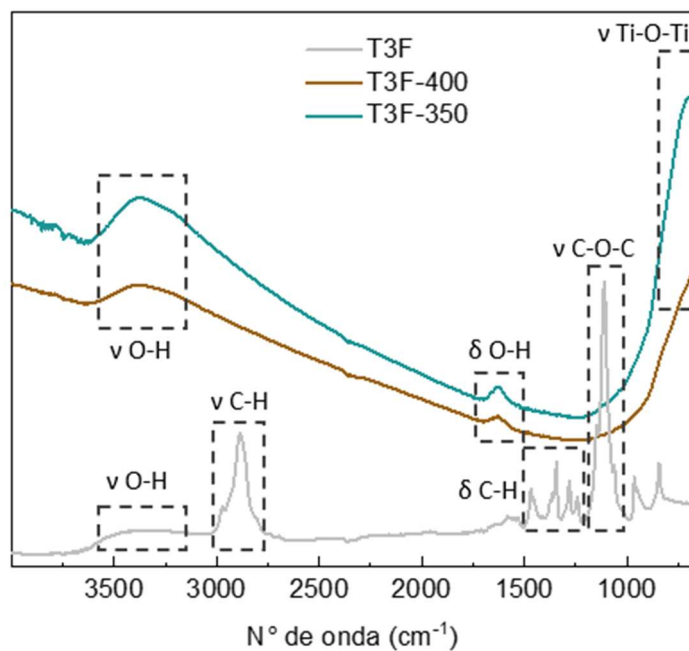


Figura 3.8. Espectros infrarrojos de las muestras T3F-350, T3F-400 y T3F (sin tratamiento térmico).

En la Tabla 3.1 se muestran las funciones asignadas a las bandas observadas y se clasifican según su procedencia.

Función	Asignación	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Fuente
Cadenas hidrocarbonadas	v C-H	2975-2880	Porógeno
	δ C-H	1485-1445 1305-1295	
	v CH <sub>3</sub>	~2975	
Enlace éter	v C-O-C	1150-1060	
-OH	v O-H	3670-3580 (libre) 3550-3230 (asoc.)	Agua adsorbida
	δ O-H	~1650	
TiO <sub>2</sub>	v Ti-O-Ti	730-660	Matriz inorgánica

Tabla 3.1. Posición y asignación de bandas IR de las partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas.

En los espectros de ambos lotes antes de los tratamientos térmicos pueden verse bandas correspondientes al estiramiento carbono-hidrógeno (v C-H) entre 2800 y 3000 cm<sup>-1</sup>, bandas correspondientes a las vibraciones de flexión carbono-hidrógeno (δ C-H) entre 1300 y 1500 cm<sup>-1</sup>, y bandas que corresponden al estiramiento carbono-oxígeno (v C-O) entre 1050 y 1150 cm<sup>-1</sup> procedentes del polímero surfactante.<sup>120</sup> Estas bandas no se observan en los espectros correspondientes a las partículas calcinadas de ambos lotes, indicando que la remoción del surfactante con el tratamiento térmico fue efectiva. En las partículas calcinadas pueden verse bandas que corresponden al estiramiento titanio-oxígeno (v Ti-O-Ti) entre 660 y 730 cm<sup>-1</sup>,<sup>121</sup> y bandas que corresponden al estiramiento (v O-H) y flexión (δ O-H) de los enlaces hidrógeno-oxígeno entre 3200 y 3700 cm<sup>-1</sup> y alrededor de 1650 cm<sup>-1</sup> respectivamente.<sup>120</sup> Estas bandas provienen de agua adsorbida sobre la superficie hidrofílica del TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.9 se muestran los difractogramas de las muestras T1F, T1F-350, T1F-400 y en la Figura 3.10 los correspondientes a T3F, T3F-350, T3F-400. En las partículas sin calcinar (T1F y T3F) se ven picos correspondientes a arreglos cristalinos del porógeno a 2θ = 19,2 y 23,3°,<sup>122</sup> que no se observan en todas las muestras con tratamientos térmicos, por lo que se pudo corroborar su eliminación. Se observa que el material obtenido en la síntesis por aerosol tiene una estructura amorfa, y que consolida un arreglo cristalino durante los tratamientos térmicos para formar mayormente la estructura cristalina tetragonal anatasa del TiO<sub>2</sub> del grupo espacial *I4/amd*, cuyos picos característicos se observan en las muestras tratadas térmicamente.<sup>59</sup> También se pueden verse dos picos que corresponden a los planos (110) y (101) de la estructura rutilo del TiO<sub>2</sub>, siendo la anatasa la más abundante. Esto puede deberse a que aunque el rutilo sea una fase estable y la anatasa una fase metaestable, la formación de anatasa tiene una energía de activación menor y ocurre más rápidamente.<sup>123</sup>

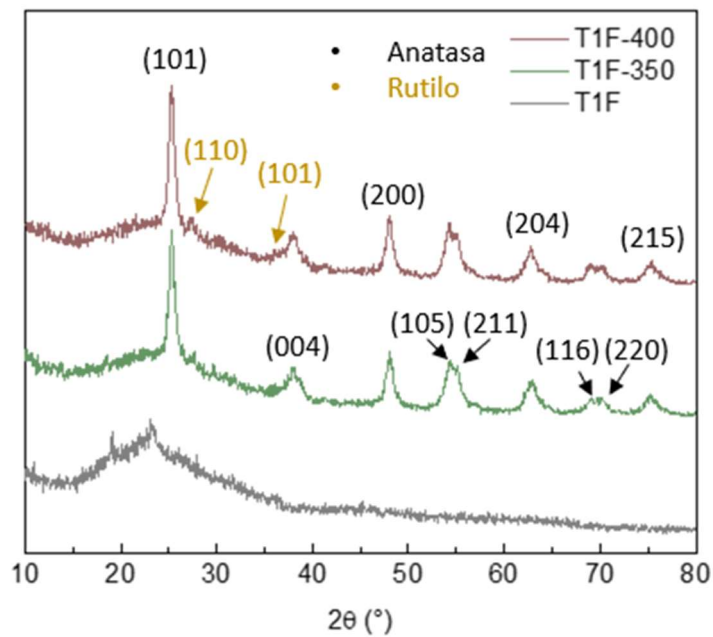


Figura 3.9. Difractogramas de las muestras T1F, T1F-350, T1F-400.

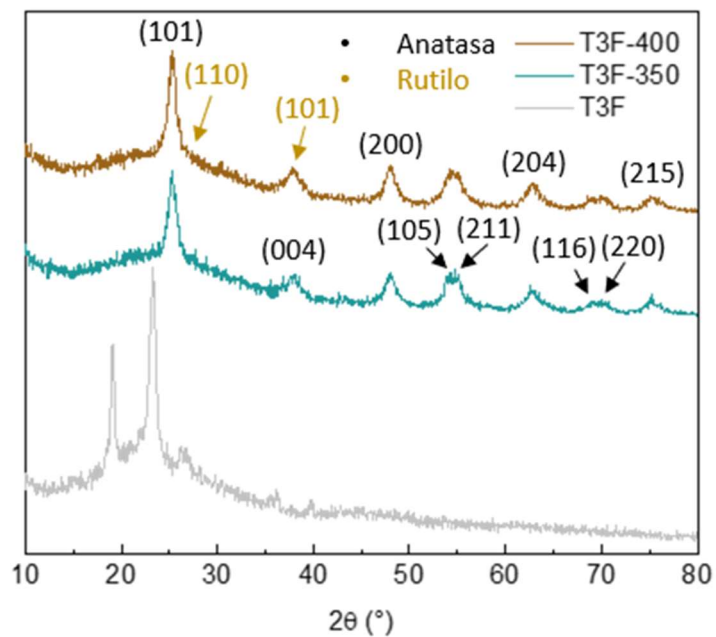


Figura 3.10. Difractogramas de las muestras T3F, T3F-350, T3F-400.

Los tamaños de cristalita se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer<sup>112</sup> y se listan en la Tabla 3.2. Puede verse que el tamaño aumenta con el tratamiento térmico a mayor temperatura para ambas condiciones de síntesis, lo cual es esperable ya que el crecimiento cristalino se ve favorecido con el aumento de temperatura. El tamaño menor para las muestras T3F-350 y T3F-400 podría deberse a una estructura de paredes más finas por el uso de mayor cantidad de surfactante, y un espesor menor de pared podría explicar la rotura de las partículas observada en las micrografías.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)
T1F-350	10,3
T1F-400	10,9
T3F-350	6,9
T3F-400	7,0

Tabla 3.2. Tamaños de cristalita.

En los difractogramas a bajo ángulo se observan bandas débiles para las muestras sin calcinar, T1F y T3F (

Figura 3.11. Difractogramas a bajo ángulo de las muestras T1F, T1F-350, T1F-400.

y Figura 3.12), que se corresponden con distancias interplanares de 11,2 nm (T1F) y 13,2 nm (T3F). Para las muestras T3F-350 y T3F-400 la banda desaparece con los tratamientos térmicos, esto podría tener que ver con la rotura de las partículas observadas por MEB, y podría indicar que las partículas se rompen durante el tratamiento térmico. En la muestra T1F-350 la banda que indica orden de largo alcance en el arreglo de poros aparece corrida a un ángulo mayor, y se observa la banda corrida a un ángulo aún mayor para T1F-400, lo que indica que la distancia entre los poros disminuye durante la calcinación, esto es esperable debido a la contracción del material.

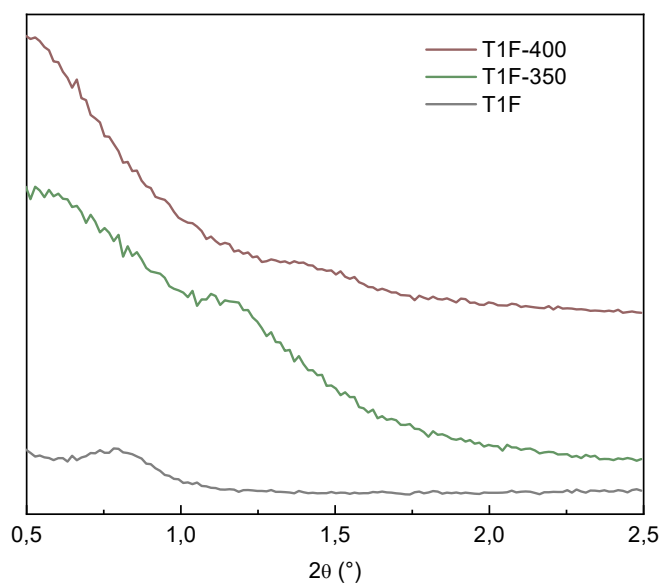


Figura 3.11. Difractogramas a bajo ángulo de las muestras T1F, T1F-350, T1F-400.



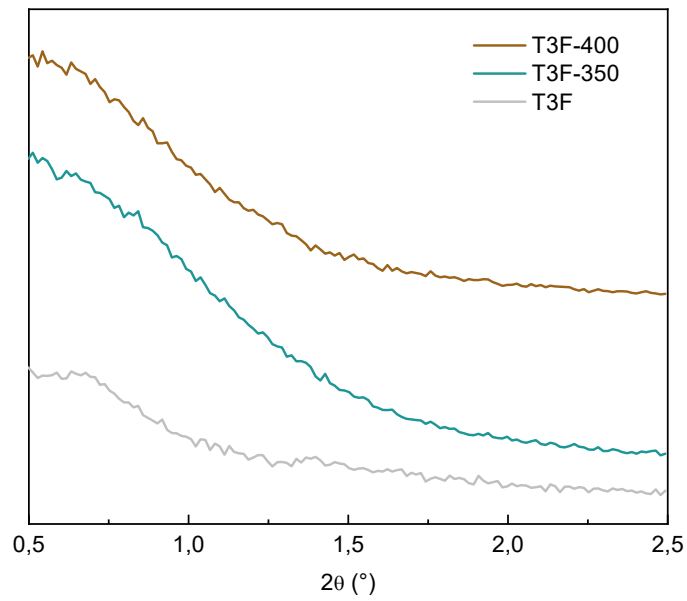


Figura 3.12. Diffractogramas a bajo ángulo de las muestras T3F, T3F-350, T3F-400.

En las mediciones de porosimetría, de las muestras T1F-350 y T1F-400 se obtuvieron isoterma tipo IVb, con ciclos de histéresis H2, típicas de materiales mesoporosos.<sup>97</sup> En la Figura 3.13 pueden verse ambas isoterma obtenidas donde los puntos llenos corresponden a la rama de adsorción y los puntos huecos a la rama de desorción, donde la forma de esta última indica percolación en la red porosa con tamaños de poro no uniformes y formación de poros tipo “cuellos de botella”.

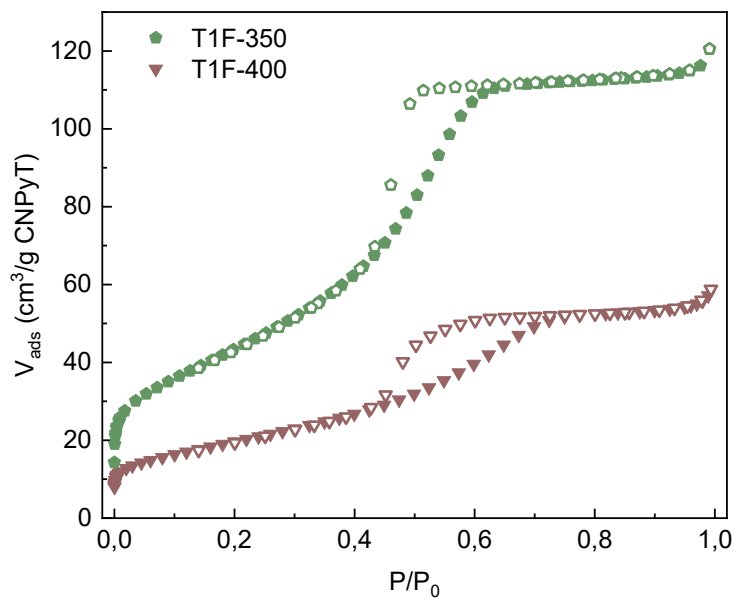


Figura 3.13. Isotherma de sorción de  $N_2$  de las muestras T1F-350 y T1F-400.



Las isothermas de sorción correspondientes a las muestras T3F-350 y T3F-400 también son isothermas tipo IV, pero con ciclos de histéresis con comportamiento H2 y cierto carácter H4 (Figura 3.14). Los ciclos de histéresis H4 son característicos de sólidos con poros tipo rendija y suelen cerrarse cuando la presión de equilibrio se encuentra muy cercana a la presión de saturación. Este comportamiento puede correlacionarse con lo visto por MEB donde el apilamiento de las partículas de forma irregular podría dar lugar a los poros de tipo rendija.

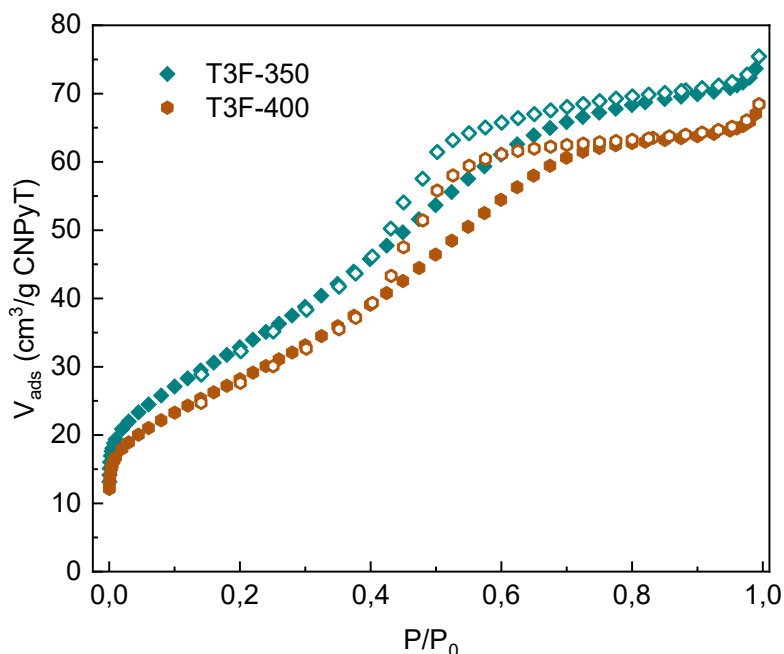


Figura 3.14. Isotherma de sorción de  $N_2$  de las muestras T3F-350 y T3F-400.

En la Tabla 3.3. Volumen poroso, área específica y tamaño promedio de poros de las muestras de  $TiO_2$ . Tabla 3.3.3 se muestran los valores calculados para el área específica ( $A_s$ ) con la aplicación del modelo BET de adsorción en multicapa. Los valores más altos de área específica se obtuvieron para las muestras T1F-350 y T3F-350, por lo que se eligió como mejor tratamiento térmico para la eliminación del surfactante la calcinación a 350 °C, ya que a 400 °C se obtuvo una menor área superficial.

Muestra	$V_{TP}$ [ $cm^3/g$ ]	$A_s$ [ $m^2/g$ ]	$D_p$ [nm]
<b>T1F-350</b>	<b>0,18</b>	<b>133</b>	<b>4,2</b>
<b>T1F-400</b>	<b>0,08</b>	<b>72</b>	<b>4</b>
<b>T3F-350</b>	<b>0,11</b>	<b>122</b>	<b>3,8</b>
<b>T3F-400</b>	<b>0,10</b>	<b>104</b>	<b>3,8</b>

Tabla 3.3. Volumen poroso, área específica y tamaño promedio de poros de las muestras de  $TiO_2$ .

En la Tabla 3.3 se pueden observar los valores del volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) que se obtuvo mediante la regla de Gurvich a un valor de presión relativa de 0,96, y el diámetro promedio de poros ( $D_p$ ) que se calculó utilizando un modelo de poro cilíndrico con el método BJH de la rama

de desorción. Con dicho método se obtuvieron las distribuciones estrechas en el orden de los mesoporos que se presentan en la Figura 3.15 y la Figura 3.16.

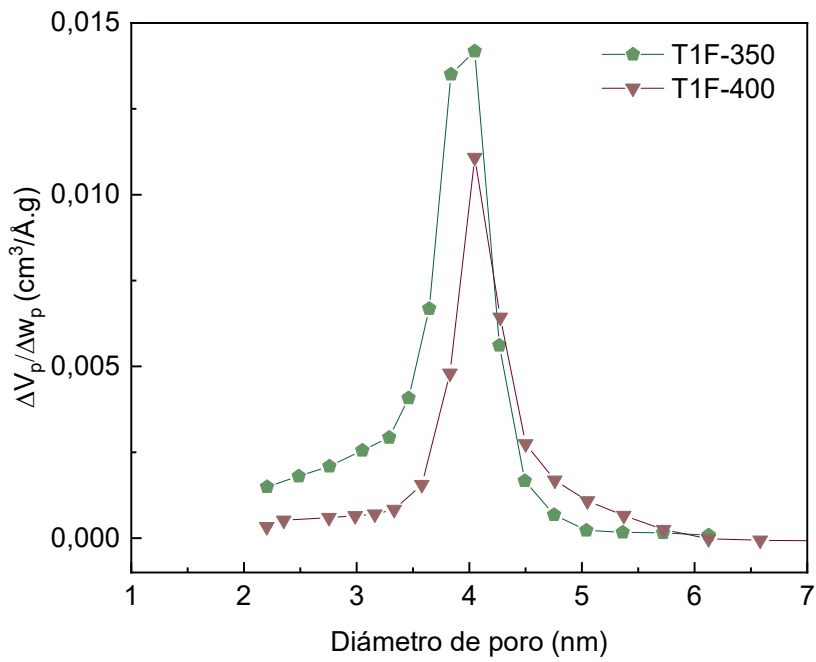


Figura 3.15. Distribución de tamaños de poro para las muestras T1F-350 y T3F-400.

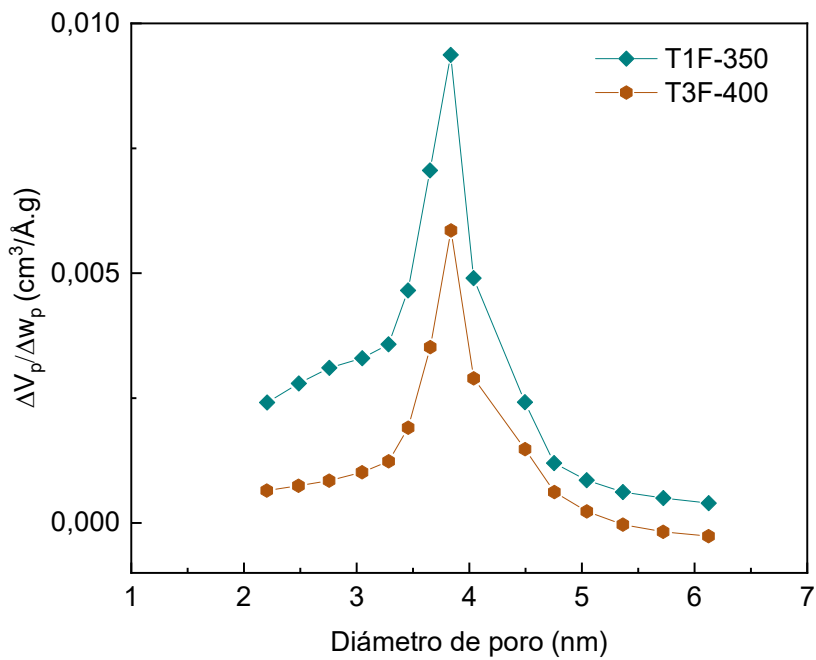


Figura 3.16. Distribución de tamaños de poros de las muestras T3F-350 y T3F-400.

A través de la técnica de sorción de  $N_2$  pudo comprobarse la mesoporosidad de los materiales obtenidos con valores de área específica y diámetros de poro coinciden con los reportados en bibliografía.<sup>59,119</sup>

### 3.2. Síntesis de SBA-15 por precipitación

Además del  $TiO_2$  como matriz de anclaje de los grupos funcionales propuestos, se decidió emplear, también como matriz, la SBA-15 por ser un material ampliamente estudiado en la literatura y con el cual el grupo de trabajo tiene vasta experiencia. Este tipo de sílice mesoporosa presenta como ventaja tener gran área superficial, gran tamaño y volumen de poro, y un proceso de síntesis muy reproducible.<sup>124,125</sup> Además su uso como sistema de referencia conocido resulta útil para estudiar el comportamiento de los dos funcionalizantes anclados en el proceso de adsorción, ya que se conoce que la matriz no presenta adsorción de iones de  $Cu^{2+}$ ,<sup>30</sup> y es esperable que este comportamiento se traslade al  $Eu^{3+}$  por tratarse en ambos casos de cationes metálicos. Para esta tesis, la síntesis se realizó por el método de precipitación en medio ácido,<sup>42</sup> utilizando TEOS como precursor inorgánico y P123<sup>®</sup> como porógeno. El material resultante fue tratado térmicamente a 500 °C durante 6 h para la remoción del surfactante. El material obtenido se caracterizó con MEB, espectroscopía IRTF y sorción de  $N_2$ .

En la Figura 3.17 A se muestra una micrografía de SBA-15 donde se ven agregados de partículas del material y en la ampliación de la Figura 3.17 B puede apreciarse que las partículas tienen forma oblonga y coinciden con el rango de tamaños reportado en bibliografía ( $< 1 \mu m$ ).<sup>30</sup>

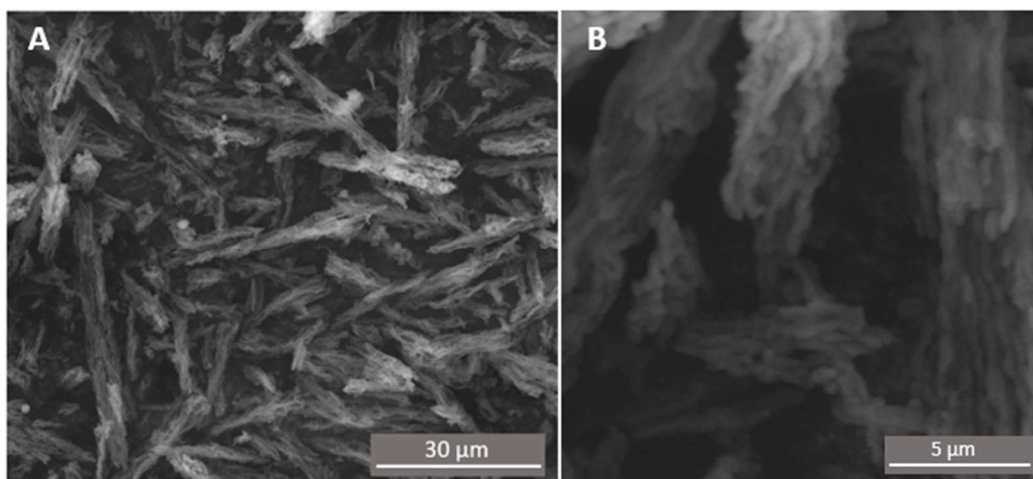


Figura 3.17. Micrografía MEB (A) y ampliación (B) de la SBA-15 sintetizada.

En la Figura 3.18 A se muestran una micrografía MEB y su ampliación filtrada usando transformada de Fourier con el programa *ImageJ* (Figura 3.18 B) donde puede apreciarse el arreglo poroso ordenado de la SBA-15.

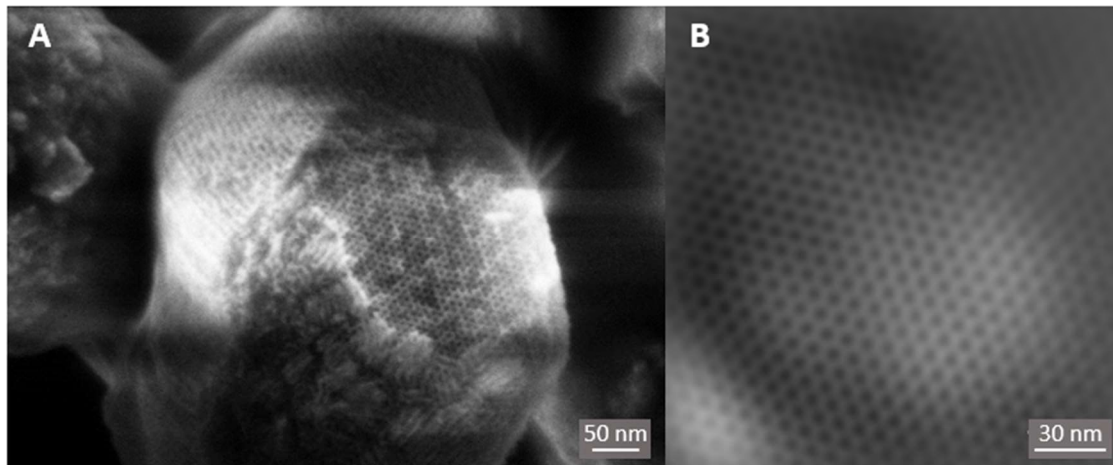


Figura 3.18. Micrografías MEB (A) y ampliación filtrada (B) de la SBA-15 sintetizada.

Pudo corroborarse la eliminación del porógeno con espectroscopía IRTF, donde se observa la desaparición de las señales correspondientes a los estiramientos C-H de los grupos alifáticos del surfactante con el tratamiento térmico. En la Figura 3.19 se muestran los espectros de SBA-15 calcinada y sin calcinar, nombradas SBA y SBA-SC respectivamente.

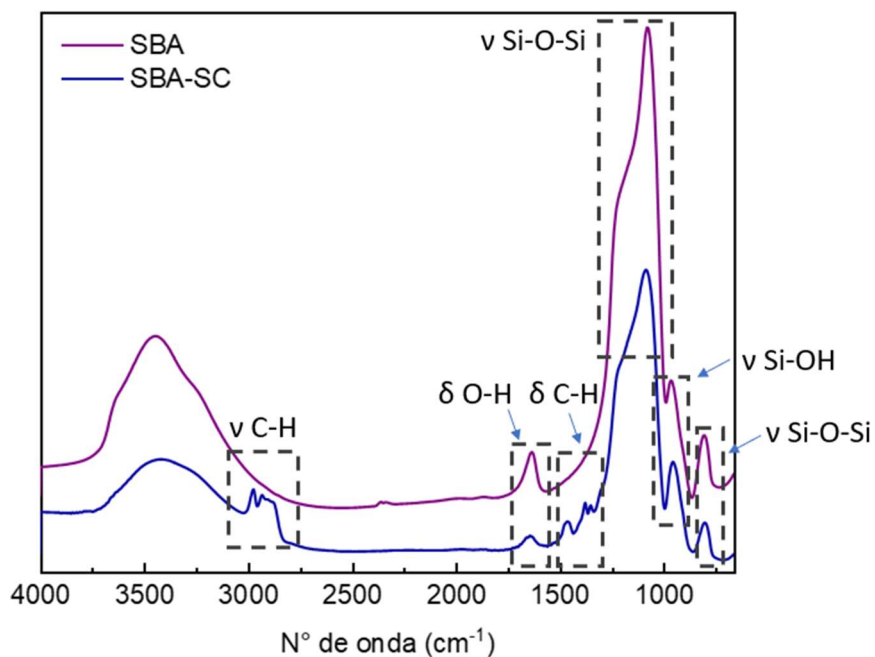


Figura 3.19. Espectros IRTF por transmisión de SBA-15 calcinada (SBA) y sin calcinar (SBA-SC).

En la Tabla 3.4 se muestra la asignación de las bandas observadas y su procedencia.

Función	Asignación	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Fuente
Cadenas hidrocarbonadas	ν C-H	2975-2880	Porógeno
	δ C-H	1485-1445	
		1305-1295	
SiO <sub>2</sub>	ν Si-O-Si	1300-1100	Matriz inorgánica
		800	

	v Si-OH	960	
-OH	v O-H	3670-3580 (libre) 3550-3230 (asoc.)	Agua adsorbida
	$\delta$ O-H	~1650	

Tabla 3.4. Posición y asignación de bandas IR de las partículas de SBA-15 sintetizadas.

La caracterización de la muestra SBA utilizando DRX se hizo a bajos ángulos ya que el material no presenta un ordenamiento cristalino a nivel atómico, sino que es amorfo.<sup>30</sup> En los difractogramas de la Figura 3.20 se observan tres bandas, una intensa a  $2\theta = 0,92^\circ$  correspondiente al plano (100) del arreglo de poros longitudinales, y dos débiles a  $1,60$  y  $1,86^\circ$  que corresponden a los planos (110) y (200). Estas bandas indican que los poros presentan orden de largo alcance y los planos observados corresponden a una simetría hexagonal  $2D\ p6mm$ , esperada para SBA-15.<sup>43</sup> La distancia interplanar calculada a partir de la banda del plano (100) es de  $9,6$  nm, que se corresponde con un parámetro de la red de poros de  $11,1$  nm.

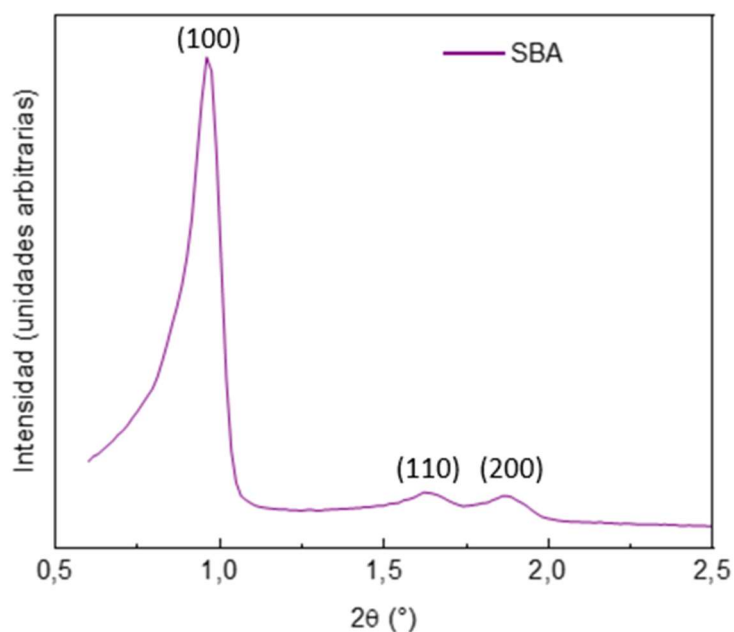


Figura 3.20. Difractograma a bajo ángulo de la SBA-15 sintetizada y tratada térmicamente.

En la Figura 3.21 se muestra la isoterma de sorción de  $N_2$  obtenida para la SBA-15, se puede ver que corresponde a una isoterma de tipo IVa, y que el ciclo de histéresis es H1, indicando que el material presenta poros cilíndricos de tamaño uniforme, lo que es consistente con lo esperado para SBA-15.<sup>30,43</sup>

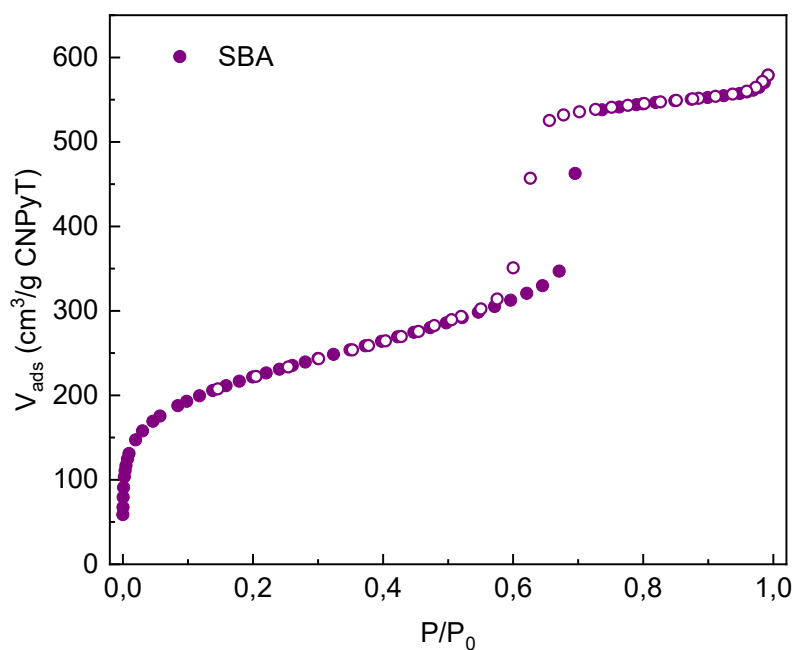


Figura 3.21. Isotherma de sorción de  $N_2$  la SBA-15 tratada térmicamente.

Se calcularon área específica, volumen y diámetro de poros análogamente a como se hizo con las partículas de  $TiO_2$ , obteniéndose los valores que se reportan en la Tabla 3.5.

Muestra	$V_{TP}$ [ $cm^3/g$ ]	$A_s$ [ $m^2/g$ ]	$D_p$ [nm]
<b>SBA</b>	<b>0,86</b>	<b>749</b>	<b>5,7</b>

Tabla 3.5. Volumen poroso, área específica y tamaño promedio de poros de la muestra SBA.

Se obtuvo una distribución de tamaños de poro uniforme que se muestra en la Figura 3.22.



Figura 3.22. Distribución de tamaños de poro de la muestra SBA.

### 3.3. Conclusiones parciales

Se obtuvo TiO<sub>2</sub> mesoporoso de estructura cristalina mayoritariamente anatasa cuya porosidad se pudo constatar con las técnicas de microscopía MEB y TEM, y sorción de N<sub>2</sub>. La remoción del surfactante fue efectiva a ambas temperaturas ensayadas como se observó por espectroscopía IRTF y DRX. Las muestras calcinadas no presentaron arreglos porosos ordenados. Se descartó la síntesis con la relación molar surfactante/Ti de 0,039 por ser una condición que no ofrece reproducibilidad en la morfología de las partículas. Se eligió la condición de síntesis de la muestra 31F-350 como la mejor de las evaluadas, por presentar reproducibilidad morfológica y los valores más altos de área específica, lo que implica mayor disponibilidad de sitios de anclaje para el agente funcionalizante.

Pudo comprobarse, con las técnicas de caracterización utilizadas, la obtención de SBA-15 mesoporosa, y la correcta remoción del porógeno. El valor de área específica es considerablemente mayor al obtenido para TiO<sub>2</sub>, lo que supone mayor cantidad de sitios de anclaje por gramo del material, lo que debe tenerse en cuenta a la hora de comparar ambos materiales.

## 4 Funcionalización

Para las funcionalizaciones de las matrices de  $\text{TiO}_2$  se evaluó la influencia de los parámetros: relación molar de funcionalizante/grupos  $-\text{OH}$  superficiales, medio de funcionalización, y estrategia de funcionalización. Las matrices de SBA-15 se funcionalizaron repitiendo condiciones previamente usadas en el grupo de trabajo y reportadas en bibliografía.<sup>108</sup> Las cantidades usadas para la funcionalización expresadas en relación molar de funcionalizante/titanoles fueron de 1,5 y 2 para el  $\text{TiO}_2$  y para la SBA-15 la relación funcionalizante/silanoles fue de 0,72.

### 4.1. Modificación de trialcoxisilanos comerciales

Las moléculas para la post funcionalización se sintetizaron realizando la derivatización de trialcoxisilanos comerciales como se describió en el Capítulo 2. Se hizo reaccionar un equivalente del trialcoxisilano y un equivalente del fosfonato a incorporar. Para cada funcionalización se realizó una reacción que contenía los equivalentes requeridos para la modificación de la superficie del material a funcionalizar, trasvasándose el total de la reacción a la suspensión de partículas. Esto se hizo así para garantizar que el agregado de funcionalizante sea cuantitativo y con el menor error posible.

La obtención del funcionalizante a través de la reacción ARTEF se comprobó por CCD. En la Figura 4.1 pueden verse las placas de CCD de la síntesis de ambos funcionalizantes. En cada placa se sembraron los reactivos, MPTMS ( $R_f = 0,78$ ) y DEAP ( $R_f = 0,2$ ) o VPA ( $R_f = 0,05$ ), benzofenona ( $R_f = 0,8$ ), la mezcla de reacción ( $R_f = 0$ ), y se utilizó acetato de etilo:ciclohexano 1:1 como eluyente. El revelado con luz UV mostró, en ambas placas, la marca para la benzofenona en el control sembrado y en las mezclas de reacción, las marcas observadas se indican con circunferencias verdes sobre la Figura 4.1. En las siembras de la mezcla de reacción de ambos funcionalizantes revelada con  $\text{KMnO}_4$  se observa la formación de un producto que no eluye con el solvente de corrida, a diferencia de los precursores, pudiéndose comprobar así la el desarrollo de la reacción clic. Puede observarse en la placa B ausencia de los reactivos utilizados en la siembra de la mezcla de reacción, y en la placa A se observa un exceso del reactivo DEAP en la siembra de la mezcla de reacción. Esta síntesis fue estudiada previamente con más detalle en el grupo, donde se confirmó la obtención de los productos de la reacción clic TMSDEAP y TMSVPA por resonancia magnética nuclear.<sup>126</sup>

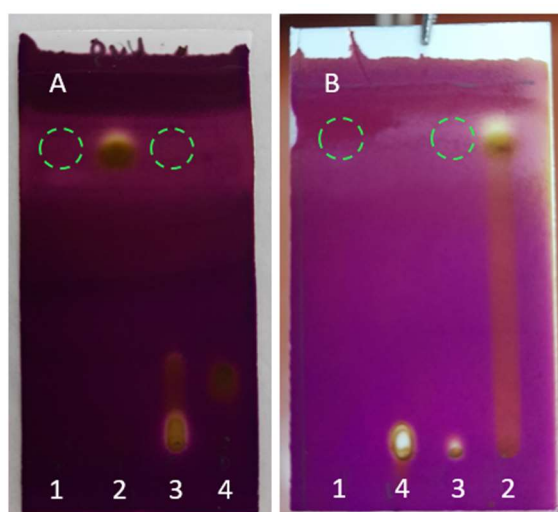


Figura 4.1. Placas CCD de los funcionalizantes sintetizados. A: TMSDEAP, B: TMSVPA. 1: benzofenona, 2: MPTMS, 3: TMSDEAP o TMSVPA, 4: DEAP o VPA.



## 4.2. Funcionalización de TiO<sub>2</sub>

Como se mencionó en el Capítulo 1, debido a la alta afinidad que presenta el grupo ácido fosfónico hacia la superficie del TiO<sub>2</sub>,<sup>93</sup> se evaluaron dos estrategias diferentes para la funcionalización de esta matriz, en las que se buscó incorporar el funcionalizante de manera que el grupo ácido se encuentre libre. En la Figura 4.2 se muestran ambas estrategias: A) post-funcionalización con el silano derivatizado con VPA, y B) post-funcionalización + foto-clíc. La primera estrategia se eligió porque, si bien ambas funciones de la molécula a anclar presentan afinidad por la superficie del TiO<sub>2</sub> y utilizan los titanoles como grupos de anclaje, no se cuenta con información sobre cuál reacción se encuentra más favorecida termodinámicamente ni tampoco sobre la cinética de cada una. Se optó por utilizar esta estrategia y verificar luego, si había ocurrido la funcionalización, qué grupos funcionales disponibles presenta la superficie. La segunda estrategia se pensó para cubrir todos los sitios de anclaje disponibles con MPTMS, y posteriormente hacer la reacción ARTEF con el tiol anclado a las partículas en suspensión, contando con que el grupo -P=O(OH)<sub>2</sub> no pueda acceder a la superficie de las partículas por estar ésta completamente cubierta con MPTMS. La versión inversa de esta estrategia fue utilizada en el grupo anclando el vinilo a la superficie y haciendo que reaccione con el tiol en solución.<sup>105,106</sup>

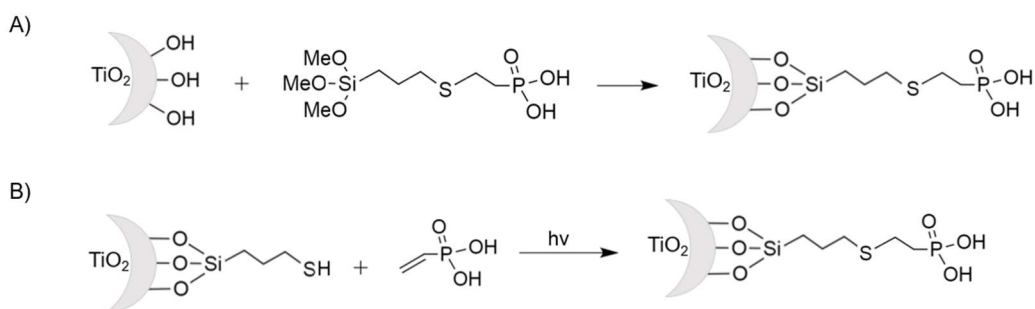


Figura 4.2. Estrategias de funcionalización utilizadas con TiO<sub>2</sub>: A) post-funcionalización B) post-funcionalización + foto-clíc.

Para la estrategia de post funcionalización con TMSDEAP se evaluó la influencia de la relación de funcionalizante/grupos -OH y la naturaleza del solvente utilizando. Se utilizó el TMSDEAP para hacer este análisis, ya que, al tener los grupos ácidos protegidos como ésteres, se evitaría la potencial interacción entre los grupos fosfonatos y la superficie, garantizando que el anclaje se produzca por el grupo alcoxisilano. Además, la posibilidad de incorporar agua del ambiente por la naturaleza hidrofílica del TMSVPA podría afectar las reacciones de funcionalización, hidrolizando de prematuramente a los silanos y disminuyendo la eficiencia de funcionalización. Otra razón más, para optar por el TMSDEAP para evaluar la influencia de estos parámetros.

### 4.2.1. Influencia de la relación funcionalizante/grupos de anclaje

El funcionalizante se puede anclar a la superficie a través de 1, 2 o 3 enlaces Ti-O-Si. Para calcular la cantidad de funcionalizante, se estimó la condición en que cada grupo -OH de la superficie reaccionara con una molécula de funcionalizante, y se ancle así por un solo enlace Ti-O-Si. Esta condición produciría un exceso de funcionalizante en las situaciones en la que se uniera por 2 o por 3 enlaces, es probable que existan las tres condiciones de anclaje superficial en simultaneo, por lo que se la eligió como condición de trabajo. El número de titanoles se calculó a partir de la abundancia superficial reportada en bibliografía (6 -OH/nm<sup>2</sup>)<sup>107</sup> y el área específica medida por sorción de N<sub>2</sub> para las partículas sintetizadas (133 m<sup>2</sup>/g). De dicho análisis se tomaron dos

relaciones molares diferentes funcionalizante/titanoles: 1,5 y 2 (muestras T1F-350-DEAP-163-tol y T1F-350-DEAP-212-tol respectivamente) de manera de garantizar un exceso de funcionalizante.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de los cálculos semicuantitativos de la funcionalización a partir de EDE. Se realizaron tres mediciones en diferentes regiones de la muestra en cada caso para que el promedio sea más representativo. A partir de los porcentajes atómicos de las señales de P, S y Ti o Si (según la matriz) se calculó el cubrimiento superficial en mmol de funcionalizante por gramo de material (mmol fx/g) y el desvío estándar de las mediciones (DE).

Variable		Muestra	$\Theta$ (S) $\pm$ DE [mmol fx/g]	$\Theta$ (P) $\pm$ DE [mmol fx/g]
Concentración		T1F-350-DEAP-163-tol	0,25 $\pm$ 0,04	0,31 $\pm$ 0,07
	Solvente	T1F-350-DEAP-212-tol	0,31 $\pm$ 0,04	0,34 $\pm$ 0,08
		T1F-350-DEAP-212-THF	0,30 $\pm$ 0,06	0,23 $\pm$ 0,06
Estrategia		T1F-350-VPA-212-tol	0,97 $\pm$ 0,09	1,05 $\pm$ 0,08
		T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol	0,49 $\pm$ 0,05	0,28 $\pm$ 0,05
Solvente		T1F-350- MPTMS -212-tol	0,13 $\pm$ 0,03	-
		T1F-350- MPTMS -212-THF	0,12 $\pm$ 0,01	-
		SBA-DEAP-246-tol	0,52 $\pm$ 0,09	0,40 $\pm$ 0,07
		SBA-VPA-246-tol	1,59 $\pm$ 0,03	1,36 $\pm$ 0,08

Tabla 4.1. Cubrimientos calculados con EDE según abundancia de S y P.

A partir de las mediciones de EDE pudo confirmarse para las muestras T1F-350-DEAP-163-tol y T1F-350-DEAP-212-tol la funcionalización de la superficie del TiO<sub>2</sub> con TMSDEAP, con ambas relaciones molares de funcionalizante/titanoles. Como se muestra en la Tabla 4.1 no se observaron diferencias significativas entre las dos relaciones ensayadas por lo que se decidió utilizar la relación funcionalizante/titanoles 2:1, de mayor exceso. En la Figura 4.3 se muestra el espectro correspondiente a la muestra T1F-350-DEAP-212-tol como representativo del análisis de EDE, en el que se observan picos correspondientes a transiciones de los elementos: Ti, O, C, Si, P y S.

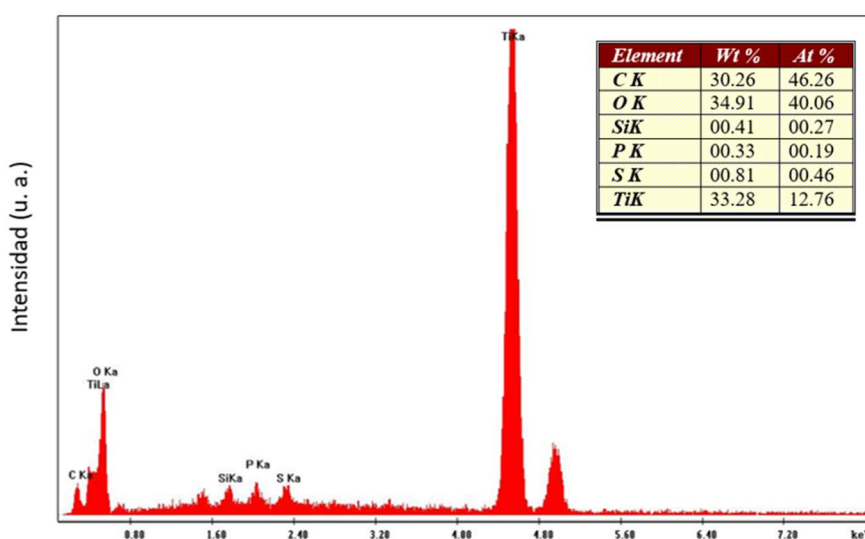


Figura 4.3. Espectro EDE de la muestra T1F-350-DEAP-212-tol.

#### 4.2.2. Influencia del solvente de funcionalización

Se evaluó la influencia del solvente en la post-funcionalización con los funcionalizantes TMSDEAP y MPTMS. Para ello, se probó la funcionalización en tolueno y THF, con la intención de ver si la diferencia de polaridad (valores de constante dieléctrica:  $\epsilon_{\text{tol}} = 2,38$ ;  $\epsilon_{\text{THF}} = 7,58$ )<sup>127</sup> tendría influencia en la interacción entre los titanoles y los sitios de anclaje de los silanos. El análisis por EDE de las muestras (Tabla 4.1) mostró que no hubo diferencias significativas entre las funcionalizaciones hechas en tolueno y THF. Por lo que se decidió usar tolueno como medio de funcionalización, ya que el grupo de trabajo tiene experiencia realizando funcionalizaciones en este medio. Además, es menos hidrofílico y por lo tanto más sencillo de manipular, al requerir condiciones menos estrictas de preparación para la funcionalización y almacenamiento.

#### 4.2.3. Influencia de la estrategia de funcionalización

La efectividad de las diferentes estrategias se evaluó en las matrices de  $\text{TiO}_2$  según los cubrimientos calculados a través de EDE que se muestran en la Tabla 4.1. Del análisis de los resultados obtenidos de las distintas muestras y estrategias de funcionalización, se observó un mayor cubrimiento para la muestra T1F-350-VPA-212-tol que corresponde a la estrategia de post-funcionalización con el silano modificado. La muestra T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol, correspondiente a la estrategia de post-funcionalización con MPTMS + foto-clíc con VPA, mostró señales menores por EDE para los porcentajes atómicos de S y P que indican un menor cubrimiento que la post-funcionalización directa. Aunque la post-funcionalización con el silano modificado mostró mayor cubrimiento, se debe evaluar la disponibilidad de los grupos fosfonato en la superficie para elegir la estrategia óptima de funcionalización.

Los resultados de EDE indican una diferencia significativa en cantidad de S para la muestra T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol ( $0,49 \pm 0,05$  mmol fx/g) y las muestras funcionalizadas únicamente con MPTMS, T1F-350-MPTMS-212-tol y T1F-350-MPTMS-212-THF ( $0,13 \pm 0,03$  mmol fx/g y  $0,12 \pm 0,01$  mmol fx/g respectivamente), este resultado resulta llamativo ya que la primera etapa correspondiente a la post-funcionalización fue la misma para las tres muestras. Podría haber sucedido que los grupos tioles anclados sean inestables y se pierdan con el tiempo, teniendo en cuenta que para las muestras T1F-350-MPTMS-212-tol y T1F-350-MPTMS-212-THF transcurrieron 60 días desde la funcionalización y la medición de EDE, y para la muestra T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol, la reacción de foto-clíc se realizó a 2 días de anclados los silanos. Esto podría haber detenido la pérdida de S a través de la formación del tioéter en la reacción clíc. Para las post-funcionalizaciones la relación P/S es cercana a la unidad, considerando los errores de la estimación, lo que permite inferir un alto rendimiento de la reacción clíc en solución. Por otro lado, para la muestra T1F-350-MPTMS-VPA-212-tol el porcentaje atómico de P ( $0,28 \pm 0,05$  mmol fx/g) es menor que el porcentaje de S ( $0,49 \pm 0,05$  mmol fx/g) lo que indica que no fue posible, en las condiciones ensayadas, modificar todos los grupos tioles presentes en la superficie.

#### 4.2.4. Estudio de las funciones ancladas

Con el objetivo de obtener información sobre la estabilidad térmica de las funciones orgánicas ancladas y de corroborar su incorporación con una técnica complementaria, se hicieron análisis termogravimétricos (ATG) con calorimetría diferencial de barrido (CDB) acopladas a un espectrómetro de masas (EM). Se compararon las medidas de las partículas sin funcionalizar con las funcionalizadas con ambos silanos derivatizados por post-funcionalización. En la Figura 4.4 se muestran la pérdida de peso, la derivada de esta curva con respecto a la temperatura, y la señal de EM correspondiente a  $m/z = 18$  para la matriz de  $\text{TiO}_2$  sin funcionalizar. Alrededor de  $45^\circ\text{C}$  en la curva de pérdida de peso se observa un punto de inflexión, que al graficar la derivada de esta

curva se obtiene un máximo que coincide con un aumento de la señal  $m/z = 18$ . Esta relación masa/carga corresponde a agua ionizada, por lo que se atribuyen estas bandas a 45 °C al proceso de pérdida de agua adsorbida a la superficie de la matriz.<sup>128</sup> Esta fue la única relación  $m/z$  con una señal significativa detectada en el espectrómetro de masas para el  $\text{TiO}_2$  sin funcionalizar.

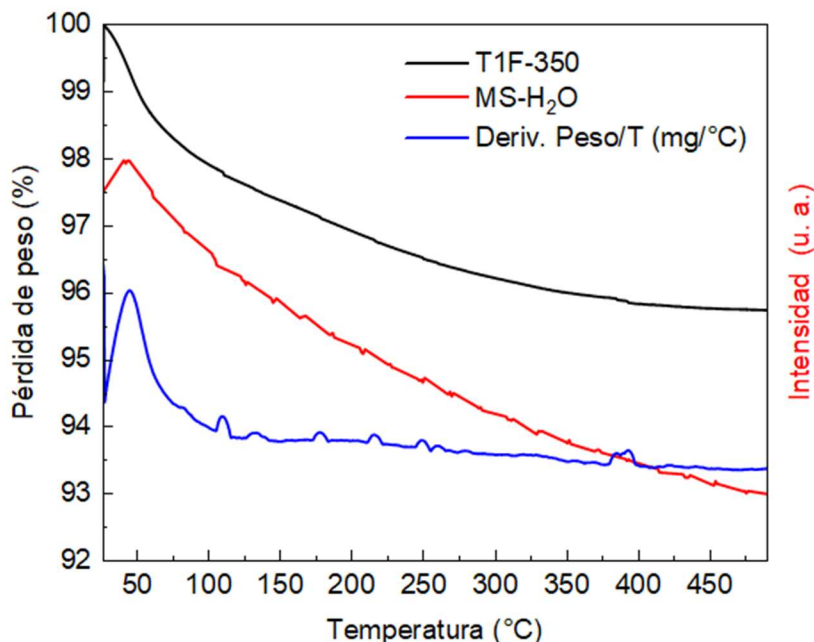


Figura 4.4. Análisis termogravimétrico (ATG) de la matriz mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ .

Todas las muestras de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas se estudiaron con ATG-EM. Las muestras funcionalizadas con TMSDEAP mostraron el mismo comportamiento y se tomó como representativa la muestra T1F-350-DEAP-212-tol, que puede verse en la Figura 4.5.

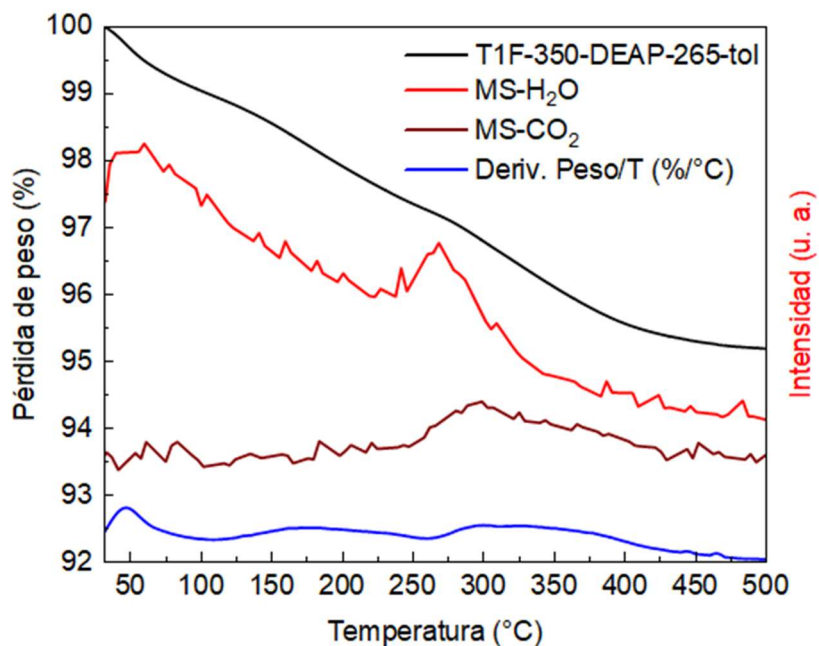


Figura 4.5. Análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas de la muestra T1F-350-DEAP-265-tol.

En la Figura 4.5 puede verse un pequeño cambio en la tasa de pérdida de peso alrededor de los 50 °C que coincide con un aumento en la intensidad de la señal  $m/z = 18$  en el EM, la cual se asigna a la pérdida de agua adsorbida.<sup>128</sup> Se puede observar que la cantidad de agua adsorbida es menor que para la muestra sin funcionalizar, lo que se atribuye al cubrimiento e hidrofobicidad del funcionalizante incorporado. Alrededor de 275 °C se observaron aumentos en la intensidad de las señales para  $m/z = 18$  y  $m/z = 44$ , que se asignaron a agua y  $\text{CO}_2$ , que están asociadas a la descomposición del funcionalizante incorporado.<sup>128</sup> No se observó aumento de intensidad de otras señales  $m/z$  en EM para este grupo de muestras. Se realizaron mediciones de EDE posteriores al ATG para las muestras T1F-350-DEAP-212-tol y T1F-350-DEAP-212-THF y se observó una reducción del porcentaje atómico de azufre de 71 % y 67 % respectivamente, sin observarse cambios en las abundancias de Si y P. Esto sugiere la pérdida de parte del S formando una especie volátil aunque no haya sido posible la detección por EM, y la formación de una especie no volátil de azufre durante el ATG.

La muestra T1F-350-VPA-212-tol mostró un comportamiento distinto en el ATG-EM. Se observaron alrededor de 350 °C, aumentos en las señales  $m/z = 18$  y  $m/z = 44$ , asignadas a agua y  $\text{CO}_2$  respectivamente, y un aumento en la señal  $m/z = 64$ , que se asignó a  $\text{SO}_2$  producido durante la descomposición del funcionalizante por la ruptura de enlaces C-S-C en la atmósfera oxidante de la medición (Figura 4.6). La descomposición de las moléculas ancladas en especies volátiles y no volátiles se comprobó con mediciones de EDE de la muestra luego de realizado el ATG, en las que se observó una disminución del 92 % de azufre, pero la misma abundancia atómica previa al ATG para Si y P.

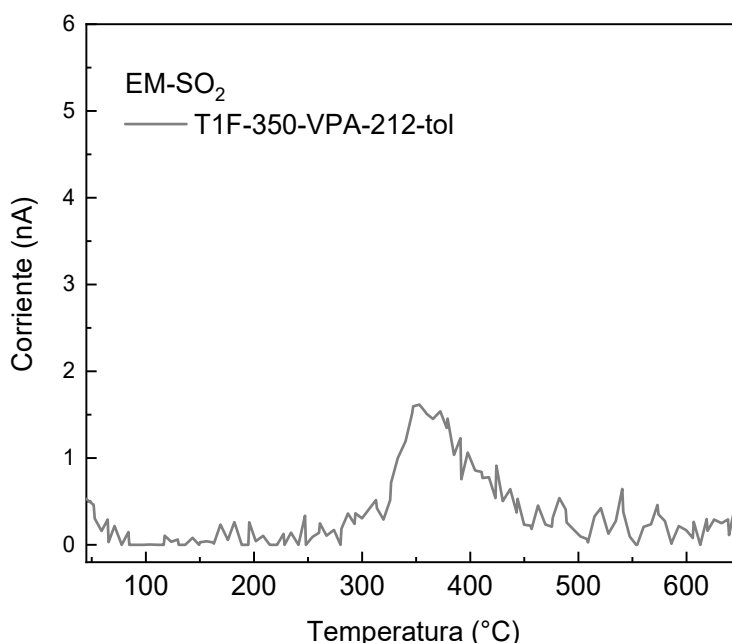


Figura 4.6. Señal  $m/z = 64$  de la muestra T1F-350-VPA-212-tol.

Existe una diferencia para las muestras funcionalizadas con TMSDEAP y TMSVPA. Las muestras T1F-350-DEAP-212-tol y T1F-350-DEAP-212-THF mostraron en el análisis por EDE una reducción menor de la cantidad de azufre luego del ATG, que la muestra T1F-350-VPA-212-tol. Además, durante las mediciones de ATG no se detectó la pérdida de  $\text{SO}_2$  para 350-DEAP-212-tol y T1F-

350-DEAP-212-THF, pero sí se detectó la pérdida de  $\text{SO}_2$  para T1F-350-VPA-212-tol. Esto último podría relacionarse a la diferencia de cubrimiento logrado con cada funcionalizante y a que no se alcance la cantidad necesaria para la detección en el equipo, aunque se repitieron las medidas originales de 5 mg con 20 mg y tampoco se detectó la especie.

En la Figura 4.7 se muestran los espectros de espectroscopía IRTF de las muestras T1F-350-VPA-212-tol y T1F-350-DEAP-212-tol antes y después del ATG. Puede verse en el panel A que ambas muestras funcionalizadas presentan bandas a  $2925\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de enlaces C-H,<sup>129</sup> la banda es más intensa para T1F-350-VPA-212-tol, un resultado lógico ya que la muestra mostró un mayor cubrimiento con el funcionalizante por EDE. Luego del ATG esta banda desaparece en ambas muestras debido a la degradación térmica del funcionalizante. La región comprendida entre  $1030$  y  $1180\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los enlaces P-O, Si-O y C-O,<sup>130</sup> por lo que la asignación específica de las bandas resulta dificultosa.

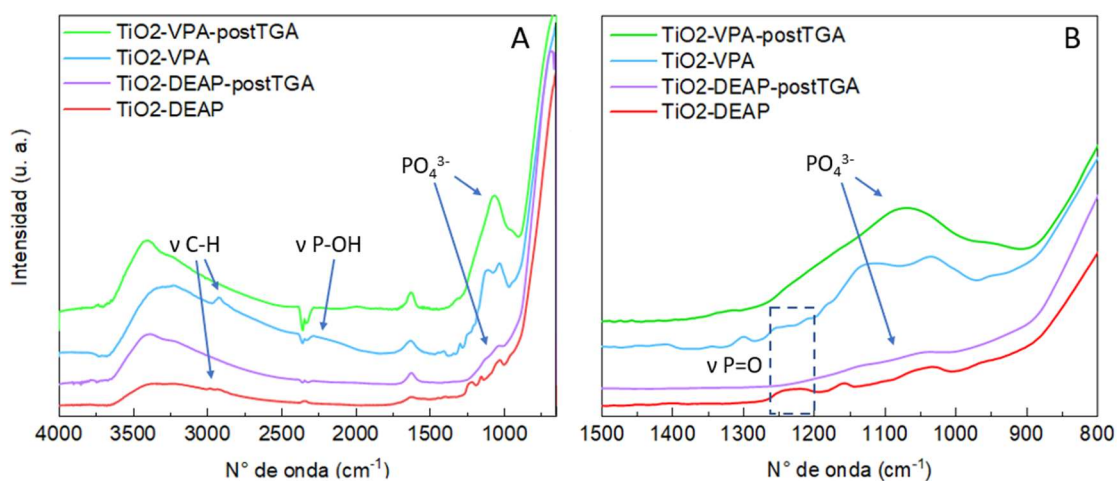


Figura 4.7. Espectros IRTF de  $\text{TiO}_2$  funcionalizado antes y después de ATG.

En el panel B puede observarse con más detalle la región donde se concentran los cambios producidos durante el ATG. Tanto para las partículas modificadas con TMSDEAP y TMSVPA se observa la desaparición de la banda ancha a  $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento P=O, este cambio puede atribuirse a la formación, en la atmósfera oxidante de la medición, del ion  $\text{PO}_4^{3-}$  que tiene una banda ancha en la región de  $1100\text{ cm}^{-1}$ .<sup>120</sup> También se reporta en bibliografía la desaparición de las bandas P=O mencionadas cuando se forma un enlace del grupo  $-\text{PO}_3$  a la superficie de óxidos a través de los átomos de oxígeno.<sup>93,131</sup> En conclusión, con espectroscopía IRTF no se observaron diferencias significativas para las muestras funcionalizadas con TMSDEAP y TMSVPA, más allá de la intensidad de las bandas por presentar un mayor grado de funcionalización para el TMSVPA.

En la Figura 4.8 se observan las curvas de flujo de calor de la calorimetría diferencial de barrido (CDB) para todas las muestras de  $\text{TiO}_2$  donde destaca la curva correspondiente a la funcionalización con el silano derivatizado con VPA, que presenta una banda exotérmica de mayor área que las demás muestras, y con un máximo a temperatura más alta de  $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ . La mayor área de la banda puede explicarse por la mayor cantidad de funcionalizante en la superficie que se observó por EDE. La temperatura más alta de descomposición y la señal observada en EM asignada a  $\text{SO}_2$  para T1F-350-VPA-212-tol podría indicar que la degradación de los grupos funcionales en estas condiciones es distinta para las muestras funcionalizadas con TMSDEAP y con TMSVPA. Las muestras T1F-350-DEAP-163-tol, T1F-350-DEAP-212-tol, T1F-350-DEAP-212-THF presentan un comportamiento similar para las dos concentraciones y los dos

solventes evaluados, observándose una banda de absorción de calor a 275 °C, temperatura a la que se observaron las señales de EM atribuidas a agua y CO<sub>2</sub> en EM. Para la muestra T1F-350-VPA-163-tol se observa un hombro en la curva a ~275 °C que pareciera ser una banda compartida con las muestras funcionalizadas con TMSDEAP, y a mayor temperatura se ve una banda exotérmica más aguda que coincide con la señal m/z = 64 de EM. Las muestras funcionalizadas con MPTMS en tolueno y THF mostraron comportamiento similar entre sí, sin bandas marcadas de liberación de calor. Se comprueba nuevamente que no existe una diferencia significativa para los medios de funcionalización evaluados.

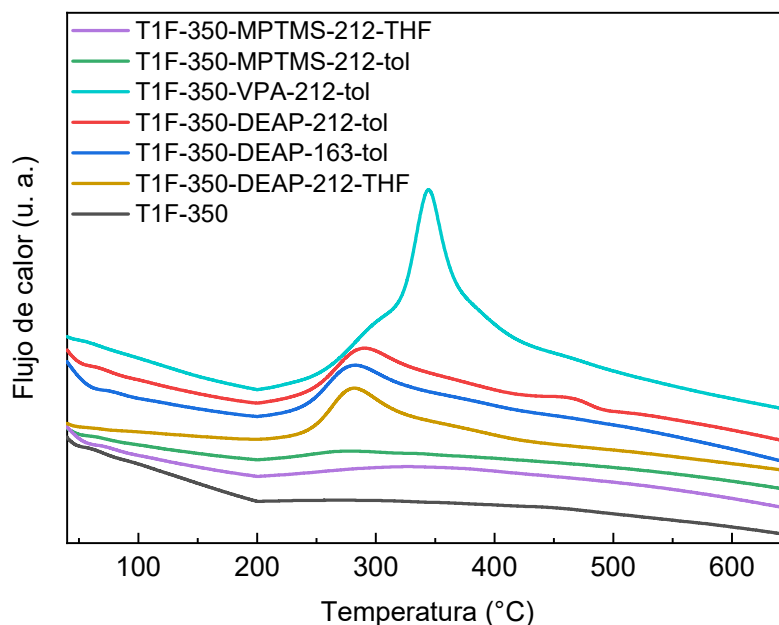


Figura 4.8. Flujo de calor de las muestras funcionalizadas y matriz sin funcionalizar durante CDB.

En la Figura 4.9 se observan las curvas del ATG de las muestras de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas y sin funcionalizar. Se observa que la muestra T1F-350-VPA-212-tol es la que presenta la mayor pérdida de peso, este resultado coincide con los resultados del análisis de EDE donde esta muestra reportó el mayor cubrimiento para las matrices de TiO<sub>2</sub> (Tabla 4.1 Tabla 4.1). Las tres muestras funcionalizadas con TMSDEAP presentan un comportamiento similar entre sí, lo que es coherente con el resultado del análisis de las mediaciones de EDE donde no se observaron diferencias significativas de cubrimiento con ambas relaciones funcionalizante/titanoles y con ambos medios de funcionalización. Las muestras funcionalizadas con MPTMS en tolueno y THF tienen un comportamiento similar y son las que perdieron el menor porcentaje de masa. Esto puede atribuirse a que la superficie de las partículas funcionalizadas se volvió más hidrofóbica debido a la cadena carbonada del grupo funcional mercatopropilo anclado, y por lo tanto la cantidad de agua adsorbida resultó menor comparada con las demás muestras y la matriz sin funcionalizar.

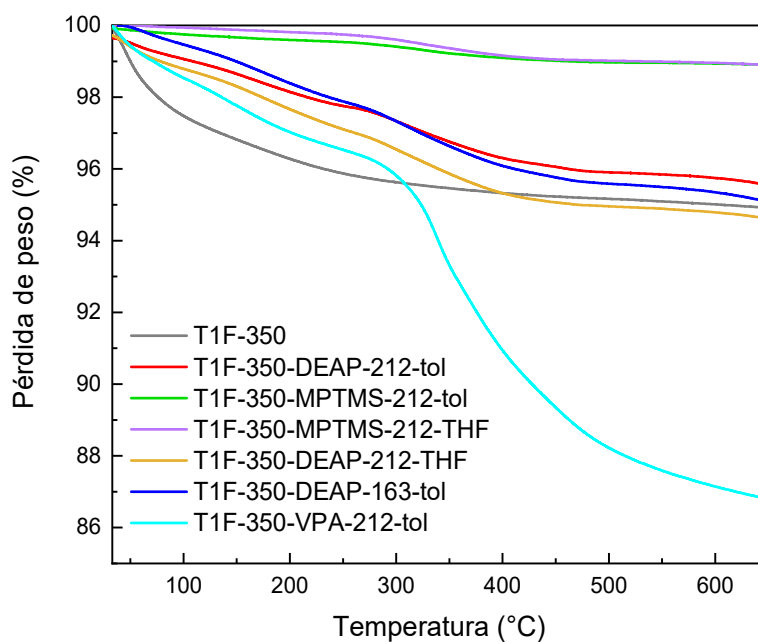


Figura 4.9. Curvas de ATG de las muestras funcionalizadas y matriz sin funcionalizar.

Se realizaron medidas de sorción de  $N_2$  de las muestras T1F-350-VPA-212-tol y T1F-350-DEAP-212-tol, que tuvieron los mayores valores de cubrimiento a partir del análisis de los datos de EDE. En la Figura 4.10 se muestran las isotermas obtenidas y en la Tabla 4.2 los resultados del análisis para volumen y diámetro de poros, y área específica, ambas se comparan con la matriz sin funcionalizar.

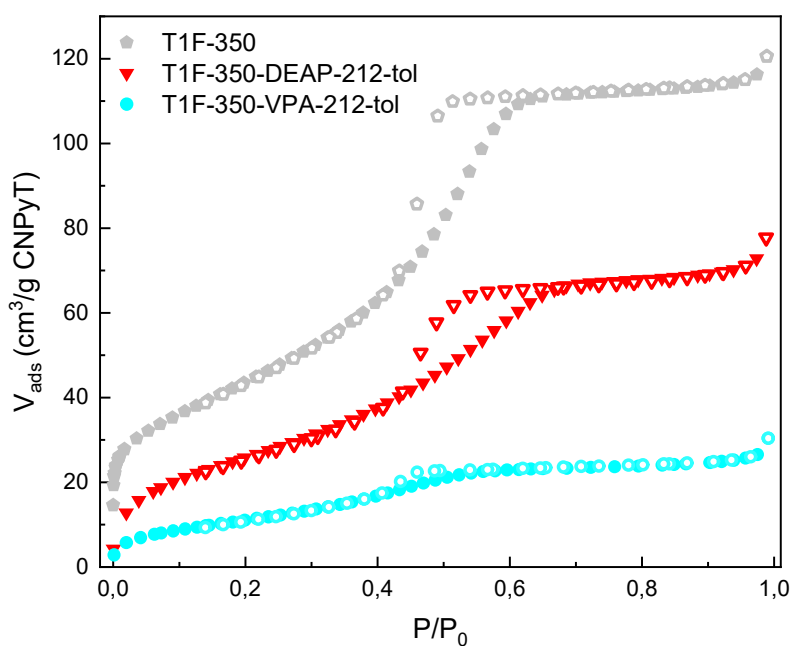


Figura 4.10. Isotermas de T1F-350-VPA-212-tol, T1F-350-DEAP-212-tol y matriz funcionalizar.



Muestra	V <sub>TP</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	A <sub>s</sub> [m <sup>2</sup> /g]	D <sub>p</sub> [nm]
<b>T1F-350</b>	<b>0,10</b>	<b>133</b>	<b>4,1</b>
<b>T1F-350-DEAP-tol</b>	<b>0,08</b>	<b>97</b>	<b>3,9</b>
<b>T3F-350-VPA-tol</b>	<b>0,03</b>	<b>42</b>	<b>3,7</b>

Tabla 4.2. Volumen poroso (V<sub>TP</sub>), área específica (A<sub>s</sub>) y tamaño promedio de poros (D<sub>p</sub>) de T1F-350-VPA-212-tol, T1F-350-DEAP-212-tol y matriz funcionalizar.

Las tres isotermas mantienen la forma tipo IVb con histéresis H2, lo que indica que el proceso de sorción mantuvo el comportamiento en los tres casos. Se observa una disminución del área y volumen de poro para T1F-350-DEAP-212-tol comparada con la matriz sin funcionalizar, y una disminución mayor de estos parámetros para T1F-350-VPA-212-tol. Esta reducción coincide con lo reportado en bibliografía para materiales mesoporosos funcionalizados<sup>30,108,132</sup> y confirma el éxito en la funcionalización de la superficie de la partículas. Cabe agregar que la reducción en el área y volumen poroso se ven influidos por el momento cuadrupolar permanente de la molécula de N<sub>2</sub>, que hace que la orientación de este adsorbato durante la adsorción dependa de la naturaleza de la superficie.<sup>97</sup> La muestra T1F-350-VPA-212-tol mostró la mayor reducción de área, esto es coincidente con que también mostró el mayor valor de cubrimiento en el análisis de los datos de EDE, por lo que ambas técnicas confirman la marcada modificación superficial de las partículas. El valor obtenido para el tamaño de poro promedio no varía de manera significativa y puede atribuirse la variación al error propio de la medición.

### 4.3. Funcionalización de SBA-15

Para las matrices de SBA-15 se utilizó únicamente la estrategia de post-funcionalización como se muestra en la Figura 4.11, ya que los grupos -P=O(OH)<sub>2</sub> presentan menor afinidad por los silanoles de la superficie comparada con los titanoles, y las uniones Si-O-Si que se forman entre la superficie y el silano derivatizado son mucho más estables que una unión Si-O-P, que es sensible a hidrólisis en solventes próticos.<sup>92</sup> Y aunque la funcionalización se realizó en tolueno, se debe tomar en cuenta el agua superficial adsorbida a la matriz.

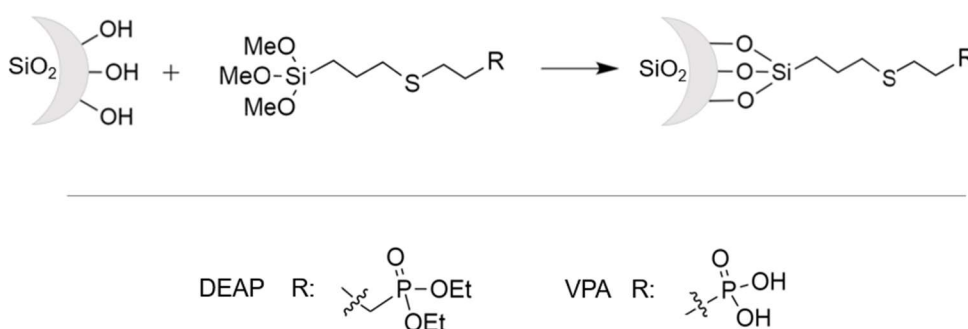


Figura 4.11. Post-funcionalización de SBA-15.

Se caracterizaron las muestras SBA-VPA-246-tol y SBA-DEAP-246-tol por ATG-EM. En la EM se observaron aumentos para las señales m/z = 18, m/z = 44 y m/z = 64 asociadas a agua, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> respectivamente. En la Figura 4.12 se muestran las señales de EM durante el ATG para m/z = 64.

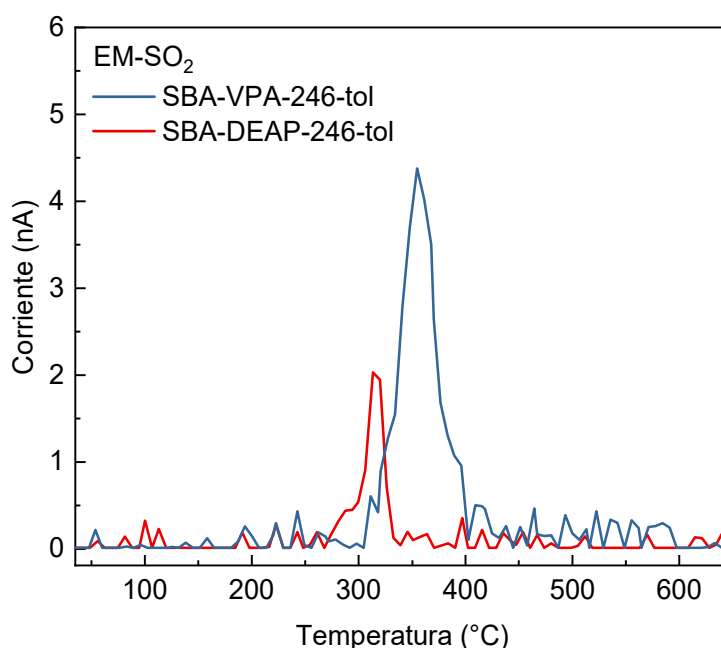


Figura 4.12. Señales de  $m/z = 64$  detectadas para las muestras funcionalizadas de SBA-15.

La detección de  $\text{SO}_2$  indica la degradación del funcionalizante en la atmósfera oxidante de la medición. Si se compara la Figura 4.12 con la Figura 4.6, puede observarse que la señal es más intensa para SBA-VPA-246-tol comparada con T1F-350-VPA-212-tol, y que para ambas matrices la señal asociada a la oxidación del funcionalizante tiene el máximo a  $\sim 350^\circ\text{C}$ , lo que indica que la formación de  $\text{SO}_2$  se produce a la misma temperatura independientemente de la matriz. La mayor intensidad de la señal para SBA-VPA-246-tol se explica por el mayor valor de cubrimiento obtenido para esta muestra. Mediciones de EDE de las muestras SBA-VPA-246-tol y SBA-DEAP-246-tol luego del ATG mostraron ausencia total de azufre, a diferencia de las muestras de  $\text{TiO}_2$ . Este resultado indicaría que en las matrices de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas se forma un compuesto no volátil de S durante el ATG y que la formación de este compuesto involucra al  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 4.13 se muestran las curvas de CDB de las muestras SBA-VPA-246-tol y SBA-DEAP-246-tol, y se comparan con la matriz sin funcionalizar (SBA). Las curvas correspondientes a las partículas funcionalizadas presentan picos exotérmicos que no se observan en la matriz sin funcionalizar. La muestra SBA-VPA-246-tol presenta un pico más ancho y ligeramente más intenso, lo que se explica con el mayor grado de cubrimiento que se observó por el análisis de EDE para esta muestra. SBA-VPA-246-tol presenta la banda exotérmica a una temperatura mayor que SBA-DEAP-246-tol, cada banda coincide en cada caso con las señales asignadas a  $\text{SO}_2$  observadas en la Figura 4.12 para cada muestra.

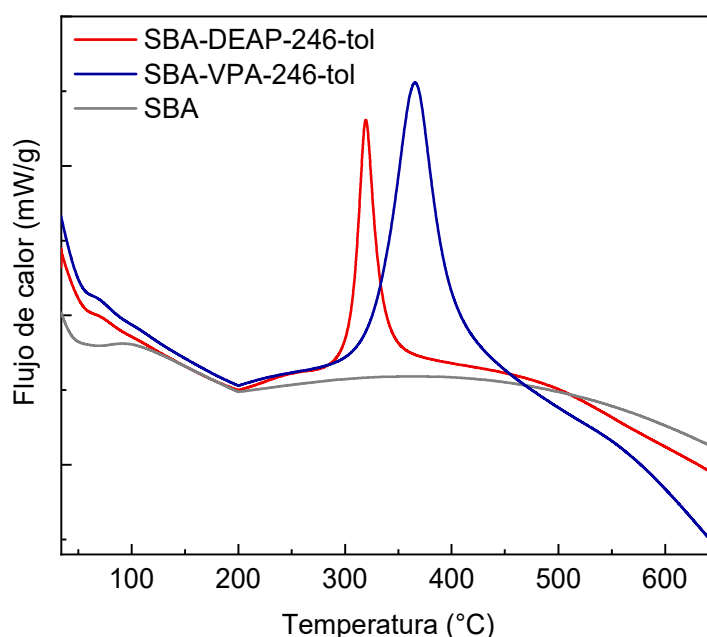


Figura 4.13. Flujo de calor en función de la temperatura durante el análisis termogravimétrico para la SBA-15.

En la Figura 4.14 se muestran las curvas de ATG de las muestras SBA-VPA-246-tol, SBA-DEAP-246-tol y la matriz sin funcionalizar. La muestra SBA-VPA-246-tol tuvo la mayor pérdida de peso durante la medida y coincide con el mayor cubrimiento superficial observado durante el análisis por EDE. Si se observa la curva de la matriz sin funcionalizar puede observarse que la mayor pérdida de peso ocurre hasta los 100 °C, y se debe a agua adsorbida.<sup>107</sup> Considerando que la desorción de agua se produce hasta aproximadamente esa temperatura puede observarse que SBA-DEAP-246-tol pierde un porcentaje menor de peso asociado a la desorción de agua, lo que es lógico si se considera la naturaleza hidrofóbica del funcionalizante anclado (TMSDEAP). Para SBA-DEAP-246-tol la pérdida de peso más pronunciada se observa alrededor de los 300 °C, que coincide con un proceso exotérmico observado en gráfico de CDB (Figura 4.13) y un aumento de la señal asignada a SO<sub>2</sub> de EM. Para SBA-VPA-246-tol la pérdida de peso más pronunciada se produce a una temperatura de alrededor de 350 °C y coincide también con un proceso exotérmico en el gráfico de CDB (Figura 4.13) y el aumento en la señal asignada a dióxido de azufre de EM. Es posible concluir que tanto las señales m/z = 64 observadas en EM (Figura 4.12) y los picos exotérmicos de CDB (Figura 4.13) se deben a la descomposición de los funcionalizantes ya que el flujo de calor y las señales de EM están asociadas a pérdida de masa.

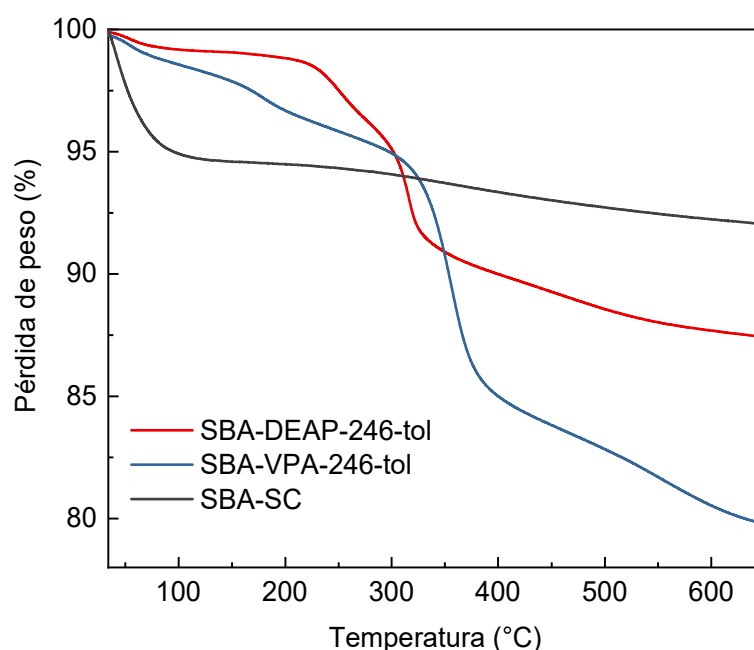


Figura 4.14. Curvas de ATG de SBA-VPA-246-tol, SBA-DEAP-246-tol y SBA.

Se observa que el funcionalizante TMSVPA se descompone a una temperatura mayor que TMSDEAP, tanto para las matrices de SBA-15 y  $\text{TiO}_2$ , y que la descomposición de los funcionalizantes muestra diferencias para ambas matrices, principalmente en el caso de TMSDEAP. La cercanía de temperatura a la que se observan las bandas exotérmicas de SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol (Figura 4.8 y Figura 4.13), coincidente con el aumento de la señal  $m/z = 64$  (Figura 4.6 y Figura 4.12), y con pérdida de peso (Figura 4.9 y Figura 4.14) indica que el funcionalizante TMSVPA se descompone de manera similar en ambas matrices aunque sea parcialmente, porque como se mencionó, sobre las matrices de  $\text{TiO}_2$  se detecta S remanente luego del ATG, mientras que esto no sucedió para las funcionalizaciones hechas en SBA-15.

Las muestras T1F-350-VPA-212-tol y SBA-VPA-246-tol reportaron los mayores cubrimientos en el análisis de datos por EDE. Si estos valores se expresan teniendo en cuenta el área específica de cada matriz se pueden obtener los cubrimientos por moléculas por unidad de área ( $\text{fx}/\text{nm}^2$ ) de la Tabla 4.3.

Muestra	$\Theta$ (P) [ $\text{fx}/\text{nm}^2$ ]
T1F-350-VPA-212-tol	4,8
SBA-VPA-246-tol	1,1

Tabla 4.3. Cubrimientos por unidad de área calculados con EDE según abundancia de P.

Se observa una diferencia notoria entre ambas muestras, que puede deberse a dos factores: el exceso utilizado en la relación funcionalizante/titanoles fue de 2:1 para T1F-350-VPA-212-tol, mientras para SBA-VPA-246-tol la relación funcionalizante/silanoles fue 0,72:1. Y también a la abundancia de grupos -OH superficiales que se reporta para cada óxido: 6 -OH/ $\text{nm}^2$  para  $\text{TiO}_2$  y 4,6 -OH/ $\text{nm}^2$  para  $\text{SiO}_2$ .<sup>107</sup> Si se calcula el área que proyecta el grupo funcional VPA a partir de las longitudes de enlace de los átomos, se obtiene un valor de 12,32  $\text{Å}^2$  de área proyectada por

molécula de funcionalizante. Y si se tiene en cuenta para el proceso de adsorción el modelo de adsorción secuencial aleatoria<sup>133</sup> que predice un valor de cubrimiento superficial del 54,7% cuando el total del área disponible presenta el cubrimiento máximo, se obtiene que cada molécula de funcionalizante ocupa el equivalente a 22,52 Å<sup>2</sup>. Este valor efectivo de área para cada funcionalizante da un cubrimiento de 4,44 moléculas de funcionalizante por nm<sup>2</sup> formando una monocapa y está en concordancia con lo observado para T1F-350-VPA-212-tol en la Tabla 4.3, pero para SBA-VPA-246-tol se observa un cubrimiento menor, que podría intentar corregirse realizando la funcionalización en condiciones de mayor exceso.

#### 4.4. Desprotección de grupos fosfonatos

Para que los grupos fosfonatos anclados a la superficie estén disponibles para la adsorción de cationes es necesario, en el caso de los ésteres de fosfonato como el TMSDEAP, hidrolizar los enlaces P-O-C, de manera que los grupos ácidos queden libres. En bibliografía se reportan diferentes procedimientos de desprotección, entre ellos, la hidrólisis de los grupos -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> con HCl 3 M y la desprotección en dos pasos utilizando TMSBr acoplado con una posterior hidrólisis.<sup>109,110,134</sup> Se optó por esta última opción por ser más suave, ya que usar HCl a esa concentración podría provocar la hidrólisis de los funcionalizantes y la disolución de las matrices. M. V. Lombardo se encuentra estudiando la estabilidad de los grupos funcionales incorporados a estas matrices en distintas condiciones y a lo largo del tiempo con resultados aún no publicados.

El paso de desprotección con TMSBr se ensayó sobre la muestra SBA-DEAP-246-tol porque, de las muestras funcionalizadas con TMSDEAP, es de la que se disponía de mayor cantidad.

El método de desprotección que involucra TMSBr consiste en la reacción del mismo con el fosfonato para formar bis(trimetilsilil)fosfonato, que puede ser subsecuentemente hidrolizado a ác. fosfónico con agua. El mecanismo de dos pasos se muestra en la Figura 4.15.

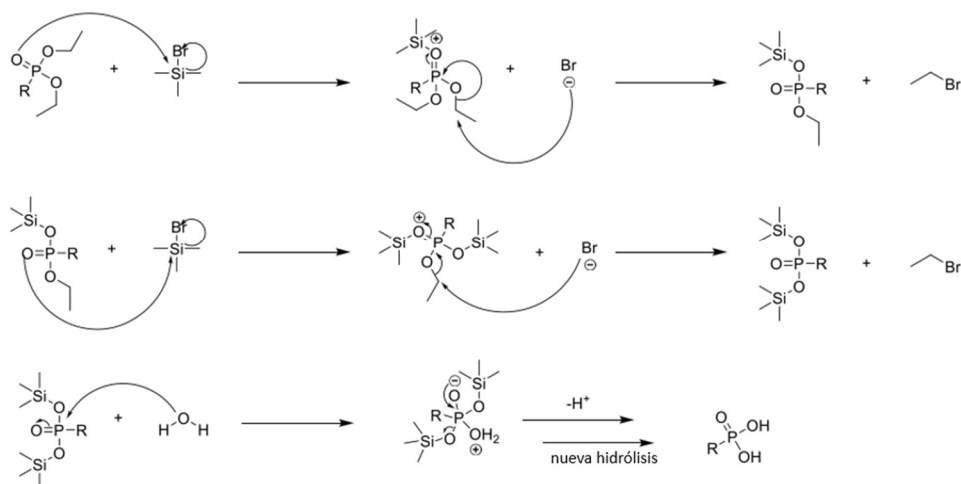


Figura 4.15. Mecanismo de hidrólisis de un dialquilfosfonato con TMSBr. Adaptado.<sup>134</sup>

El mecanismo consiste en el ataque nucleofílico de los electrones no compartidos del oxígeno del grupo P=O al Si del TMSBr que presenta densidad de carga positiva. El bromuro desplazado ataca a uno de los grupos alcóxido del fosfonato, y se forma de esta manera alquiltrimetilsilil fosfonato y bromuro de etilo. La repetición de este ciclo resulta en la sustitución del otro grupo etilo con el grupo trimetoxisilil para dar bis(trimetilsilil)fosfonato y un nuevo bromuro de etilo.

El bis(trimetilsilil)fosfonato es hidrolizado en presencia de H<sub>2</sub>O luego para formar el ác. fosfónico. Sin embargo, este proceso de desprotección puede tener baja eficiencia cuando uno de los reactivos está anclado a una superficie.<sup>135</sup>

El procedimiento se realizó como se describe en el Capítulo 2. Al agregar TMSBr a la suspensión de SBA-DEAP-246-tol, ésta se puso levemente amarilla. En el paso siguiente se puso en contacto el polvo tratado con TMSBr, y posteriormente secado, con agua a 100 °C para la hidrólisis de los enlaces P-O-Si. En esta instancia, se vio que el material se había vuelto muy hidrofóbico y no fue posible lograr una buena dispersión con agitación mecánica ni ultrasónica (Figura 4.16). La hidrofobicidad se mantuvo aún después de las 30 h de la de reacción. Luego de transcurrido este tiempo se separó el material en dos fracciones, una muy hidrofóbica (que se mantuvo adherida a las paredes), y por otro lado con centrifugación se separó el material particulado que se dispersó un poco mejor en la suspensión acuosa (mayor carácter hidrofílico).

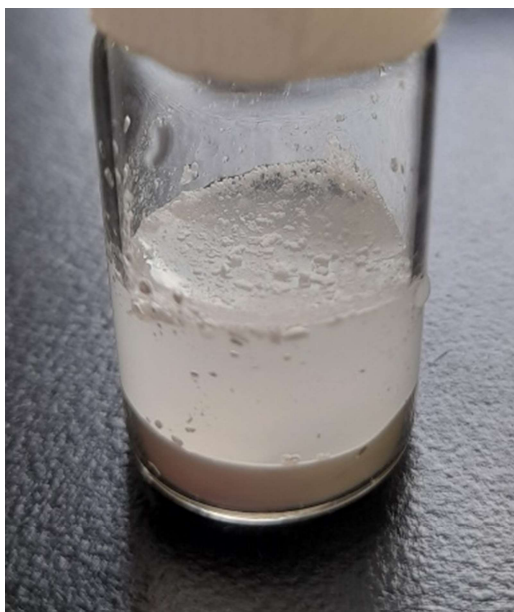


Figura 4.16. Suspensión de SBA-DEAP-246-tol+TMSBr en agua.

En la Figura 4.17 se muestran los espectros IRTF de las fracciones hidrofílica (SBA-DEAP-246-tol-DES-1) e hidrofóbica (SBA-DEAP-246-tol-DES-2) desprotegidas y se comparan con las muestras de SBA-DEAP-246-tol y de SBA-VPA-246-tol. No se observan diferencias entre las muestras desprotegidas y la precursora SBA-DEAP-246-tol, tampoco se observan bandas que sean diferentes entre esta última y SBA-VPA-246-tol. Esto se debe a que las bandas correspondientes a las funciones incorporadas aparecen en el mismo rango que las señales  $\nu$  Si-O-Si (1300-1100 y 800 cm<sup>-1</sup>) provenientes de la matriz, que son más intensas por estar presente en mayor cantidad. Las bandas observadas en los espectros para todas las muestras son las mismas que se reportaron en la Tabla 3.4 (Capítulo 3) para la matriz sin funcionalizar.

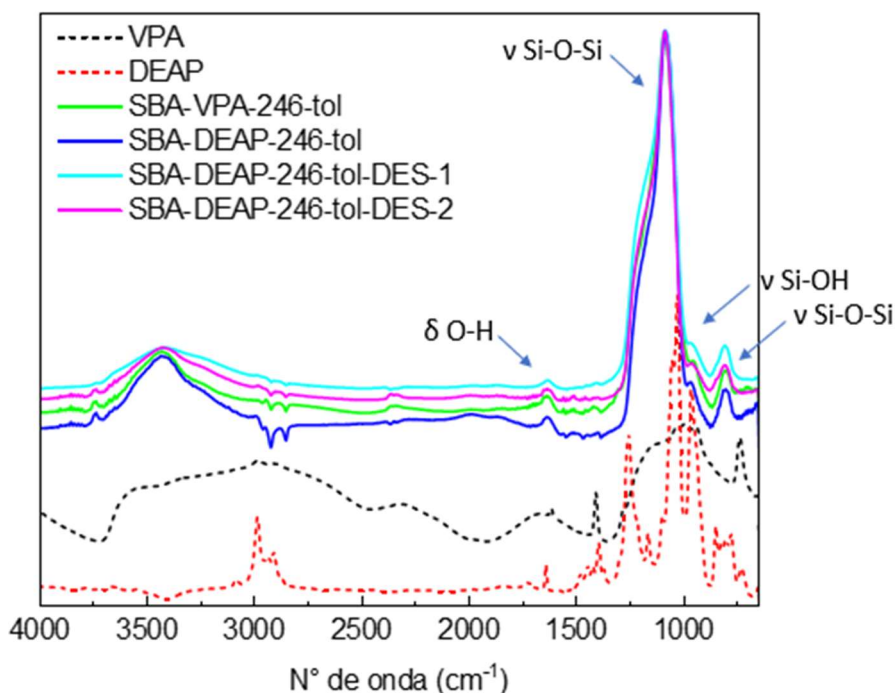


Figura 4.17. Espectros IRTF de ambas fracciones desprotegidas comparadas con SBA-DEAP-246-tol, SBA-VPA-246-tol y precursores VPA y DEAP.

Para verificar la presencia de grupos  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  luego de la desprotección se realizó un ensayo cualitativo utilizando  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y se observó que mientras que la muestra SBA-VPA-246-tol tomó una coloración verdosa por la formación de un complejo entre el  $\text{Cu}^{2+}$  y los grupos funcionales anclados, ni SBA-DEAP-246-tol, ni ninguna de las fracciones desprotegidas formó este complejo coloreado. Se determinó con este ensayo que no se logró la desprotección de los grupos funcionales TMSDEAP.

Con el mismo ensayo cualitativo se ensayó la presencia de grupos  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  en la muestra T1F-350-VPA-212-tol y se observó la formación del complejo coloreado sobre las partículas. Esto indicó la disponibilidad de estos grupos para la complejación de cationes.

## 4.5. Conclusiones parciales

De los resultados anteriores podemos concluir que no hubo una influencia significativa del solvente durante la funcionalización. Se obtuvo un cubrimiento bajo con MPTMS y una conversión baja para la reacción clic sobre la superficie en la estrategia de foto-clic por lo que se descartó esta vía de funcionalización luego de comprobar la disponibilidad de grupos  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  en la muestra T1F-350-VPA-212-tol obtenida por post-funcionalización. El mayor cubrimiento se obtuvo con TMSVPA por post-funcionalización para ambas matrices. Si se tienen en cuenta los valores de área específica de cada matriz, el cubrimiento para T1F-350-VPA-212-tol es mayor que para SBA-VPA-246-tol, esto podría atribuirse al exceso utilizado en la relación funcionalizante/grupos  $-\text{OH}$  superficiales y a la diferente densidad de estos grupos en cada óxido. Por último, no fue posible desproteger los grupos  $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ .

## 5 Adsorción seguida por fluorescencia

En este capítulo se muestran los resultados del estudio de la capacidad adsorptiva de los materiales híbridos fabricados. Como se mencionó en el Capítulo 1, la elección de los grupos fosfonatos como funcionalizantes radica en la afinidad que presenta el grupo hacia los iones de tierras raras. En la naturaleza este grupo de elementos se encuentra formando fosfatos minerales<sup>136</sup> y los procesos industriales de recuperación utilizan mayormente compuestos orgánicos que actúan como agentes extractantes en procesos de extracción líquido-líquido, de los cuales gran parte son compuestos de fósforo.<sup>137</sup> Para el estudio de la adsorción se utilizó como ion modelo el  $\text{Eu}^{3+}$  que presenta luminiscencia en solución acuosa con un tiempo de decaimiento del orden de los ms y, como se mencionó anteriormente, tiene un comportamiento químico similar a los actínidos menores y no presenta actividad radiactiva.<sup>138-140</sup>

La técnica utilizada para estudiar la adsorción *in situ*, es decir, sin realizar el típico proceso de separación de sólido por filtración o centrifugación, fue la espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario (EFEE). Esta técnica espectroscópica se ha usado para caracterizar lantánidos y actínidos, y su uso en procesos de adsorción se basa en la sensibilidad de las bandas de emisión de estos elementos a los ligandos que ocupan la primer esfera de coordinación del ion.<sup>104,141</sup> Esto permite explorar la interacción entre el  $\text{Eu}^{3+}$  y los ligandos anclados a la superficie de los materiales. Específicamente, los complejos de  $\text{Eu(III)}$  presentan cambios en las intensidades relativas de las bandas de emisión a 616 y 592 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  respectivamente, debido a la hipersensibilidad de la banda a 616 nm, que aumenta su intensidad relativa cuando el ion se encuentra complejado.<sup>104</sup>

### 5.1. Estudio de adsorción de los materiales híbridos

#### 5.1.1. Elección del pH de trabajo

Sabiendo que los ácidos fosfónicos presentan comportamiento ácido-base, resulta necesario elegir cuidadosamente el pH de trabajo, ya que determinará el estado de especiación en que se encuentren estos grupos funcionales anclados; este pH además debe ser compatible con la solubilidad de  $\text{Eu(OH)}_3$ . Para esto se utilizaron las constantes de acidez de los grupos fosfónicos y el producto de solubilidad del  $\text{Eu(OH)}_3$ . Estos factores determinan un rango de pH en el que es conveniente estudiar la adsorción. Para ligandos ácidos la complejación de los iones lantánidos y actínidos depende de la desprotonación de los mismos,<sup>137</sup> lo que supone deseable trabajar a valores de pH altos. Por otro lado, se debe tener en cuenta la concentración máxima de  $\text{Eu}^{3+}$  en la solución para saber a qué valor de pH podría precipitar  $\text{Eu(OH)}_3$ . Para conocer el estado de ionización en el que se podría encontrar a la molécula anclada TMSVPA se tomaron como referencia los valores de pKa del ác. etilfosfónico, por su similitud estructural con dicho compuesto. En la Figura 5.1 se muestran los estados de ionización posibles con los valores de pKa reportados en bibliografía:



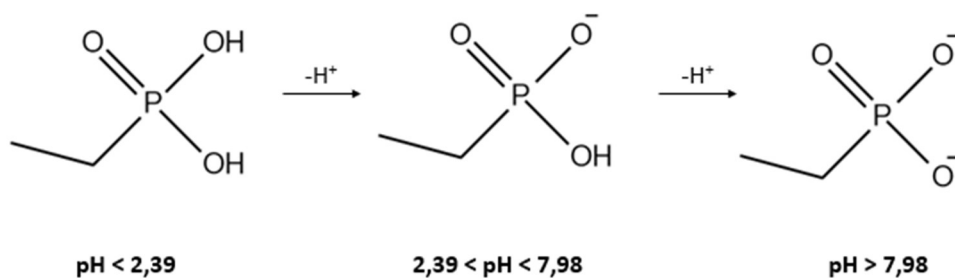


Figura 5.1. Especiación del ác. etilfosfónico en función del pH.<sup>142</sup>

Sabiendo el producto de solubilidad del  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ,  $k_{ps} = 9,38 \cdot 10^{-27}$ <sup>127</sup> y fijando como concentración máxima de los experimentos  $[\text{Eu}^{3+}] = 3 \text{ mM}$ , se calculó el valor de pH mínimo al que precipitaría el hidróxido, obteniéndose el valor de pH = 6,17. Por lo tanto, se decidió trabajar a pH = 4,5 de manera de estar dos órdenes de magnitud por encima (en concentración molar) del valor de  $\text{pK}_{a1}$  del ácido etilfosfónico, y así asegurar que la mayor cantidad de grupos funcionales se encuentren con uno de sus grupos ácidos desprotonados; y también porque pH = 4,5 se encuentra dos órdenes de magnitud por debajo del valor al que precipitaría  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ , resultando un valor de pH seguro para estudiar el proceso de adsorción sin correr el riesgo de afectar la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  por precipitación del hidróxido.

### 5.1.2. Comparación de adsorción de los grupos $-\text{PO}(\text{OH})_2$ y $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ anclados a SBA-15

Para evaluar si ambos grupos funcionales anclados, ácido fosfónico  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  y su versión protegida  $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ , serían capaces de complejar al  $\text{Eu}^{3+}$ , se estudiaron las muestras SBA-VPA-246-tol y SBA-DEAP-246-tol, ya que la SBA-15 es una matriz cuyo comportamiento frente a la adsorción se conoce en el grupo por trabajos previos y puede usarse como sistema modelo. Se realizaron medidas de fluorescencia utilizando suspensiones de las partículas de SBA-15 funcionalizadas y la matriz sin funcionalizar. La relación masa de partículas/volumen de las suspensiones fue de  $m_p/V = 1,00 \pm 0,05 \text{ mg/ml}$ , la temperatura  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,50 \pm 0,05$  y se utilizó  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a una concentración en la suspensión  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] = 0,5 \text{ mM}$ . En la Figura 5.2 se comparan los espectros de emisión de suspensiones de partículas sin funcionalizar (SBA), SBA-VPA-246-tol, SBA-DEAP-246-tol y una solución de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  de la misma concentración. Se grafican únicamente las bandas de emisión de mayor intensidad a 592 nm y 616 nm. Para destacar las diferencias entre los sistemas los espectros se normalizaron usando el máximo de la intensidad de la banda a 592 nm, que es menos sensible a los cambios en la primera esfera de coordinación del  $\text{Eu}^{3+}$  que la banda a 616 nm.<sup>102</sup>

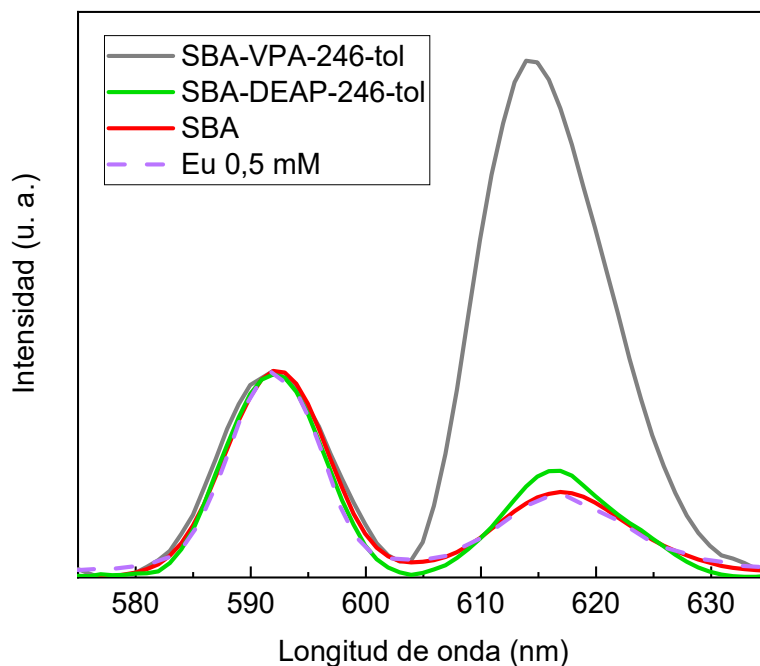


Figura 5.2. Espectros de emisión de suspensiones de SBA, SBA-VPA-246-tol, SBA-DEAP-246-tol, y de una solución de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  sin adsorbente.

Al comparar el área de las bandas a 616 nm de los espectros normalizados, se observa que la suspensión de SBA presenta la misma intensidad que el  $\text{Eu}^{3+}$  en solución, lo que se interpreta como ausencia de cambios en la primera esfera de coordinación del  $\text{Eu}^{3+}$ , y por lo tanto ausencia de adsorción del ion en la superficie de las partículas. El sistema con SBA-DEAP-246-tol presenta un incremento relativo en el área de la banda a 616 nm de 7 % con respecto al  $\text{Eu}^{3+}$  en solución, que no representa un cambio significativo en la señal de emisión y consideramos por esto que el funcionalizante no compleja al ion de manera efectiva. Para el sistema SBA-VPA-246-tol el aumento del área de la banda a 616 nm es de 540 % comparado con la solución de referencia, este aumento se atribuye a la complejación del  $\text{Eu}^{3+}$  por parte de los grupos funcionales de la SBA-VPA-246-tol, y se encuentra dentro de lo esperado para los espectros del  $\text{Eu}^{3+}$  complejado donde la banda a 616 nm presenta mayor intensidad relativa. Esta mayor capacidad de complejación, y por lo tanto de adsorción, permite discriminar a la SBA-VPA-246-tol como mejor adsorbente frente a SBA-DEAP-246-tol, y al grupo fosfónico incorporado como mejor agente complejante comparado con el funcionalizante con los grupos ácidos esterificados. Estos resultados y la conclusión de que las funcionalizaciones con TMSVPA son más efectivas para la adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  se trasladaron a los sistemas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizado. La comparación de los grupos funcionales anclados a SBA-15 tuvo la ventaja de que esta matriz no adsorbe al ion por lo que no interfiere en la comparación de los funcionalizantes. Por otro lado, se destaca que ambas matrices funcionalizadas con TMSVPA reportaron los mayores valores de cubrimiento superficial, como se vio en el Capítulo 4, lo que supone mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción.

El hecho de que no se haya observado un cambio significativo en la banda a 616 nm para SBA-DEAP-246-tol podría deberse a que los grupos etilo obstaculizan la interacción entre el ion cargado positivamente y el funcionalizante en medio acuoso. Los grupos etoxi podrían presentar

impedimento estérico entre el ion y el oxígeno del grupo  $-P=O$  responsable de la complejación en ligandos neutros.<sup>137</sup> A partir de este resultado se eligieron las muestra SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol funcionalizadas con TMSVPA para el estudio de su capacidad adsortiva y comportamiento frente a adsorción, según el modelo de Langmuir, usando la técnica de EFEE.

### 5.1.3. Tiempo de equilibrio del sistema

Con el objetivo de conocer el tiempo que toma a los sistemas estudiados alcanzar el equilibrio de adsorción se midió el espectro de emisión para la muestra SBA-VPA-246-tol a intervalos de 1 minuto desde el agregado de la solución de la sal de Eu a la suspensión. Luego se llevó la suspensión a  $pH = 4,5$  y se repitieron las mediciones con el mismo intervalo de tiempo. Las concentraciones utilizadas de  $Eu(NO_3)_3$  fueron 0,15 mM, 0,57 mM y 2 mM. En la Figura 5.3 se muestran los espectros de una suspensión de SBA-VPA-246-tol en una solución de 0,57 mM de  $Eu(NO_3)_3$  sin corregir pH tomados a 0; 10 y 60 minutos, y cuyo comportamiento es representativo de las mediciones con 0,15 mM y 2 mM con la evolución natural de pH y las suspensiones de  $pH = 4,5$ . No se observaron cambios en la forma ni intensidad de los espectros a lo largo del tiempo para las mediciones sin corregir pH con respecto al tiempo 0 de esta condición, ni tampoco en las medidas de pH corregido con respecto al tiempo 0 de esta condición. Por lo tanto, se infiere que el equilibrio de adsorción se alcanza muy rápidamente. Este resultado es coherente con lo reportado en bibliografía para sistemas mesoporosos funcionalizados de manera similar.<sup>99,102,143,144</sup> Sí se observó una mayor intensidad en los espectros a pH corregido indicando una mayor adsorción a  $pH = 4,5$ .

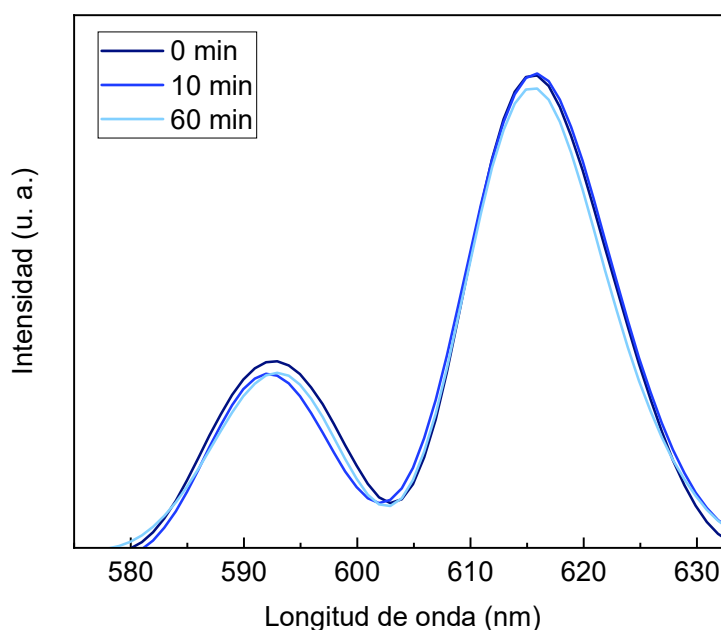


Figura 5.3. Variación de la intensidad de las bandas a 592 y 616 nm en función del tiempo para SBA-VPA-246-tol +  $[Eu(NO_3)_3] = 0,57$  mM.

## 5.2. Aplicación del modelo de Langmuir

Para estudiar el comportamiento y los parámetros de adsorción de  $Eu^{3+}$  de las muestras SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol se realizaron medidas de fluorescencia de suspensiones de las partículas en un rango de concentraciones de  $Eu^{3+}$  de 0,04 mM a 3 mM.

Además, para estudiar la posible adsorción del ion por la matriz de  $\text{TiO}_2$  se realizó el mismo experimento para la muestra T1F-350 correspondiente al  $\text{TiO}_2$  sin funcionalizar. En este experimento se observó que la matriz adsorbe al ion  $\text{Eu}^{3+}$ , ya que la banda a 616 nm es de intensidad relativa mayor que la banda a 592 nm (Figura 5.4).

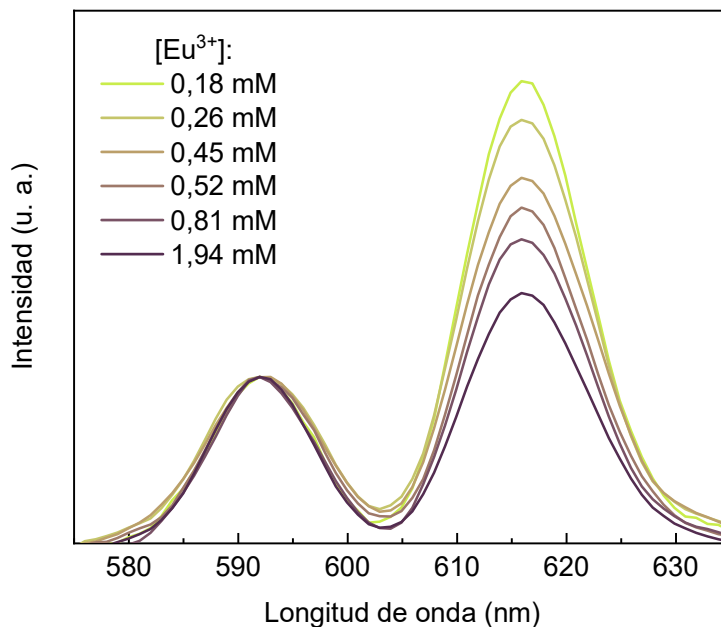


Figura 5.4. Espectros de emisión de suspensiones de  $\text{Eu}^{3+} + \text{TiO}_2$  en función de la concentración total de  $\text{Eu}^{3+}$ .

La disminución de la banda a 616 nm con el aumento de la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  que se observa en la Figura 5.4 indica que la contribución a la intensidad de emisión de las especies adsorbidas es cada vez menor con respecto a las especies en solución. En esta figura se muestran los espectros normalizados al máximo de la banda a 592 nm, para hacer evidente la disminución de la intensidad de la banda a 616 nm. El  $\text{Eu}^{3+}$  en solución contribuye al crecimiento relativo de la banda a 592 nm, como se observa en la Figura 5.2 para los espectros de las muestras que no presentan adsorción. Esta tendencia decreciente de la banda a 616 nm para todas las concentraciones estudiadas indica que el adsorbente satura su capacidad a una concentración menor a la concentración más baja ensayada (0,18 mM).

En la Figura 5.5 y la Figura 5.6 se muestran la variación de las áreas de las bandas de emisión con la concentración para las muestras SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol.

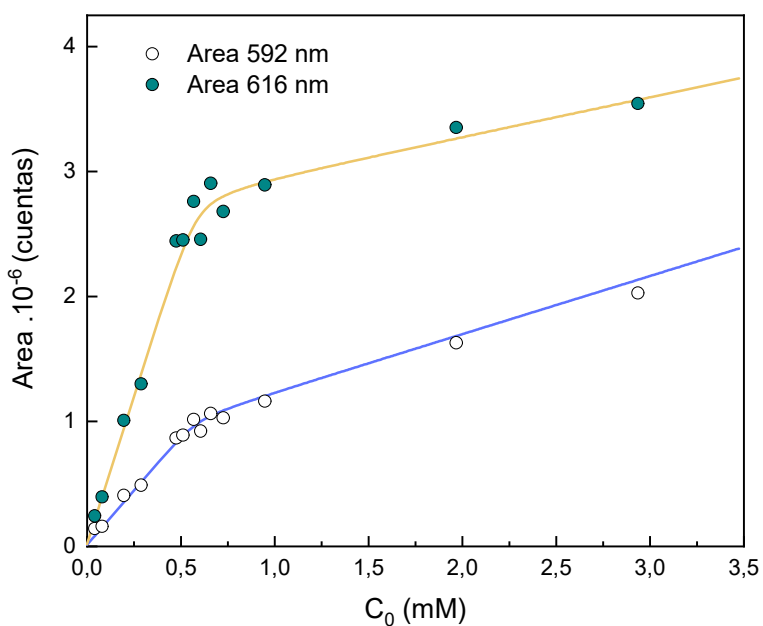


Figura 5.5. Variación de las áreas de las bandas de emisión con la concentración para las suspensiones de  $\text{Eu}^{3+}$ /SBA-VPA-246-tol. Líneas sólidas correspondientes a la ecuación (5).  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,05$ ;  $m_p/V = 1 \pm 0,05$  mg/ml.

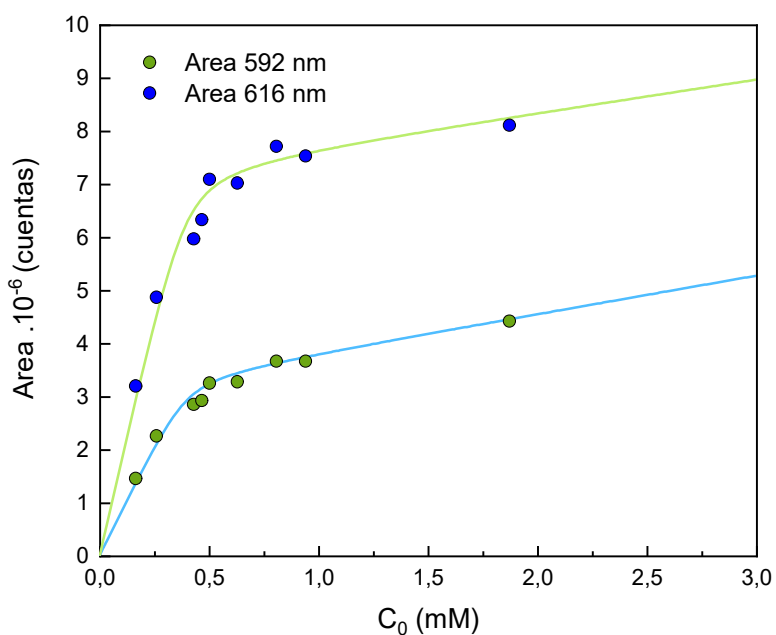


Figura 5.6. Variación de áreas de las bandas de emisión con la concentración para las suspensiones de  $\text{Eu}^{3+}$ /T1F-350-VPA-212-tol. Líneas sólidas correspondientes a la ecuación (5).  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,05$ ;  $m_p/V = 1 \pm 0,05$  mg/ml.

Puede observarse en ambos sistemas que la emisión aumenta de manera casi lineal con la concentración de Eu, en una primera instancia y luego puede apreciarse un cambio abrupto en la pendiente alrededor de 0,4 mM y 0,6 mM para T1F-350-VPA-212-tol y SBA-VPA-246-tol respectivamente. Este cambio indica la saturación de la adsorción, y que el comportamiento de

la emisión de fluorescencia puede interpretarse como la combinación lineal de dos componentes espectrales, por un lado, la emisión de los iones adsorbidos y por otro la emisión de los iones en equilibrio en la solución. Este comportamiento se describe por la Ecuación (3).<sup>138</sup>

$$I(\lambda) = \phi(\lambda)_{ads} \cdot C_{ads} + \phi(\lambda)_{aq} \cdot C_{aq} \quad (3)$$

En esta ecuación  $\phi(\lambda)$  es un parámetro relacionado al rendimiento cuántico de fluorescencia y al coeficiente de extinción de cada especie, y es constante para un experimento determinado.  $C_{ads}$  es la concentración de los iones adsorbidos, y  $C_{aq}$  la concentración de los iones en equilibrio en la solución. El comportamiento de la adsorción se asume langmuiriano, y esto se sustenta en que los coeficientes de actividad superficial deberían permanecer constantes en el rango de concentraciones muy diluidas estudiado.

De la ecuación 3,  $\phi(\lambda)_{aq}$  para un sistema dado puede calcularse a partir de una solución de  $\text{Eu}^{3+}$  de concentración conocida, y  $\phi(\lambda)_{ads}$  puede calcularse de la suspensión tomando un punto en el que la contribución a la intensidad total de emisión de las especies en solución sea despreciable, o sea, antes de que se alcance la saturación de adsorción del material (considerando que la constante de adsorción es grande, por lo que el equilibrio entre las especies adsorbidas y en solución está muy desplazado hacia las especies adsorbidas).

La concentración adsorbida  $C_{ads}$  puede calcularse en función de la concentración en solución según la ecuación (4) del modelo de Langmuir. Donde  $m_p$  es la masa de partículas en suspensión,  $V$  el volumen de la suspensión,  $q_m$  la capacidad máxima de adsorción, y  $K$  la constante de adsorción.

$$C_{ads} = \frac{m_p}{V} \cdot \frac{q_m \cdot K \cdot C_{aq}}{1 + K \cdot C_{aq}} \quad (4)$$

A partir de la relación por el balance de masa entre la concentración total  $C_0$  y las concentraciones adsorbidas y en solución  $C_{ads}$  y  $C_{aq}$  es posible expresar la intensidad en función de la primera como se muestra en las ecuaciones (5) y (6).

$$I(\lambda) = (\phi(\lambda) - \phi(\lambda)_{aq}) \cdot f(C_0) + \phi(\lambda)_{aq} \cdot C_0 \quad (5)$$

$$f(C_0) = \frac{(1 + K \cdot C_0 + K \cdot N) - \sqrt{(1 + K \cdot C_0 + K \cdot N)^2 - 4 \cdot K^2 \cdot N \cdot C_0}}{2 \cdot K} \quad (6)$$

Donde  $N = q_m \cdot (m_p/V)$ .

Como puede verse en la Figura 5.5 y la Figura 5.6, la ecuación (5) se ajusta al comportamiento experimental. Puesto que para los experimentos realizados la relación  $m_p/V$  se mantiene constante al igual que el pH, es posible obtener los parámetros  $K$  y  $q_m$  del proceso de adsorción haciendo el ajuste de la ecuación a las medidas experimentales.

Los parámetros obtenidos para ambos materiales funcionalizados se listan en la Tabla 5.1.

Parámetro	SBA-VPA-246-tol	T1F-350-VPA-212-tol
$K(\text{M}^{-1})$	$2 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$
$q_m$ (mmol/g)	0,59	0,39
$\phi(592)_{aq}$	$4,64 \cdot 10^8$	$7,19 \cdot 10^8$
$\phi(592)_{ads}$	$1,77 \cdot 10^9$	$8,68 \cdot 10^9$

$\phi(616)_{aq}$	$3,16 \cdot 10^8$	$6,18 \cdot 10^8$
$\phi(616)_{ads}$	$4,84 \cdot 10^9$	$1,88 \cdot 10^{10}$

Tabla 5.1. Parámetros que describen la dependencia de los máximos de emisión con la concentración del ion para las muestras SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol. \*

Las constantes de adsorción obtenidas indican una gran afinidad por parte de los grupos fosfónicos anclados hacia el  $\text{Eu}^{3+}$ . Estas constantes y los valores de capacidad adsorptiva son cercanos al valor reportado en bibliografía para  $K$  y  $q_m$  del proceso de adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  sobre SBA-15 funcionalizada con ác. mercaptosuccínico, y determinados usando el mismo método de fluorescencia.<sup>102</sup> En dicho trabajo se contrastan los valores obtenidos con experimentos de partición y se obtiene una buena correspondencia que valida la EEF para el estudio de estos sistemas.

Tomando los valores de cubrimiento superficial obtenidos por EDE (Capítulo 4)  $\theta_{\text{T1F-350-VPA-212-tol}} = 1,05 \text{ mmol fx/g}$  y  $\theta_{\text{SBA-VPA-246-tol}} = 1,36 \text{ mmol fx/g}$ , y la capacidad adsorptiva obtenida para cada material (Tabla 5.1), puede calcularse el número de moléculas de funcionalizante que complejan cada ion adsorbido cuando el material está saturado. Estos valores son  $n = 2,3$  para la SBA-VPA-246-tol y  $n = 2,7$  para la T1F-350-VPA-212-tol, que son valores cercanos al esperado,  $n = 3$ , desde el punto de vista de la compensación de la carga del  $\text{Eu}^{3+}$ .

Resulta interesante remarcar que si bien SBA-VPA-246-tol presenta mayor capacidad adsorptiva por unidad de masa, ésta no se corresponde con la mayor área específica que presenta la matriz. Si se refieren las capacidades de adsorción de cada muestra por unidad de área se obtiene que T1F-350-VPA-212-tol es capaz de adsorber 3,7 veces más iones por unidad de área como se muestra en la Tabla 5.2.

Parámetro	SBA-VPA-246-tol	T1F-350-VPA-212-tol
$q_m (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	0,79	2,93
$q_m (\text{iones}/\text{nm}^2)$	0,48	1,76

Tabla 5.2. Capacidad adsorptiva por unidad de área para SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol.

Este resultado está en concordancia con el mayor cubrimiento por unidad de área reportado en el Capítulo 4 para T1F-350-VPA-212-tol, lo que permite atribuir la mayor capacidad adsorptiva por unidad de área a la presencia de más grupos funcionales en la superficie del material.

Con respecto a los valores de  $K$  para cada muestra, es posible que el empaquetamiento más compacto que se da en T1F-350-VPA-212-tol reduzca el valor de  $K$  en comparación con SBA-VPA-246-tol, dándose una situación donde los iones adsorbidos tengan influencia sobre sus vecinos.

Puede concluirse que los materiales SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol adsorben  $\text{Eu}^{3+}$  formando complejos superficiales con los grupos funcionales anclados sobre las matrices, y que la capacidad adsorptiva fue mayor para los materiales híbridos que para las matrices de SBA-15 y  $\text{TiO}_2$ . La variación de la densidad superficial de especies adsorbidas en función de la concentración para éstas en la fase acuosa puede describirse de manera exitosa con el modelo de adsorción de Langmuir. La cinética del proceso es muy rápida, lo que representa una ventaja para las aplicaciones industriales de estos materiales. Por otra parte, la muestra T1F-350-VPA-

\*\* Los valores de  $\phi(592)_{aq}$  y  $\phi(616)_{aq}$  observados en la Tabla 5.1 deberían ser iguales para ambas muestras, ya que se obtienen de mediciones de soluciones de  $\text{Eu}^{3+}$ , pero la lámpara del equipo de EEF varía su intensidad de encendido a encendido. Por esa razón los valores de  $\phi_{aq}$  son distintos para SBA-VPA-246-tol y T1F-350-VPA-212-tol, pero como la intensidad se mantiene estable una vez encendida pueden utilizarse dentro de un mismo experimento.

212-tol mostró una mayor capacidad adsortiva por unidad de área, la cual se atribuye al mayor cubrimiento de funcionalización.

### 5.3. Conclusiones parciales

Se determinó que los grupos  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  anclados a la superficie de los óxidos tienen capacidad de formar complejos con el  $\text{Eu}^{3+}$ , en cambio los grupos  $-\text{PO}(\text{OEt})_2$  anclados a la superficie no mostraron capacidad de complejar al  $\text{Eu}^{3+}$ . Se pudo determinar que la cinética de adsorción es rápida y el sistema en agitación alcanza el equilibrio en tiempos menores al minuto. La matriz de  $\text{TiO}_2$  demostró complejar al  $\text{Eu}^{3+}$ , a diferencia de la matriz de SBA-15, pero su capacidad adsortiva no pudo ser determinada por encontrarse por debajo de los valores de concentración que permite estudiar la técnica de luminiscencia utilizada. Pudo describirse el comportamiento frente a adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$  de las muestras T1F-350-VPA-212-tol y SBA-VPA-246-tol con el modelo de Langmuir y se determinaron los parámetros fisicoquímicos del sistema  $K$  y  $q_0$ . Ambos materiales demostraron gran afinidad por el ion  $\text{Eu}^{3+}$ , y se destaca que el  $\text{TiO}_2$  funcionalizado con TMSVPA mostró mayor capacidad adsortiva por unidad de área.



## 6 Conclusiones y perspectivas

Se sintetizaron exitosamente matrices mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  por aerosol, y se determinaron las condiciones óptimas de relación surfactante/catión y temperatura de calcinación para la síntesis. La condición óptima presentó reproducibilidad y morfología mayormente esférica de las partículas con una distribución submicrométrica de tamaños. El área específica de las partículas estuvo dentro de lo esperado para el material y proceso utilizado, y lo convierte en una buena matriz de funcionalización con la ventaja de sintetizarse en una sola etapa. Por otro lado, logró obtenerse SBA-15 con área específica, tamaño y orden de poros esperados, y usarla como matriz de comparación con el  $\text{TiO}_2$ .

De los funcionalizantes utilizados, el TMSVPA reportó los mayores valores de cubrimiento para las matrices de  $\text{TiO}_2$  y SBA-15, y también disponibilidad de los grupos fosfonatos para la complejación de cationes, lo que es un resultado excelente ya que ambas fueron las condiciones más importantes buscadas en los materiales híbridos en este trabajo. Comparando ambas matrices modificadas por post-funcionalización con TMSVPA se observó mayor cubrimiento por unidad de área para el  $\text{TiO}_2$ , que puede atribuirse al mayor exceso de funcionalizante utilizado durante la funcionalización y a la mayor densidad de grupos  $-\text{OH}$  superficiales de este óxido comparado con  $\text{SiO}_2$ . Los materiales funcionalizados con TMSDEAP no presentaron capacidad de adsorción de  $\text{Eu}^{3+}$ , y tampoco fue factible su desprotección. No se observaron diferencias en el grado de cubrimiento para los medios de funcionalización utilizados con TMSDEAP y MPTMS. En cuanto a las estrategias de funcionalización evaluadas para TMSVPA, la post-funcionalización demostró ser efectiva para la incorporación de los grupos fosfonatos de manera que se encuentren disponibles para formar complejos con  $\text{Eu}^{3+}$ . La estrategia de post-funcionalización + foto-clic tuvo un valor de cubrimiento menor en el primer paso, y la conversión de la reacción clic con el silano anclado a la superficie fue menor que para la síntesis clic en solución.

Con el estudio de la adsorción *in situ* de  $\text{Eu}^{3+}$  de los materiales fabricados se comprobó que ambas matrices funcionalizadas con TMSVPA por post-funcionalización forman complejos superficiales con el ion y la cinética de este proceso es rápida. Del cálculo de los parámetros fisicoquímicos de estos sistemas, se observó que las constantes de adsorción demuestran alta afinidad entre el  $\text{Eu}^{3+}$  y los grupos fosfonatos, y que la capacidad adsortiva por unidad de área es mayor para la matriz de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados obtenidos para T1F-350-VPA-212-tol y SBA-VPA-246-tol los vuelven materiales híbridos promisorios para su aplicación en procesos de adsorción sólido-líquido de tierras raras, ya que mostraron alta afinidad por el catión modelo usado, cinética rápida de adsorción y la posibilidad de separar el adsorbente por filtración.

Como perspectiva futura resulta interesante estudiar la selectividad de los materiales frente a tierras raras y actínidos, la estabilidad de los materiales en condiciones compatibles con las condiciones reales de aplicación, y la posibilidad de aumentar el cubrimiento de la matriz SBA-15 utilizando mayor exceso en la funcionalización.

## 7 Presentaciones generadas en el trabajo de tesis

1. Reunión anual del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología 2021, 15 de julio de 2021, CAC-CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina. (Virtual)

**Síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporoso por aerosol y su modificación con grupos fosfonatos para la remoción de tierras raras presentes en desechos de actividades mineras y/o nucleares.** (Póster flash)

Kurtz A., Bordoni A. V., Lombardo M. V.

2. XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, 9-11 de agosto de 2022, UNRC, IITEMA, IDAS, INBIAS, Rio Cuarto, Córdoba, Argentina. (Virtual)

**Estrategias de funcionalización de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> mesoporosos con grupos fosfonatos usando química clic.** (Póster)

Kurtz A., Bordoni A. V., Lombardo M. V.

3. XXIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 11-14 de abril de 2023, AAIFQ, El Calafate, Santa Cruz, Argentina. (Resumen en proceso de evaluación)

**Síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporoso por aerosol y funcionalización clic con grupos fosfonatos para adsorción de tierras raras.** (Charla oral)

Kurtz A., Bordoni A. V., Lombardo M. V.

## 8 Proyectos en los que participó el trabajo de tesis

1. PICT 2015-0351, "Sistemas químicos integrados: diseño racional de plataformas integradas multicomponentes y multipropósito", Comisión Nacional de Energía Atómica, 2016-2019. Responsable: A. Wolosiuk, 882k\$.

2. PICT 2017-1109, "Coordination Polymers and Related Materials for the Selective Extraction of Rare Earth Elements and other Heavy Metals", Comisión Nacional de Energía Atómica, 2017-2022. Responsable: A. Wolosiuk, 813k\$.

3. PICT 2017-1133, "Diseño y construcción de sensores fotónicos basados en cerámicos porosos", Comisión Nacional de Energía Atómica, 2018-2021. Responsable M. C. Fuertes, 1197k\$.

## Referencias

1. *Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050.* (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).
2. *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management.* (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2004).
3. KUGO, A., YOSHIKAWA, H., SHIMODA, H. & WAKABAYASHI, Y. Text Mining Analysis of Public Comments Regarding High-level Radioactive Waste Disposal. *J. Nucl. Sci. Technol.* **42**, 755–767 (2005).
4. Felveson, H. *Managing spent fuel from nuclear power reactors: Experience and lessons from around the world.* (International Panel on Fissile Materials, 2011).
5. Salvatores, M. Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation. *Nucl. Eng. Des.* **235**, 805–816 (2005).
6. Hubscher-Bruder, V., Haddaoui, J., Bouhroum, S. & Arnaud-Neu, F. O. Recognition of some lanthanides, actinides, and transition-and heavy-metal cations by N-donor ligands: Thermodynamic and kinetic aspects. *Inorg. Chem.* **49**, 1363–1371 (2010).
7. Donald, I.W. (Atomic Weapons Establishment, Aldermaston, U., Metcalfe, V.L. (Atomic Weapons Establishment, Aldermaston, U. & Taylor, R.N.J. (Atomic Weapons Establishment, Aldermaston, U. Review The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *J. Mater. Sci.* **2**, 5851–5887 (1997).
8. Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V. & Zakharchenko, E. A. Solid-phase extractants for radionuclide preconcentration and separation. New possibilities. *Radiochemistry* **53**, 35–43 (2011).
9. Bordoni, A. V., Lombardo, M. V. & Wolosiuk, A. Photochemical radical thiol-ene click-based methodologies for silica and transition metal oxides materials chemical modification: A mini-review. *RSC Adv.* **6**, 77410–77426 (2016).
10. Larsen, E. K. U. *et al.* Accumulation of magnetic iron oxide nanoparticles coated with variably sized polyethylene glycol in murine tumors. *Nanoscale* **4**, 2352–2361 (2012).
11. Beck, J. S. *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
12. Chiarizia, R. & Horwitz, E. P. Radiolytic stability of some recently developed ion exchange and extraction chromatographic resins containing diphosphonic acid groups. *Solvent Extr. Ion Exch.* **18**, 109–132 (2000).
13. Alberti, S. *et al.* Chemical Stability of Mesoporous Oxide Thin Film Electrodes under Electrochemical Cycling: From Dissolution to Stabilization. *Langmuir* **35**, 6279–6287 (2019).
14. Etienne, M. & Walcarius, A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta* **59**, 1173–1188 (2003).
15. El Mourabit, S. *et al.* Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Adv.* **2**,

- 10916–10924 (2012).
16. A. Docters y A. Giomi coordinadores del informe. *Séptimo Informe Nacional para la Convención Conjunta sobre seguridad en la gestión de combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos*. (2020).
  17. *Management of Spent Ion-exchange Resins from Nuclear Power Plants*. (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1981).
  18. Prasad, S. V. S. & Sitakara Rao, V. Thermal transformation of iron (III) oxide hydrate gel. *J. Mater. Sci.* **19**, 3266–3270 (1984).
  19. Pierre, A. C. General Introduction. in *Introduction to Sol-Gel Processing* 1–13 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-38144-8\_1.
  20. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Elsevier Inc., 2013). doi:10.1016/C2009-0-22386-5.
  21. Sun, M. H. *et al.* Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 3479–3563 (2016).
  22. Velev, O. D., Jede, T. A., Lobo, R. F. & Lenhoff, A. M. Porous silica via colloidal crystallization [9]. *Nature* **389**, 447–448 (1997).
  23. Davis, S. A., Burkett, S. L., Mendelson, N. H. & Mann, S. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica- surfactant mesophases. *Nature* **385**, 420–423 (1997).
  24. Ki, T. N. *et al.* Stamped microbattery electrodes based on self-assembled M13 viruses. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 17227–17231 (2008).
  25. Sakatani, Y. *et al.* Coupling nanobuilding block and breath figures approaches for the designed construction of hierarchically templated porous materials and membranes. *Chem. Mater.* **20**, 1049–1056 (2008).
  26. Llusar, M. & Sanchez, C. Inorganic and hybrid nanofibrous materials templated with organogelators. *Chem. Mater.* **20**, 782–820 (2008).
  27. Nakanishi, K. & Tanaka, N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. *Accounts of Chemical Research* vol. 40 863–873 (2007).
  28. Wang, Y. *et al.* Weakly ferromagnetic ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesized by nanocasting from vinyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica. *Adv. Mater.* **17**, 53–56 (2005).
  29. *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* vol. 66 (1994).
  30. Lombardo, M. V. Síntesis y propiedades de sílice mesoporosa híbrida y su uso en recuperación secundaria de iones divalentes. (Universidad Nacional de San Martín, 2013).

31. Di Renzo, F., Cambon, H. & Dutartre, R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Mater.* **10**, 283–286 (1997).
32. Huo, Q. *et al.* Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* **368**, 317–321 (1994).
33. Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science (80-. )*. **267**, 865–867 (1995).
34. Van Der Voort, P., Vercaemst, C., Schaubroeck, D. & Verpoort, F. Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: New strategies to create hybrid and non-siliceous variants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 347–360 (2008).
35. Bruinsma, P. J., Kim, A. Y., Liu, J. & Baskaran, S. Mesoporous Silica Synthesized by Solvent Evaporation: Spun Fibers and Spray-Dried Hollow Spheres. *Chem. Mater.* **9**, 2507–2512 (1997).
36. Anderson, M. T., Martin, J. E., Odinek, J. G., Newcomer, P. P. & Wilcoxon, J. P. Monolithic periodic mesoporous silica gels. *Microporous Mater.* **10**, 13–24 (1997).
37. Lu, Y. *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **389**, 364–368 (1997).
38. Myers, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Surfaces, Interfaces, and Colloids* (John Wiley & Sons, Inc., 1999). doi:10.1002/0471234990.
39. Wan, Y. & Zhao, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* **107**, 2821–2860 (2007).
40. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
41. Lu, Y. *et al.* Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **398**, 223–226 (1999).
42. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., F. Chmelka, B. & D. Stucky, G. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998).
43. Dongyuan, Z. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science (80-. )*. **279**, 548–552 (1998).
44. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
45. Huo, Q. *et al.* Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **6**, 1176–1191 (2002).
46. Chen, Z., Zhou, Y., Ma, X., Shen, H. & Zhang, S. N, S-Codoped Mesoporous Carbon Derived from Protic Salt for Oxygen Reduction Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **164**, H32–H36 (2017).

47. Hidy, G. M. Aerosols, an Industrial and Environmental Science. *Aerosols, An Ind Env. Sci* (1984) doi:10.1016/0021-9797(85)90222-x.
48. Debecker, D. P., Le Bras, S., Boissière, C., Chaumonnot, A. & Sanchez, C. Aerosol processing: A wind of innovation in the field of advanced heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 4112–4155 (2018).
49. Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. & Saurel, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res. Int.* **40**, 1107–1121 (2007).
50. Ziaee, A. *et al.* Spray drying of pharmaceuticals and biopharmaceuticals: Critical parameters and experimental process optimization approaches. *Eur. J. Pharm. Sci.* **127**, 300–318 (2019).
51. Lu, T. *et al.* Synthesis of Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Sphere with High Surface Area and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Mater. Sci. Technol.* **33**, 300–304 (2017).
52. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
53. Winkler, J. *Titanium Dioxide*. (Vincentz Network, 2014). doi:10.1515/9783748602378.
54. Liu, G. *et al.* Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chem. Rev.* **114**, 9559–9612 (2014).
55. Dahl, M., Liu, Y. & Yin, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chem. Rev.* **114**, 9853–9889 (2014).
56. Ma, Y. *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem. Rev.* **114**, 9987–10043 (2014).
57. Bruinsma, P. J., Baskaran, S., Bontha, J. R. & Liu, J. Mesoporous-silica films, fibers, and powders by evaporation. (1999).
58. Scopus preview - Scopus - Welcome to Scopus. <https://www.scopus.com/>.
59. Zelcer, A., Franceschini, E. A., Lombardo, M. V., Lanterna, A. E. & Soler-Illia, G. J. A. A. A general method to produce mesoporous oxide spherical particles through an aerosol method from aqueous solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **94**, 195–204 (2020).
60. Ahonen, P. P., Tapper, U., Kauppinen, E. I., Joubert, J. C. & Deschanvres, J. L. Aerosol synthesis of Ti-O powders via in-droplet hydrolysis of titanium alkoxide. *Mater. Sci. Eng. A* **315**, 113–121 (2001).
61. Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. (Wiley-VCH, 2007).
62. Soler-Illia, G. J. A. A. & Azzaroni, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1107–1150 (2011).
63. Guillet-Nicolas, R., Marcoux, L. & Kleitz, F. Insights into pore surface modification of

- mesoporous polymer-silica composites: Introduction of reactive amines. *New J. Chem.* **34**, 355–366 (2010).
64. Liang, Z., Fadhel, B., Schneider, C. J. & Chaffee, A. L. Stepwise growth of melamine-based dendrimers into mesopores and their CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **111**, 536–543 (2008).
  65. Angelomé, P. C. & Soler-Illia, G. J. D. A. Organically modified transition-metal oxide mesoporous thin films and xerogels. *Chem. Mater.* **17**, 322–331 (2005).
  66. Sierra, I. & Pérez-Quintanilla, D. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: An approach to analytical applications. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3792–3807 (2013).
  67. Walcarius, A. & Mercier, L. Mesoporous organosilica adsorbents: Nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *J. Mater. Chem.* **20**, 4478–4511 (2010).
  68. Veliscek-Carolan, J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: A review. *J. Hazard. Mater.* **318**, 266–281 (2016).
  69. Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. & Sanchez, C. Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **6**, 6267–6292 (2014).
  70. Fryxell, G. E. & Cao, G. *Environmental Applications of Nanomaterials. Environmental Applications of Nanomaterials* (2012). doi:10.1142/p814.
  71. Bass, J. D. *et al.* Stability of mesoporous oxide and mixed metal oxide materials under biologically relevant conditions. *Chem. Mater.* **19**, 4349–4356 (2007).
  72. Winkler, J. *Titanium dioxide: Production, Properties and Effective Usage. Additives for Polymers* vol. 1992 (European Coatings Tech Files, 2013).
  73. Angelomé, P. C. Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. ('Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. <http://digital.bl.fcen.uba.ar>', 2008).
  74. Pagliaro, M. *Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications* (RSC Pub, 2009). doi:10.1039/9781847557162.
  75. Gomez-Romero, P. & Sanchez, C. *Functional Hybrid Materials*. (2003).
  76. Wei, H. *et al.* Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *J. Mater. Chem. A* **3**, 469–480 (2015).
  77. Li, Z., Barnes, J. C., Bosoy, A., Stoddart, J. F. & Zink, J. I. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2590–2605 (2012).
  78. Sheldon, R. A. & van Pelt, S. Enzyme immobilisation in biocatalysis: Why, what and how. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6223–6235 (2013).
  79. Lebeau, B. & Innocenzi, P. Hybrid materials for optics and photonics. *Chem. Soc. Rev.* **40**,



- 886–906 (2011).
80. Ciriminna, R. *et al.* The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.* **113**, 6592–6620 (2013).
  81. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
  82. Espeel, P. & Du Prez, F. E. ‘click’-inspired chemistry in macromolecular science: Matching recent progress and user expectations. *Macromolecules* **48**, 2–14 (2015).
  83. Lahann, J. Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science. *Click Chem. Biotechnol. Mater. Sci.* 1–411 (2009) doi:10.1002/9780470748862.
  84. Barner-Kowollik, C. *et al.* “Clicking” Polymers or Just Efficient Linking: What Is the Difference? *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 60–62 (2011).
  85. Hoyle, C. E., Lowe, A. B. & Bowman, C. N. Thiol-click chemistry: A multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1355–1387 (2010).
  86. Hoyle, C. E., Lee, T. Y. & Roper, T. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 5301–5338 (2004).
  87. Decker, C. & Nguyen Thi Viet, T. High-speed photocrosslinking of thermoplastic styrene-butadiene elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 1902–1912 (2000).
  88. Dénès, F., Pichowicz, M., Povie, G. & Renaud, P. Thiyl radicals in organic synthesis. *Chemical Reviews* vol. 114 2587–2693 (2014).
  89. Fouassier, J. P. & Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency* (2012). doi:10.1002/9783527648245.
  90. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
  91. Pearson, R. G. Acids and Bases. *Science (80-. )*. **151**, 172–177 (1966).
  92. Mutin, P. H. *et al.* Selective surface modification of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supports with phosphonic acids. *Chem. Mater.* **16**, 5670–5675 (2004).
  93. Guerrero, G., Mutin, P. H. & Vioux, A. Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles. *Chem. Mater.* **13**, 4367–4373 (2001).
  94. Mutin, P. H., Guerrero, G. & Vioux, A. Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: From metal phosphonates to surface modification of oxides. *Comptes Rendus Chim.* **6**, 1153–1164 (2003).
  95. Cattani-Scholz, A. Functional Organophosphonate Interfaces for Nanotechnology: A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 25643–25655 (2017).
  96. Weinberger, C. *et al.* Straightforward immobilization of phosphonic acids and phosphoric acid esters on mesoporous silica and their application in an asymmetric aldol reaction. *Nanomaterials* **9**, (2019).

97. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications.* (Academic press, 1999).
98. Yuan, L. Y. *et al.* Introduction of bifunctional groups into mesoporous silica for enhancing uptake of thorium(IV) from aqueous solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4786–4796 (2014).
99. Fryxell, G. E. *et al.* Lanthanide selective sorbents: Self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS). *J. Mater. Chem.* **14**, 3356–3363 (2004).
100. Fryxell, G. E. *et al.* Actinide sequestration using self-assembled monolayers on mesoporous supports. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1324–1331 (2005).
101. Zhang, W., He, X., Ye, G., Yi, R. & Chen, J. Americium(III) capture using phosphonic acid-functionalized silicas with different mesoporous morphologies: Adsorption behavior study and mechanism investigation by EXAFS/XPS. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 6874–6881 (2014).
102. Lombardo, M. V., Mirenda, M., Bordoni, A. V., Wolosiuk, A. & Regazzoni, A. E. Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence. *J. Colloid Interface Sci.* **507**, 139–144 (2017).
103. Richardson, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *Chem. Rev.* **82**, 541–552 (1982).
104. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* **295**, 1–45 (2015).
105. Penelas, M. J., Soler-Illia, G. J. A. A., Levi, V., Bordoni, A. V. & Wolosiuk, A. Click-based thiol-ene photografting of COOH groups to SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Strategies comparison. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **562**, 61–70 (2019).
106. Escobar, A. *et al.* Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction. *Appl. Surf. Sci.* **510**, 145172 (2020).
107. Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K. & Pratsinis, S. E. OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. *Langmuir* **19**, 160–165 (2003).
108. Bordoni, A. V., Lombardo, M. V., Regazzoni, A. E., Soler-Illia, G. J. A. A. & Wolosiuk, A. Simple thiol-ene click chemistry modification of SBA-15 silica pores with carboxylic acids. *J. Colloid Interface Sci.* **450**, 316–324 (2015).
109. Carbonneau, C. *et al.* Studies of the hydrolysis of ethyl and tert-butyl phosphonates covalently bonded to silica xerogels. *J. Mater. Chem.* **12**, 540–545 (2002).
110. Laskowska, M. *et al.* Functionalized mesoporous silica thin films as a tunable nonlinear optical material. *Nanoscale* **9**, 12110–12123 (2017).
111. ImageJ. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
112. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition.* 656 (2013).

113. Gregg, S. J. *Adsorption of gases - tool for the study of the texture of solids. Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 10 (Elsevier Scientific Publishing Company, 1982).
114. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. (Academic press, 2013).
115. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
116. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
117. ImageJ. <https://imagej.nih.gov/ij/>. (2002).
118. Lee, J. *et al.* Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores. *Nat. Mater.* **7**, 222–228 (2008).
119. Oveisi, H., Suzuki, N., Beitollahi, A. & Yamauchi, Y. Aerosol-assisted fabrication of mesoporous titania spheres with crystallized anatase structures and investigation of their photocatalytic properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **56**, 212–218 (2010).
120. Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies: Tables and charts*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2001).
121. Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S. & Shanmugam, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **117**, 622–629 (2014).
122. Zhou, Q., Zhang, Z., Chen, T., Guo, X. & Zhou, S. Preparation and characterization of thermosensitive pluronic F127-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone) mixed micelles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **86**, 45–57 (2011).
123. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
124. Zholobenko, V. L., Khodakov, A. Y., Imp  rator-Clerc, M., Durand, D. & Grillo, I. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Adv. Colloid Interface Sci.* **142**, 67–74 (2008).
125. Soler-Illia, G. J. d. A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D. & Sanchez, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 109–126 (2003).
126. Bordoni, A. V. *et al.* Phosphonate mesoporous hybrid thin films: Synthesis of organophosphosilane by thiol-ene click chemistry and applications in formation and stabilization of silver nanoparticles. *Microporous Mesoporous Mater.* **295**, 1–8 (2020).
127. Lide, D. R. & Baysinger, G. CRC Handbook of Chemistry and Physics Internet Version 2010. 2010 (2010).
128. Bakos, L. P. *et al.* Core-shell carbon nanosphere-TiO<sub>2</sub> composite and hollow TiO<sub>2</sub> nanospheres prepared by atomic layer deposition. *J. Phys. Conf. Ser.* **764**, (2016).
129. Pawsey, S., Yach, K. & Reven, L. Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal

- oxide powders. *Langmuir* **18**, 5205–5212 (2002).
130. Hernández-Velázquez, P. I. *et al.* Hybrid functionalized phosphonate silica: Insight into chromium removal chemistry from aqueous solutions. *J. Mex. Chem. Soc.* **63**, 130–153 (2019).
  131. Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, C., Morin, F. G. & Reven, L. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *Langmuir* **12**, 6429–6435 (1996).
  132. Lebed, P. J. *et al.* Large pore mesostructured organosilica-phosphonate hybrids as highly efficient and regenerable sorbents for uranium sequestration. *Chem. Mater.* **24**, 4166–4176 (2012).
  133. Hinrichsen, E. L., Feder, J. & Jøssang, T. Geometry of random sequential adsorption. *J. Stat. Phys.* **44**, 793–827 (1986).
  134. Feng, G. The Synthesis and Characterization of Phosphonic Acids for the Surface Modification Study on Indium Tin Oxide the Synthesis and Characterization of Phosphonic Acids for the Surface Modification Study on Indium Tin Oxide. (2012).
  135. Neff, G. A. *et al.* Hydrolysis of Surface-Bound Phosphonate Esters for the Self-Assembly of Multilayer Films: Use of Solid State Magic Angle Spinning <sup>31</sup>P NMR as a Probe of Reactions on Surfaces. *Langmuir* **12**, 238–242 (1996).
  136. Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D. & Doyle, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **56**, 10–28 (2014).
  137. Leoncini, A., Huskens, J. & Verboom, W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7229–7273 (2017).
  138. Lombardo, M. V., Mirenda, M., Bordoni, A. V., Wolosiuk, A. & Regazzoni, A. E. Chemisorption of lanthanide ions on succinate-functionalized mesoporous silica: An in situ characterization by fluorescence. *J. Colloid Interface Sci.* **507**, 139–144 (2017).
  139. Plancque, G., Moulin, V., Toulhoat, P. & Moulin, C. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **478**, 11–22 (2003).
  140. Lakowics, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer, 1999). doi:10.1007/BF02629943.
  141. Richardson, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *Chem. Rev.* **82**, 541–552 (1982).
  142. Freedman, L. D. & Doak, G. O. The Preparation and Properties of Phosphonic Acids. *Chem. Rev.* **57**, 479–523 (1957).
  143. Lebed, P. J., De Souza, K., Bilodeau, F., Larivière, D. & Kleitz, F. Phosphonate-functionalized large pore 3-D cubic mesoporous (KIT-6) hybrid as highly efficient actinide extracting agent. *Chem. Commun.* **47**, 11525–11527 (2011).
  144. Zhang, W., He, X., Ye, G., Yi, R. & Chen, J. Americium(III) capture using phosphonic acid-functionalized silicas with different mesoporous morphologies: Adsorption behavior study and mechanism investigation by EXAFS/XPS. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 6874–6881

(2014).