

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Facultad de Química



NUEVOS MATERIALES INORGÁNICOS
MEDIANTE ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS
BIOINSPIRADAS


Victoria Puchol Estors

Valencia, 2015



Programa de Doctorado

310E Técnicas Experimentales en Química

[] Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica



Título de la Tesis

NUEVOS MATERIALES INORGÁNICOS MEDIANTE
ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS BIOINSPIRADAS

Memoria que presenta:

Victoria Puchol Estors

para optar al

Título de Doctor en Química

Directores de Tesis

Dr. Pedro J. Amorós del Toro

Dr. Jamal El Haskouri

Valencia, 2015



D. Pedro J. Amorós del Toro, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia.

D. Jamal El Haskouri, Investigador Contratado Doctor del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Fundación General de la Universidad de Valencia.

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Dña. Victoria Puchol Estors en esta memoria, bajo el título “Nuevos materiales inorgánicos mediante estrategias de síntesis bioinspiradas” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Título de Doctor en Química, expedimos la presente, que firmamos en Paterna, a 16 de Octubre de 2015.

VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

El contenido de la presente tesis ha dado lugar a la publicación de las siguientes publicaciones científicas:

1. Francisco Torrens, Lorena Solar, **Victoria Puchol**, Julio Latorre, Concepción Abad and Agustín Campos. Incorporation of Silica Nanospherical Particles into Epoxy-Amine Crosslinked Materials. *Polymers and Polymer Composites*, **2008**, 16, 2, 139-152.
2. M. Pérez-Cabero, F. R. García-García, **V. Puchol**, D. Beltrán and P. Amorós. *Thalassiosira pseudonana* diatom as biotemplate to produce a macroporous ordered carbon-rich material. *Carbon*, **2008**, 46, 297-304.
3. Luis M. León, Manuel Laza, **Victoria Puchol**, Francisco Torrens, Concepción Abad and Agustín Campos. Dynamic Mechanical Measurements of Epoxy Matrix-Silica Nanocomposites II. *Polymers and polymer composites*, **2009**, 17, 5, 313-324.
4. Luis M. León, Manuel Laza, Francisco Torrens, **Victoria Puchol**, Concepción Abad and Agustín Campos. Incorporation of Silica Nanospherical Particles in Epoxy-Amine Cross-linked Materials II. Dynamic Mechanical Measurements of Epoxy Matrix-Silica Nanocomposites. *Polymers and polymer composites*, **2009**, 17, 7, 457-465.
5. **V. Puchol**, J. El Haskouri, J. Latorre, C. Guillem, A. Beltrán, D. Beltrán and P. Amorós. Biomimetic chitosan-mediated synthesis in heterogeneous phase of bulk and mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Communications* **2009**, 2694-2696.
6. Cristina Sanfeliu, Ramón Martínez-Máñez, Felix Sancenón, Juan Soto, **Victoria Puchol**, Pedro Amorós and M. Dolores Marcos. Low-cost materials for boron adsorption from water. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 25362-25372.

Agradecimientos

En este espacio me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que este trabajo sea una realidad.

En primer lugar quisiera agradecer la oportunidad que me ha dado Pedro Amorós de poder embarcarme en este largo camino y sobretodo por su gran optimismo y profesionalidad, que me han servido de ejemplo y gracias por estar a mi lado en este sprint final. También quisiera extender este agradecimiento, porque también han sido un ejemplo a seguir, a mi co-director Jamal ElHaskouri así como al resto de profesores del Departamento y principalmente aquellos que más me han ayudado en la presente tesis, Carmen Guillem, Julio Latorre y Daniel Beltrán.

Gracias a todos los compañeros del ICMUV por ese buen ambiente y tantos buenos momentos compartidos: Pedro, Pablo, Abel, Jaume, David, Andrés, Leticia, Jose Manuel, M^aAngeles, Pili, Pilar, M^aJose, Luismi, Sergio, Toni, Julián, Nerea, Lorena, y muy especialmente a Lorenzo por su ayuda desde el primer momento que llegué al Instituto, y como no a mis chicas y amigas para siempre, Mónica, Paula y Regina, porque han estado junto a mí, están y seguirán estando siempre!!!. Gracias también al Servicio de Microscopía Electrónica del SCSIE, sobretodo a Enrique y Maritere, después de tantas horas y horas frente al SEM y al TEM. Tampoco puedo olvidar agradecer a todos los compañeros de ICP de Madrid, que tan gran acogida me dieron durante el tiempo que trabajé allí, y principalmente a mi ex-jefe Vicente Cortés, Andrés, Paloma, Raquel y Susana por en muchos momentos creer más en esta tesis que yo misma y por ese incondicional “levántate y escribe” que me ha acompañado a lo largo de estos años. No puedo olvidarme tampoco de mis años en el sector del plástico que me han enriquecido profesionalmente y de mi actual trabajo en Jeanología y por ese gran ambiente que se respira, y sobretodo de lo bien que he trabajado estando rodeada de unos *cracks* tanto a nivel profesional y más si cabe a nivel personal, como son Vicente y Camila.

Gracias también a todos mis amigos y amigas, que han estado a mi lado desde mucho antes que esto comenzara, especialmente a Elisa, M^aJosé, Eva, M^aÁngeles, Honorio, Nacho, Longi, Carlitos, Rosa, todos los buñolenses, y a las Cristinas por su interés, preocupación y seguimiento de mi trabajo. A toda mi familia, en especial a mi tía Maria dels Angels que tanto interés ha mostrado en todo momento por *les meues nanocosetes*, y como no a mi familia política, por tanto cariño que me han dado y me siguen dando.

También quiero expresar mi gratitud a los señores y señoras miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo.

Por último y no por ello menos especial, agradecer su apoyo incondicional a las cuatro personas que más quiero: a mi ahijado Victor, tú has sido el último en llegar a la familia pero desde antes de llegar ya sabía lo mucho que te iba a querer, a mi madre y a mi hermana porque siempre han estado, están y seguirán estando incondicionalmente a mi lado y principalmente porque gracias a ellas soy lo que soy, y he podido llegar a donde estoy y, por supuesto, a poder defender esta tesis, y a Jose por estar siempre a mi lado, por su absoluto apoyo, por hacer fácil lo difícil y sobretodo por mostrarme siempre el lado positivo de la vida y hacerme feliz. OS QUIERO.

Para finalizar ha sido un largo camino el que me ha llevado hasta este punto y muchas personas han pasado por mi vida, perdón si me dejo a alguien, pero TODOS, habéis sido igualmente importantes para mí, cada uno en un momento o en una situación, pero el apoyo de todos vosotros ha servido para que no haya tirado la toalla y haya conseguido acabar ...así que MUCHAS GRACIAS A TODOS POR VUESTRO APOYO Y SOBRETUDO POR INTERESAROS EN ESTA TESIS...ESPERO SEA DE VUESTRO AGRADO!

A la memoria de mi padre

Índice General

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. Introducción general 3

CAPÍTULO 2. Estrategias biomiméticas de síntesis para la obtención de nanopartículas silíceas 21

2.1. INTRODUCCIÓN 21

2.1.1. Biomimetismo 21

2.1.2. Biomineralización 23

2.1.3. Biosilificación 27

2.1.3.1. Proceso de biosilificación en diatomeas 31

2.1.3.2. Biosilificación en diatomeas: Antecedentes 33

2.1.3.3. Control del proceso de biosilificación en diatomeas 35

2.1.3.4. Comparación entre biosílice y sílice sintética 38

2.1.3.5. Recientes desarrollos y aplicaciones 44

2.1.4. Motivaciones y estrategias biomiméticas empleadas para la obtención de nanopartículas de sílice 51

2.2. OBJETIVOS 53

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 54

2.3.1. Síntesis biomimética de nanopartículas de sílice en fase homogénea 54

2.3.2. Síntesis biomimética de nanopartículas de sílice en fase heterogénea 56

2.3.3. Caracterización de las muestras. (Equipos y técnicas de caracterización empleadas) 59

2.4. RESULTADOS	63
2.4.1. Resultados del procedimiento en fase homogénea	63
2.4.1.1. Síntesis de nanopartículas de sílice catalizadas por poliaminas en medio neutro.....	63
2.4.1.2. Síntesis de nanopartículas de sílice funcionalizadas catalizadas por poliaminas en medio neutro.....	68
2.4.2. Resultados del procedimiento en fase heterogénea	73
2.4.2.1. Síntesis de biosílices nanoparticuladas en fase heterogénea	73
2.4.2.2. Síntesis de biosílices nanoparticuladas porosas en fase heterogénea	81
2.4.2.3. Estudio de la función del quitosán como aditivo sólido ...	91
2.4.2.4. Síntesis bioinspiradas.....	96
2.4.3. Biosílices funcionalizadas.....	98
2.5. CONCLUSIONES	106
2.6. BIBLIOGRAFÍA	108

CAPÍTULO 3. Materiales carbonosos macroporosos ordenados sintetizados por replicación115

3.1. INTRODUCCIÓN	115
3.1.1. Método de replicación o “templating” para la síntesis de materiales.....	115
3.1.1.1. Métodos de síntesis de replicación mediante plantillas rígidas	115

3.1.1.2. Métodos de síntesis de replicación mediante plantillas blandas	119
3.1.2. Método de replicación para la obtención de materiales mesoporosos ordenados	121
3.1.3. Obtención de carbones porosos empleando plantillas	125
3.1.4. Carbones mesoporosos ordenados	127
3.1.5. Obtención de carbones macroporosos	129
3.1.6. Obtención de materiales nanoestructurados empleando plantillas biológicas	131
3.2. OBJETIVOS.....	134
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	135
3.3.1. Diagrama de flujo.....	135
3.3.2. Descripción del procedimiento experimental	136
3.3.3. Caracterización de las muestras	138
3.4. RESULTADOS	140
3.4.1. Estudio de la plantilla inorgánica empleada	140
3.4.2. Estudio de la etapa de impregnación de la plantilla inorgánica	140
3.4.3. Estudio de la etapa de purificación	142
3.5. CONCLUSIONES	156
3.6. BIBLIOGRAFÍA	158

CAPÍTULO 4. Nanocomposites de nanopartículas de sílice y resinas epoxi.....163

4.1. INTRODUCCIÓN	163
4.1.1. Introducción a la ciencia de los polímeros	163

4.1.1.1. Definición de polímero	163
4.1.1.2. Clasificación de los polímeros	164
4.1.1.3. Desarrollo histórico de los polímeros	165
4.1.2. Resinas epoxi	166
4.1.3. Nanopartículas de sílice	169
4.1.4. Nanocomposites de cargas inorgánicas y matrices poliméricas	172
4.1.5. Nanocomposites de nanopartículas de sílice y resinas epoxi.	177
4.2. OBJETIVOS.....	183
4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	184
4.3.1. Materiales	184
4.3.2. Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	187
4.3.2.1. Síntesis de nanopartículas de SiO ₂ sin funcionalizar	187
4.3.2.2. Síntesis de nanopartículas de SiO ₂ funcionalizadas con grupos epoxi	188
4.3.2.3. Síntesis de nanopartículas de SiO ₂ funcionalizadas con grupos amino.....	189
4.3.3. Síntesis de nanocomposites epoxi-SiO ₂	190
4.3.4. Caracterización de las muestras	191
4.4. MECANISMO DE REACCIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES	193
4.4.1. Mecanismo de reacción de funcionalización de nanopartículas de SiO ₂ con grupos epoxi	193
4.4.2. Mecanismo de reacción de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO ₂ funcionalizadas con grupos epoxi	194
4.5. RESULTADOS	197

4.5.1. Resultados de la caracterización de las nanopartículas de SiO ₂	197
4.5.2. Resultados de los composites epoxi-SiO ₂	204
4.5.2.1. Resultados de la caracterización de SiO ₂ funcionalizadas con grupos epoxi	204
4.5.2.2. Resultados de la caracterización de SiO ₂ funcionalizadas con grupos amino	210
4.5.3. Resultados de las propiedades mecánicas de los nanocomposites epoxi-SiO ₂	212
4.6. CONCLUSIONES	220
4.7. BIBLIOGRAFÍA	221
CONCLUSIONES FINALES	227

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los hombres geniales empiezan grandes obras, los hombres trabajadores las terminan.
Leonardo da Vinci.

Con casi 4.000 millones de años de evolución, la vida y los organismos del planeta han constituido un excelente modelo a imitar en muchos aspectos de nuestra vida, incluido el arte y más tarde la tecnología. La naturaleza, además de ser una fuente de recursos, ha sido también fuente de inspiración artística. Ha sido un motivo de creación para pintores y compositores, se ha convertido en la protagonista de novelas y poemas, y ha inspirado también en el campo del diseño, la ingeniería y la arquitectura. Su influencia se ha puesto de manifiesto desde tiempos ancestrales: desde el arte rupestre hasta el realismo, el impresionismo, el clasicismo o las vanguardias.

En el caso de la arquitectura, hay abundantes ejemplos de inspiración en las formas naturales. La obra de Antoni Gaudí¹ no dejará nunca de ser mágica y de fascinarnos. Nos envuelve y nos hace partícipes de un universo onírico y a la vez, aunque a priori parezca contradictorio, muy real, puesto que todas sus formas inspiradas en la naturaleza no nos son ajenas. Un ejemplo más reciente lo constituyen las estructuras creadas por Santiago Calatrava². Su arquitectura se ha distinguido por estar inspirada en la naturaleza y en el cuerpo humano, conjugando el equilibrio, la simetría, la flexibilidad y el movimiento. En estos casos, los arquitectos han intentado copiar, imitar o incorporar formas y/o estructuras presentes en la naturaleza. En algunos casos ha sido meramente la componente estética la que ha primado en estas obras, al margen de otras consideraciones.

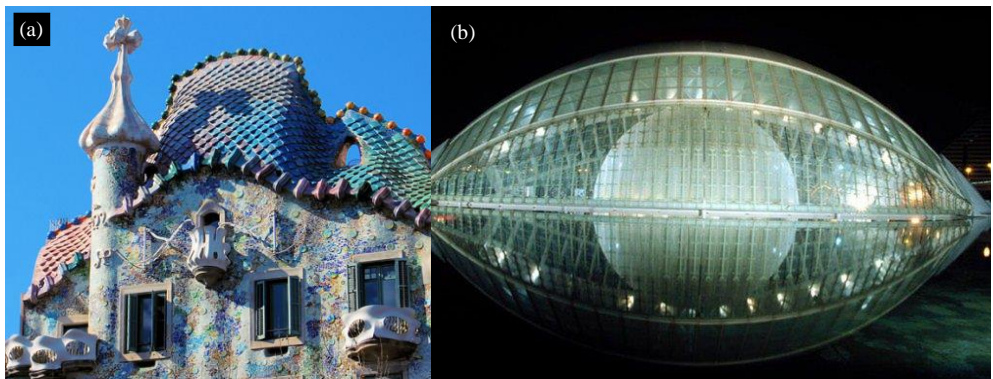


Figura 1.1.- Imágenes que ilustran ejemplos de arquitectura inspirada en la naturaleza: (a) Casa Batlló (Barcelona), obra del arquitecto Antoni Gaudí y (b) L'Hemisfèric (Ciudad de las Artes de las Ciencias, Valencia), obra del arquitecto Santiago Calatrava.

En otros casos la inspiración en la naturaleza se ha centrado en otros aspectos no relacionados con la estética. Así, la arquitectura sostenible, también denominada arquitectura verde, eco-arquitectura y arquitectura ambientalmente consciente, es un modo de concebir el diseño arquitectónico de manera sostenible, buscando optimizar recursos naturales y sistemas de la edificación de tal modo que minimicen el impacto ambiental de los edificios sobre el medio ambiente y sus

habitantes. Esta arquitectura biomimética es una filosofía contemporánea que busca soluciones sostenibles en la naturaleza, sin replicar puramente sus formas, a través de la comprensión de las normas que las rigen. Este enfoque multidisciplinario busca seguir una serie de principios en lugar de centrarse en códigos estilísticos. Un claro ejemplo de esta arquitectura sostenible es el *Refuge du Goûter*³, situado en la ruta de ascenso al Mont Blanc, con una planta elíptica que le da una geometría aerodinámica para resistir vientos de 300km/h, sistema de aprovechamiento de la nieve para la cocina y los cuartos de baño, y alimentado con la energía procedente de aerogeneradores y 70m² de paneles solares, además de contar con un generador propulsado por aceite de colza (ver figura 1.2a). Otro ejemplo, es el edificio Johnson Wax de Frank Lloyd Wright⁴, una sala hipóstila que se ilumina por columnas que se expanden a medida que suben, evocando hojas de nenúfar que flotan en la superficie del agua. Estas columnas fueron las primeras estructuras de concha fina de hormigón en el mundo, diseñadas a través del uso innovador del refuerzo con malas de acero. El resultado es un espacio de trabajo abierto y muy bien iluminado como se puede ver en la figura 1.2b.

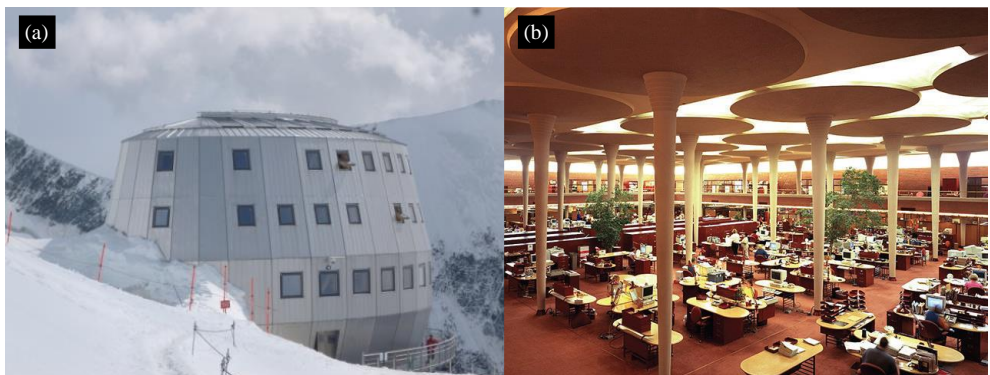


Figura 1.2.- Imágenes que ilustran ejemplos de arquitectura sostenible: (a) Refuge du Goûter (Francia), propiedad de la Federación Francesa de Alpinismo y Clubs de Montaña (FFCAM) y (b) edificio Johnson Wax de Frank Lloyd Wright (Wisconsin, EEUU).

Con el ejemplo de la arquitectura, podemos apreciar que la bioinspiración, en sentido amplio, es precisamente eso, imitar modelos, sistemas, procesos y elementos de la naturaleza para resolver o satisfacer problemas o inquietudes humanas. Así, su inspiración no se limita únicamente al campo de las artes, o a copiar colores y formas, sino que va mucho más allá, pasando por el análisis de sus problemas y cómo se resuelven para extraer posibles soluciones a los nuestros propios. Cuando algo funciona de forma eficiente en la naturaleza tendemos a copiarlo por diversos motivos, pero sobre todo, por la eficacia, ya que no deja nada al azar.

Tras la aparente simplicidad de muchas estructuras naturales, en la mayoría de los casos se esconde una complejidad importante que afecta a diversas escalas

de tamaño, desde la escala atómica y molecular, a la nanométrica, micrométrica, milimétrica... Por ello podemos considerarlas como estructuras u organizaciones *panoscópico*-jerárquicas. Este aspecto, por el momento es imposible de imitar o reproducir a escala de laboratorio, pues la información para generar estas estructuras se encuentra codificada en el genoma de cada especie. Sin embargo, sí resulta más abordable el intentar comprender e imitar ciertos procesos naturales por razones de su elevada eficiencia energética, lo que a la postre puede repercutir en una minimización de gastos de producción.

Mientras que en la naturaleza todas las escalas de tamaño están perfectamente combinadas y controladas, en el laboratorio podemos considerar que ha habido un reparto. Los ingenieros se han preocupado de aspectos y/o fenómenos a gran escala (sus unidades de trabajo pueden abarcar desde el milímetro al metro), en química, tradicionalmente los aspectos estudiados se han centrado en el rango de menor escala (desde el ångström al nanómetro), y la escala intermedia (nanómetro a micras) es la que en la actualidad estudia la ciencia de materiales.

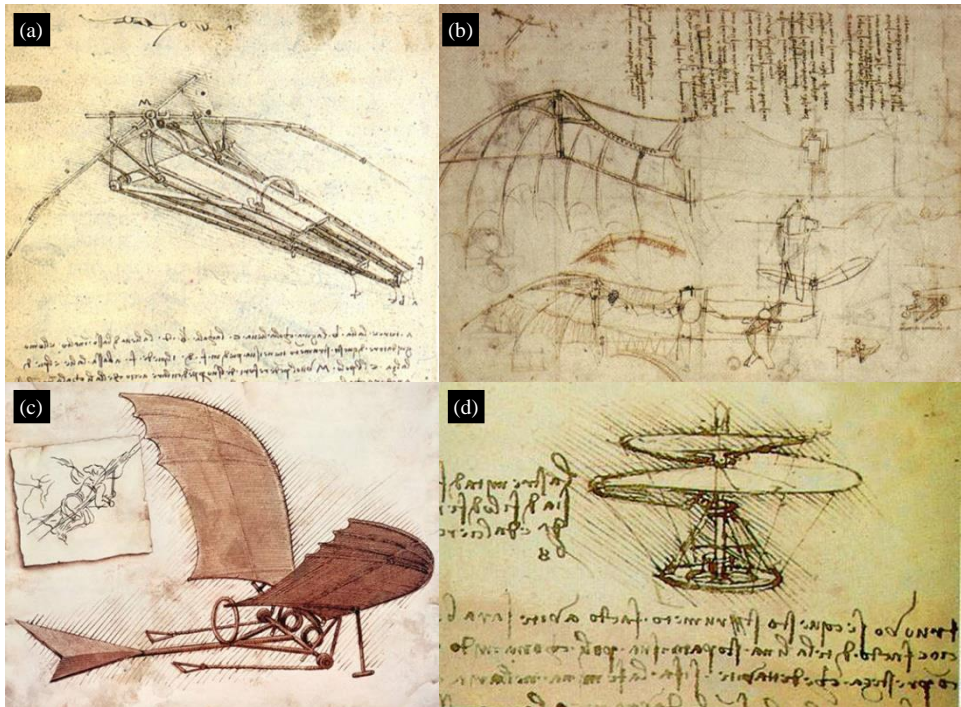


Figura 1.3.- Imágenes de diseños de máquinas voladoras de Leonardo da Vinci: (a) ornitóptero, que debía ser impulsado por el conductor y único pasajero, que se introducía en un armazón y accionaba, con los brazos, dos extensiones laterales a modo de alas, de un modo similar al uso de remos en una pequeña embarcación, (b) diseño biomimético de alas, emulando a aves y murciélagos, (c) diseño de un planeador, ligera estructura similar a la de un ala desplegada con ligeros nervios de sustento, precursor del ala delta, y (d) diseño aerodinámico de un tornillo helicoidal, precursor del helicóptero.

La historia y su escala temporal no han coincidido con la escala de tamaños. Quizás, los ingenieros han sido los primeros en imitar a la naturaleza en la construcción de sus instrumentos o equipos. La influencia de las aves y su vuelo, por ejemplo, sería determinante en buena parte de la obra de Leonardo de Vinci⁵, obsesionado por construir un sistema aéreo que permitiera al ser humano volar (si bien con un éxito limitado, tuvo la inventiva suficiente como para esbozar diseños precursores del avión moderno, el vuelo sin motor y el helicóptero). Diseñó una gran variedad de artefactos con este fin como el ornitóptero, una máquina voladora que imitaba los movimientos de un ave en vuelo, como se observa en la figura 1.3a. También diseñó un tornillo helicoidal (figura 1.3d) y un planeador (figura 1.3c), precursores del helicóptero y del ala delta respectivamente, y tras el estudio anatómico pormenorizado de distintas aves y murciélagos, diseñó unas alas articuladas (figura 1.3b), emulando a las aves, para finalmente decantarse por las menos sofisticadas alas fijas, al comprobar que la musculatura humana sería incapaz de batir las alas de un modo viable.

Más tarde, gracias a la química y su aplicación en procesos biológicos, se ha podido entender cómo funcionan los sistemas vivos y se han conseguido las herramientas necesarias para estudiar y comprender la biología en general. Además hay otro aspecto en que la información fluye desde la biología a la química y es en la química basada en los principios aplicados por la naturaleza, un campo que en 1972 se acuñó con el término “química biomimética” (ver figura 1.4)⁶⁻⁹.

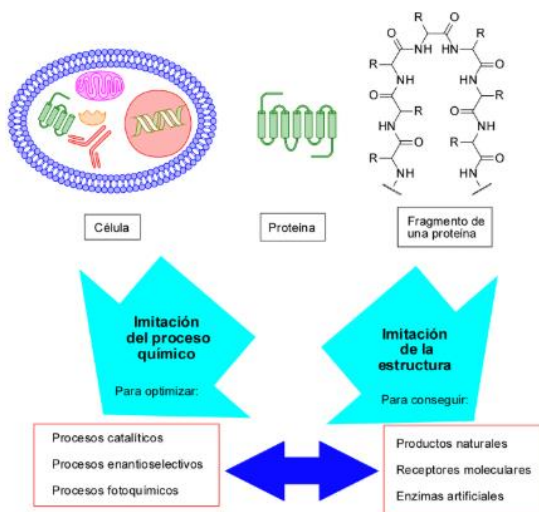


Figura 1.4.- Ideas básicas de la química biomimética o química bioinspirada.

El campo de la química biomimética abarca una amplia variedad de temas, que van desde la síntesis y estudio de enzimas artificiales, el autoensamblaje de pequeñas moléculas de una manera similar a los autoensamblajes biológicos y el estudio de procesos biológicos que ocurren en la síntesis de productos naturales¹⁰⁻¹².

Una aproximación a la química biomimética es la preparación de receptores moleculares específicos que son estudiados profundamente en el campo de la química supramolecular. Para el diseño de estos receptores es fundamental que su estructura química tenga una geometría que permita la formación de enlaces no covalentes (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones π - π , etc...) entre el receptor y el sustrato, el cual debe poseer una disposición geométrica adecuada. El símil más parecido sería la complementariedad entre una llave y su cerradura (Figura 1.5a). Por ejemplo, el receptor diseñado por Julius Rebek¹³ (Figura 1.5b) tiene una geometría bien definida que permite reconocer selectivamente diferentes diácidos y diaminas. La pre-organización de los receptores es otro factor clave para amentar la afinidad entre receptor y sustrato, siendo el efecto macrocíclico un factor clave. Esto es debido a que un macrociclo (como el corando o el esferando de la Figura 1.5c) tiene una libertad conformacional limitada y, por tanto, la formación del complejo supramolecular (receptor-sustrato) está más favorecida entrópicamente en comparación con el receptor de cadena abierta relacionado. Además, Donald Cram¹⁴ (quien recibió el premio Nobel de Química en 1987 por sus trabajos en esta área) demostró que, al aumentar la pre-organización del receptor, la constante de asociación aumenta de forma muy significativa.

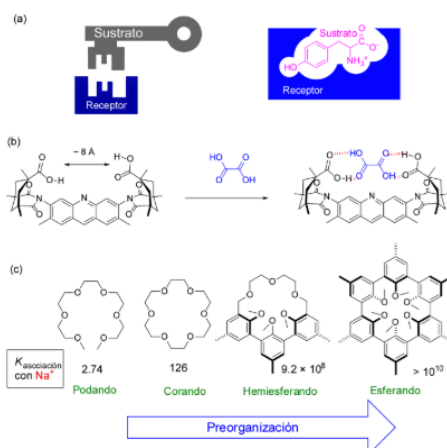


Figura 1.5.- (a) Complementariedad entre una llave y su cerradura como fuente de inspiración para la síntesis de receptores, (b) ejemplo de receptor con una geometría adaptada para recibir el sustrato adecuado, (c) moléculas de receptores que muestran un aumento de la pre-organización de izquierda a derecha; la pre-organización produce un aumento de la estabilidad en el complejo final: sustrato (en este caso Na^+) – receptor.

Las enzimas nos enseñan otros principios inspiradores¹⁵. Uno de ellos es que la geometría puede dominar la reactividad química. Un buen ejemplo es la conversión de lanosterol a colesterol, en la que tres grupos metilo inactivos son degradados oxidativamente por las enzimas del citocromo P-450, mientras que no atacan los dobles enlaces del lanosterol, que son mucho más reactivos. Esto ha llevado a los químicos a desarrollar procesos denominados de oxidación a distancia o procesos catalíticos mejorados controlados geoméricamente. Otro de los principios importantes que usan las enzimas naturales es la bifuncionalidad, e incluso la catálisis multifuncional. En las reacciones químicas sencillas, estos procesos son raros debido a que implicaría la colisión de dos o más materiales catalíticos diferentes con un sustrato al mismo tiempo, pero por supuesto en las enzimas, los grupos catalíticos son parte de la molécula de unión. En particular, en la enzima ribonucleasa A, tanto en el imidazol de la histidina 12 y el ion imidazolio de la histidina 119 desempeñan un papel catalizador bifuncional en la escisión del RNA.

En una sociedad en la que hay cada vez una mayor concienciación con el medio ambiente y de la influencia que la industrialización tiene en él mismo, el campo de la catálisis biomimética ofrece un número considerable de soluciones. El entendimiento de los procesos que ocurren en la naturaleza y adaptarlos a los procesos de síntesis, puede suponer una importante reducción en los productos peligrosos, debido por ejemplo a que la mayor parte de las soluciones que ofrece la biomimética son en medio acuoso. Y por otro lado, también las soluciones biomiméticas son de menor coste debido a que son en base a reacciones optimizadas, que pueden alcanzar mayores rendimientos además de que pueden ser recuperados y reutilizados (como por ejemplo veremos en las síntesis propuestas en el **Capítulo 2**).

La naturaleza, al igual que para la química y para la ingeniería, es también una escuela de la que aprender para la ciencia de materiales. En todos los organismos vivos, desde los más sencillos a los más complejos, la naturaleza da lugar a una inmensa variedad de materiales, arquitecturas, sistemas y funciones. Durante los últimos 500 millones de años han aparecido materiales altamente eficaces resultantes de procesos de selección rigurosos. Una de las características más destacadas de los materiales que se producen en la naturaleza es el aspecto que presentan, que parece como si hubieran sido esculpidos con gran precisión y detalle, tal y como se observa en los radiolarios y las diatomeas¹⁶⁻²⁰ (ver Figura 1.6), que serán objeto principal de estudio en los **Capítulos 2 y 3**.

Los materiales naturales ofrecen destacadas propiedades hidrodinámicas, aerodinámicas, de humectabilidad y adhesivas. Ejemplos de gran belleza son entre otros las alas de mariposas y los camaleones. Aplicaciones obvias son las relacionadas con recubrimientos superficiales con propiedades protectoras, adhesivas, hidrofóbicas y anti-suciedad. El estudio de la estructura superficial de la flor de loto, ha conducido al diseño de novedosos recubrimientos superhidrofóbicos de estructura rugosa²¹ (ver figura 1.7). Mientras que el análisis estructural de la piel de los delfines o tiburones han demostrado que está cubierta

por microscópicas escamas estriadas que permiten que naden con la mínima resistencia, ya que facilitan la canalización del agua, y que gracias a que se flexionan con el movimiento, crean una superficie inestable que impiden que se alojen los parásitos^{19, 22}. Experimentalmente se han tratado de reproducir en las alas de los aviones y se ha observado como reducen el rastro hidrodinámico y reducen el gasto en combustible. No nos podemos olvidar citar, las aplicaciones en implantes, prótesis y regeneración de tejidos, como el proceso *Bioglass*, que consiste en un composite formado por un material polimérico y silicio (que como veremos en el **Capítulo 4**, las cargas inorgánicas mejoran las propiedades mecánicas de la matriz polimérica), que favorece la cristalización de hidroxiapatita, permitiendo la regeneración de defectos o fracturas óseas.

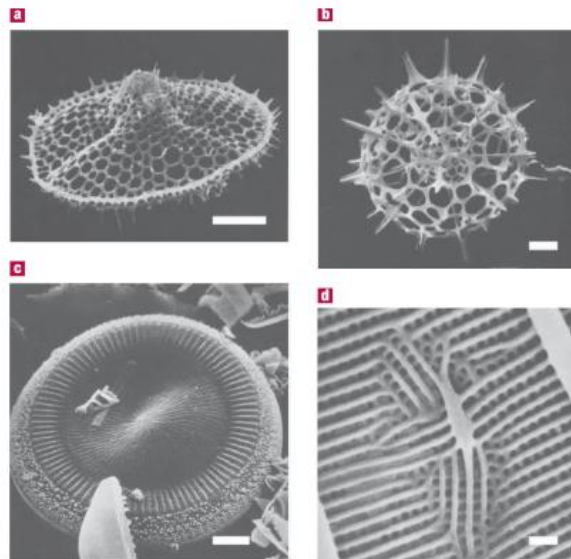


Figura 1.6.- Imágenes de SEM de las morfologías complejas y precisas de los esqueletos de sílice de organismos unicelulares: (a) y (b) radiolarios y (c) y (d) diatomeas. Escalas en las imágenes a, b y c: 10 μm y en la imagen d: 1 μm .

Cuando no podemos construir como la naturaleza, también es posible “fotocopiarla”, es decir emplearla como biotemplates (duros o blandos y que veremos más en detalle en el **Capítulo 3**) que a modo de plantillas nos permiten crear estructuras organizadas como las presentes en la naturaleza con determinadas modificaciones (en composición, estructura, forma, etc), para adaptarlas hasta cumplir las necesidades de la aplicación en que se esté trabajando.

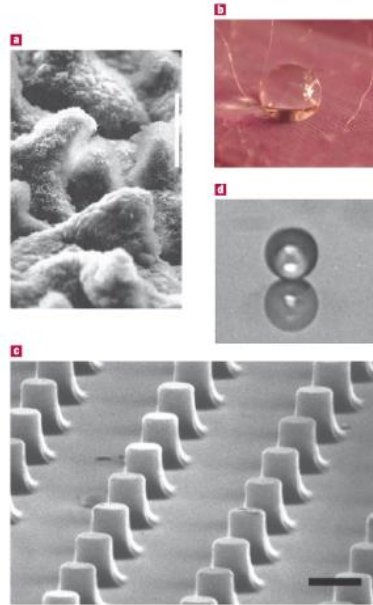


Figura 1.7.- Recubrimientos super-hidrofóbicos naturales y bioinspirados. (a) Estructura rugosa de la flor de loto (escala de la imagen de SEM: 3 μm). (b) Fotografía aumentada de una gota de agua sobre la superficie de una hoja de la planta de la especie sudamericana *Setcreasea purpurea*. (c) Superficie rugosa de una sílice industrial (escala de la imagen de SEM: 1 μm). (d) Gota de agua sobre un recubrimiento hidrofóbico industrial.

Es la propia Naturaleza la que emplea la impresión 3D, que ha sido catalogada como uno de los avances más importantes en el inicio del siglo XXI. Por ejemplo, los gusanos de seda actúan como impresoras 3D vivas. El equipo de MIT Media Lab, en colaboración con otras universidades (Universidad de TUFTS y el Instituto de WYSS, de la Universidad de Harvard), fabricaron una estructura geodésica inspirada en el *Buckminster Fuller* de 26 paneles poligonales (ver Figura 1.8) establecidos por una máquina de control numérico con ordenador CNC y liberaron 6500 gusanos *Bombina moryx* que imprimieron una bellísima estructura que ahora cuelga en el vestíbulo de la sede. Basándose en la capacidad del gusano de seda para regenerar un capullo 3D con hilo de seda con 1 km de longitud, la geometría general del pabellón fue creada utilizando un algoritmo que asigna a un único hilo continuo diversos grados de densidad. Las variaciones en el espesor, responden a la luz y al sustrato, donde el gusano funciona como una biocomputadora programada por su ADN y utiliza simplemente la seda producida mediante la digestión de material vegetal, que es su alimento.



Figura 1.8.- Imágenes del proceso de fabricación de la estructura que simula el *Buckminster Fuller*, a partir de seda de gusanos.

Otro novedoso grupo de materiales son los denominados como bio-nanocomposites, que son de naturaleza híbrida órgano-inorgánica y están basados en el ensamblaje entre polímeros de origen natural y sólidos inorgánicos a través de interacciones a escala nanométrica entre ambos componentes, como veremos de manera más detallada en el **Capítulo 4**. Al igual que los nanocomposites convencionales basados en polímeros sintéticos, poseen interesantes propiedades mecánicas, térmicas y de barrera al paso de gases, incorporando además el carácter biocompatible y biodegradable asociado al biopolímero. Por ello, estos materiales de naturaleza bio-nanohíbrida pueden recibir aplicación como bioplásticos para el envasado de alimentos, como implantes y sistemas dispensadores de fármacos en biomedicina, e incluso como componentes en dispositivos electroquímicos como los sensores selectivos y los biosensores cuando el material presenta también otras propiedades funcionales adecuadas^{21,23}. Los polímeros de origen natural comienzan a sustituir parcialmente a los polímeros sintéticos en la preparación de nanocomposites, principalmente en el envasado de alimentos y aplicaciones biomédicas. Los nuevos nanocomposites que se están obteniendo con este concepto son más respetuosos con el medio ambiente y además son reciclables, por lo que han sido denominados nanocomposites verdes o bio-nanocomposites²⁴. Especialmente relevante es el caso en que el substrato inorgánico es también de origen natural como son los silicatos incluidos en la familia de los minerales de la arcilla. En muchos casos, los organismos vivos producen nanocomposites naturales, esencialmente con propiedades estructurales o con una finalidad de protección, que presentan una extraordinaria estructuración de sus componentes a nivel nanométrico, como es el caso del nácar, el marfil, el hueso o el exoesqueleto de los crustáceos (como el quitosán que emplearemos en el **Capítulo 2** como catalizador en fase heterogénea de nanopartículas de sílice). Gran número de los bio-nanocomposites que se están sintetizando pueden considerarse como materiales biomiméticos o bioinspirados, ya que tratan de imitar la disposición jerarquizada de los componentes en estos materiales naturales con el fin de conseguir propiedades análogas. Pero la Naturaleza no solo supone una excelente fuente de inspiración, sino también la fuente de la que podemos extraer los componentes necesarios para

la preparación de estos materiales bio-híbridos. Un reciente campo de aplicación de los bio-nanocomposites es su uso como fase activa en dispositivos electroquímicos. La primera aplicación de este tipo fue la construcción de sensores potenciométricos basados en un bio-nanocomposites quitosán-montmorillonita cuya capacidad de cambio iónico puede ser regulada en función de la cantidad de biopolímero incorporada^{25, 26}. Debido a que el quitosán es un polielectrolito catiónico a valores de pH inferiores a 6.3, puede ser intercalado directamente en el espacio interlaminar de las esmectitas en forma de monocapa o de bicapa como muestra de rayos X (figura 1.9). En este último caso de intercalación en bicapa, parte de los grupos amino protonados del quitosano quedan sin interactuar con la arcilla, ya que exceden la capacidad de cambio catiónico inicial de unos 75 mEq/100 g en el caso de la montmorillonita utilizada. Este exceso de grupos amino protonados actúa como centros de cambio aniónico, transformándose así la capacidad de cambio catiónica en aniónica en el material resultante. Este bio-nanocomposite presenta también excelentes propiedades mecánicas que facilitan su incorporación como fase activa del sensor sin necesidad de añadir los aglomerantes típicos. Los sensores desarrollados han sido aplicados con éxito en la determinación potenciométrica de diferentes aniones mostrando una marcada selectividad hacia los aniones monovalentes, lo que puede ser consecuencia del confinamiento de las cadenas de quitosán en el espacio interlaminar de la arcilla.

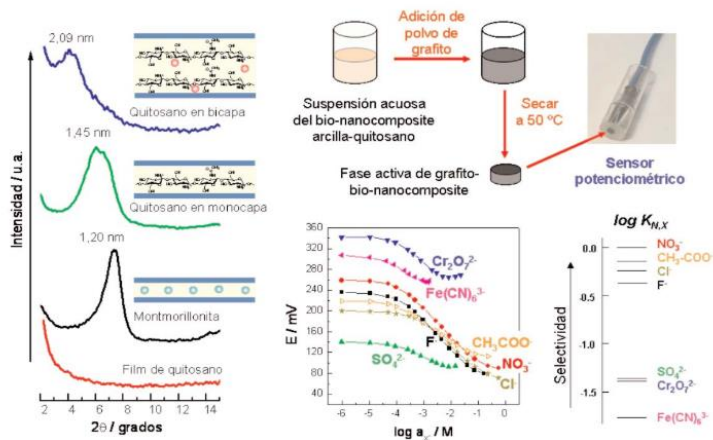


Figura 1.9.- Difractograma de rayos X confirmando la formación del bio-nanocomposite por intercalación en montmorillonita de quitosán en configuración de monocapa o de bicapa (izquierda del gráfico). Preparación de sensores electroquímicos y empleo de este bio-nanocomposite como fase activa de sensores potenciométricos para la determinación de aniones, mostrando una marcada selectividad hacia los aniones monovalentes.

En el área de materiales, no el origen, pero si el mayor auge se produce cuando en 1992 la Mobil Oil Company descubre, publica y patenta la familia de materiales M41S²⁷⁻³⁰ (materiales mesoporosos regulares y periódicos, ver figura 1.10). Tras más de veinte años de intensa investigación en el área de los materiales mesoporosos, su evolución se puede resumir con un ciclo de sobre-expectación de Gartner, que es una representación gráfica de la madurez, adopción y aplicación comercial de una tecnología específica. Como se observa en el ciclo de sobre-expectación de la figura 1.11, los materiales mesoporosos han pasado por la “fase de lanzamiento”, tras la publicación en 1992 por la Mobil, después por un “pico de expectativas sobredimensionadas” con un gran número de publicaciones y expectativas quizá en algunos casos no del todo realistas, que al no cumplirse y no originar aplicaciones claras y reales de los mismos, se pasa por un abismo de desilusión, que no se relaciona con un descenso en publicaciones, ya que siguen existiendo grupos que continúan investigando y experimentando para entender los beneficios que pueden proporcionar los materiales mesoporosos en aplicaciones prácticas, con lo cual se llega a una “rampa de consolidación” y conforme se han ido demostrando sus aplicaciones y sus beneficios, los materiales mesoporosos regulares y periódicos han llegado en la actualidad a la “meseta de la productividad”³¹⁻³⁵.

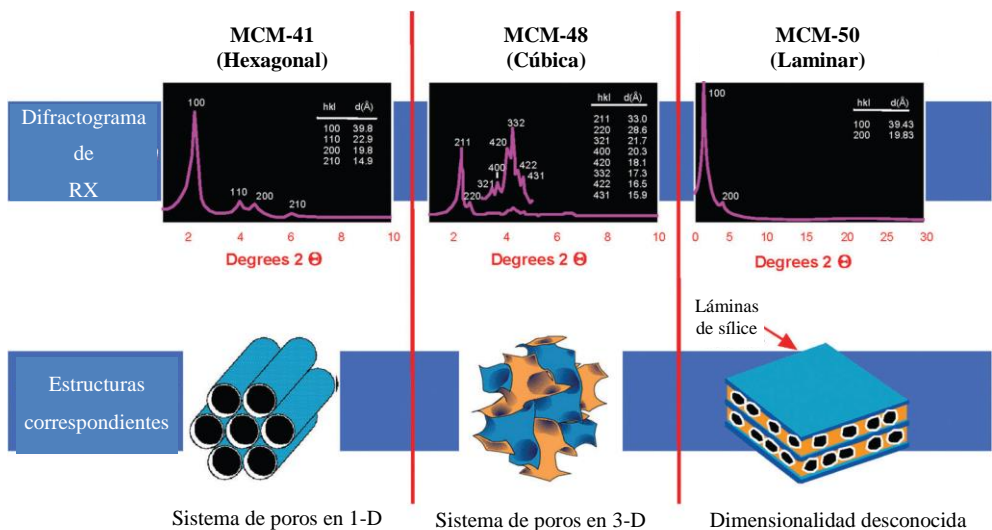


Figura 1.10.- Familia de materiales de M41S, materiales mesoporosos ordenados, que incluyen MCM-41, MCM-48 y MCM-50³¹.



Figura 1.11.- Ciclo de sobre-expectación de Gartner. Después de 20 años los materiales mesoporosos se encuentran en la meseta de productividad, tras pasar por todas la etapas previas que se pueden ver en el gráfico.

Las síntesis de materiales mesoporosos ordenados, tienen en común el precursor de Silicio y el empleo de surfactantes como agentes directores de la estructura y del auto-ensamblaje de la sílice. El descubrimiento de esta nueva clase de materiales, formados en la interfase de surfactantes supramoleculares, llevaron a la asociación de dos comunidades dentro de la química: los materiales de naturaleza “dura” y de naturaleza “blanda”.

Debido principalmente a sus interesantes propiedades superficiales, durante estos veinte años se han identificado aplicaciones potenciales^{34, 36-39} tales como catálisis, adsorción, eliminación de contaminantes, cromatografía, sensores, sistemas de liberación controlada de fármacos..., que aumentan las aplicaciones comunes (adsorción y catálisis) de los tamices moleculares microporosos como son las zeolitas.

Los materiales mesoporosos basados en Silicio, tienen paredes de poro con grupos silanoles, los cuales hacen que la estabilidad hidrotérmal no sea demasiado alta, pero en cambio presentan la ventaja de que se pueden funcionalizar con multitud de grupos orgánicos^{32, 40-44}. Las organosílices mesoporosas y periódicas (PMOs, “periodic mesoporous organosilicas”) ofrecen una gran posibilidad de combinaciones con grupos orgánicos con el fin de modificar las propiedades

superficiales (polaridad, balance hidrofóbico/hidrofílico), pero también las propiedades de todo el material, no solo en la superficie (catalíticas, magnéticas, ópticas...). Además, esta nueva familia de sólidos mesoporosos ordenados es muy interesante porque se mejoran las propiedades mecánicas e hidrotermales.

La escala de las micelas de surfactante, que actúan como agentes directores estructurales, se encuentra en el rango de tamaños de muchas nanoarquitecturas presentes en el medio que nos rodea, además de que su naturaleza “blanda” nos recuerda en cierta medida a entidades biológicas.

Por otro lado, con la utilización de sílices como *hard template*^{45, 46}, se avanza en la obtención de otros óxidos, metales, carbones, etc... como réplica de las primeras. Para de esta forma poder diseñar materiales porosos a medida, variando composición, propiedades estructurales y texturales (geometría y tamaño de poros), tipos de forma (partículas o agregados con morfología controlable, films, monolitos, fibras...) y propiedades superficiales y/o del conjunto del material. Dado que se pueden controlar los tamaños de poro, los materiales mesoporosos ordenados se han identificado como unas plantillas perfectas para generar in situ nanopartículas con tamaño controlado o carbones mesoporosos ordenados⁴⁷⁻⁴⁹. Pero no solo los materiales mesoporosos sirven como template, dado que en la naturaleza hay una gran variedad de nanoestructuras (como hemos comentado anteriormente y como se verá más en detalle en los **Capítulos 2 y 3**), como por ejemplo bacterias, papel, cabello, células, alas de insectos, madera, lana y seda de araña, que se están utilizando como plantillas biológicas⁵⁰.

Finalmente, en esta breve introducción se ha querido describir donde se enmarca la presente tesis, donde se van a presentar en primer lugar nuevas síntesis de nanomateriales síliceos, bioinspiradas en procesos biológicos y en concreto en el proceso de biomineralización que se da en las algas diatomeas, a partir de concentraciones muy bajas de precursor de Si en el agua marina y en condiciones de temperatura y presión ambientales (**Capítulo 2**). Posteriormente, se describirá el empleo de las mismas diatomeas como *hard-template* para la obtención de carbones macroporosos (**Capítulo 3**) y finalmente se detallará la preparación de nanocomposites de epoxy con propiedades mejoradas gracias al empleo de nanopartículas de sílice como cargas (**Capítulo 4**).

Bibliografía

- ¹ Nonell, J. B., *El gran Gaudí*, Ed. AUSA, Barcelona, 1989.
- ² Calatrava, S., *Informes de la Construcción*, **2000**, 52, (469-470), 27-33.
- ³ Clatot, P., *Le Figaro* 2015.
- ⁴ Cama, S. E. C.; Alvarez, M. A. R.; Córdova, J. L. C., *Arquivision* 2013, pp 4-5.
- ⁵ Brion, M., *Leonardo da Vinci*, Ed. Sudamericana, Buenos Aires, 1954; p 30.
- ⁶ Martí-Centelles, V.; Burguete, M. I.; Luis, S. V., **2013**, 27, (1-2).
- ⁷ Rangel, E. R.; García, J. A. R.; Peña, E. M.; Hernández, J. L., **2012**, 55, 56-61.
- ⁸ Freire, F.; Gellman, S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7970-7972.
- ⁹ Breslow, R., *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 1, 553-580.
- ¹⁰ Breslow, R.; Dong, S., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1997-2011.
- ¹¹ He, Q.; Cui, Y.; Li, J., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2292-2303.
- ¹² Nicolaou, K. C.; Montagnon, T.; Snyder, S. A., *Chem. Commun.*, **2003**, 551-564.
- ¹³ Rebek, J., *Science*, **1987**, 235, 1478-1484.
- ¹⁴ Cram, D., *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1009-1020.
- ¹⁵ Marchetti, L.; Levine, M., *ACS Catal.*, **2011**, 1, 1090-1118.
- ¹⁶ Sanchez, C.; Arribart, H.; Giraud, M. M., *Nature materials*, **2005**, 4, 277-288.
- ¹⁷ Mann, S., *Biomineralization: Principles and concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
- ¹⁸ Hildebrand, M., *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 47, (3-4), 256-266.
- ¹⁹ Bhushan, B., *Langmuir*, **2012**, 28, 1698-1714.
- ²⁰ Dujardin, E.; Mann, S., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, (11), 1-14.
- ²¹ Bico, J.; Marzolin, C.; Quéré, D., *Europhysics Letters*, **1999**, 47, 220-226.
- ²² Dittmar, A.; Delhomme, G., *Microsystemes*, **1999**, 21, 123-160.
- ²³ Stone, D. A.; Korley, L. T. J., *Macromolecules*, **2010**, 43, 9217-9226.
- ²⁴ Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E., *An. Quím.*, **2007**, 103, (1), 21-29.
- ²⁵ Darder, M.; Colilla, M.; Ruiz-Hitzky, E., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3774-3780.
- ²⁶ Darder, M.; Colilla, M.; Ruiz-Hitzky, E., *Appl. Clay Sci.*, **2005**, 28, 199-208.
- ²⁷ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nat.*, **1992**, 359, 710-714.
- ²⁸ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- ²⁹ Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 53.
- ³⁰ Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T.; Cabane, B., *Langmuir*, **1993**, 673.
- ³¹ Kresge, C. T.; Roth, W. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3663-3670.
- ³² Lebeau, B.; Galarneau, A.; Lindenc, M., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, (9), 3661-3662.
- ³³ Wu, S. H.; Moua, C. Y.; Lin, H. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3862-3875.
- ³⁴ Gerardin, C.; Reboul, J.; Bonne, M.; Lebeau, B., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, (4217-4255).
- ³⁵ Haskouri, J. E.; Cabrera, S.; Caldes, M.; Alamo, J.; Beltran-Porter, A.; Marcos, M. D.; Amoros, P.; Beltran-Porter, D., *Int. J. Inorg. Mat.*, **2001**, 3, 1157-1163.
- ³⁶ Giret, S.; Man, M. W. C.; Carcel, C., *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1-17.
- ³⁷ Corma, A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- ³⁸ Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. T., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1682.

- ³⁹ Vinua, A.; Moria, T.; Arigab, K., *Science and Technology of Advanced Material* **2006**, *7*, 753-771.
- ⁴⁰ Haskouri, J. E.; Zárate, D. O.; Guillem, C.; Beltrán-Porter, A.; Caldés, M.; Marcos, M. D.; Beltrán-Porter, D.; Latorre, J.; Amorós., P., *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4502-4504.
- ⁴¹ Fowler, C. E.; Burkett, S. L.; Mann, S., *Chem. Commun.*, **1997**, 1769-1770.
- ⁴² Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nat.*, **1999**, *402*, (23/30), 867-871.
- ⁴³ Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611.
- ⁴⁴ Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3302.
- ⁴⁵ Knox, J. H.; Kaur, B.; Millward, G. R., *J. Chromatogr.*, **1986**, *352*, 3.
- ⁴⁶ Lee, K. T.; Lytle, J. C.; Ergang, N. S.; Oh, S. M.; Stein, A., *Adv. Func. Mater.*, **2005**, *15*, 547-56.
- ⁴⁷ Ryoo, R.; Joo, S. H.; S., J., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7743-7746.
- ⁴⁸ Yang, Z. X.; Xia, Y. D.; Mokaya, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, (6), 1673-1679.
- ⁴⁹ Ma, Z. X.; Kyotani, T.; Tomita, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, (23), 2365-2366.
- ⁵⁰ Sanchez, C.; Arribart, H., *Nat. Mater.*, **2005**, *4*.

CAPITULO 2
ESTRATEGIAS BIOMIMÉTICAS DE SÍNTESIS
PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS
SILÍCEAS

La auténtica valentía es cuando sabes que tienes todas las de perder antes de comenzar, pero comienzas a pesar de todo.

Harper Lee.

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Biomimetismo

El biomimetismo es el estudio de los procesos biológicos que ocurren en la naturaleza para utilizarlos como fuente de inspiración y tratar de reproducirlos a escala de laboratorio. Es un reto actual con increíbles y numerosas aplicaciones en tan diversos campos como la arquitectura y la nanociencia. Por ejemplo, han servido y siguen sirviendo de inspiración: las estructuras que presentan los nenúfares, las alas de las mariposas o los esqueletos de los organismos marinos con aplicaciones por ejemplo en el diseño de nuevos materiales repelentes al agua, con propiedades autolimpiables y nuevas estructuras fotónicas o fibras ópticas¹⁻⁴.

Para Janine Beynus, quien define el biomimetismo como “una nueva ciencia que estudia los modelos naturales y los imita, o se inspira en sus diseños y procesos, para resolver los problemas humanos” la clave está en preguntarse ¿qué hace la naturaleza para solucionar sus problemas? Por ejemplo, en el diseño de una nueva vía para realizar la limpieza de una superficie podemos hacernos preguntas tales como: ¿Cuál es el detergente menos tóxico que se puede emplear?...pero una buena metodología consiste en estudiar como lo hacen los seres vivos.

Es por esta razón por lo que científicos alemanes buscando mejorar los materiales autolimpiables se dedicaron a estudiar el porqué los nenúfares a pesar de crecer en aguas turbias se mantenían siempre limpios y secos, a pesar de la lluvia. Y la respuesta de esto la encontraron al observar por microscopia electrónica que la capa más superficial de las hojas estaba cubierta por partículas nanométricas redondeadas lo que evita que las partículas de suciedad se adhieran a la superficie y además favorece que las gotas de lluvia resbalen por la superficie del nenúfar manteniendo su morfología esférica y arrastren con ellas las partículas de suciedad. Es ampliamente conocido como efecto loto (“Lotus effect”), ver figura 2.1, y esta siendo utilizado para una amplia gama de productos. Se utiliza por ejemplo en pintura de exteriores donde gracias al agua de lluvia y a una estructura inspirada en el efecto loto se elimina la suciedad simplemente con el agua de lluvia o también en los azulejos para cuartos de baño y de esta forma hacerlos más fáciles de limpiar, o incluso para revestimiento de superficies con polímeros.

Al contrario de lo que sucede en la naturaleza, los científicos que se dedican a desvelar los secretos de la naturaleza y hacerlos técnicamente aprovechables, pueden trabajar en condiciones artificiales (de esterilización, con temperaturas elevadas o bajas, al vacío...) de modo que la materia pueda desarrollar propiedades incluso aún más sorprendentes y estables que las observadas en su hábitat natural.

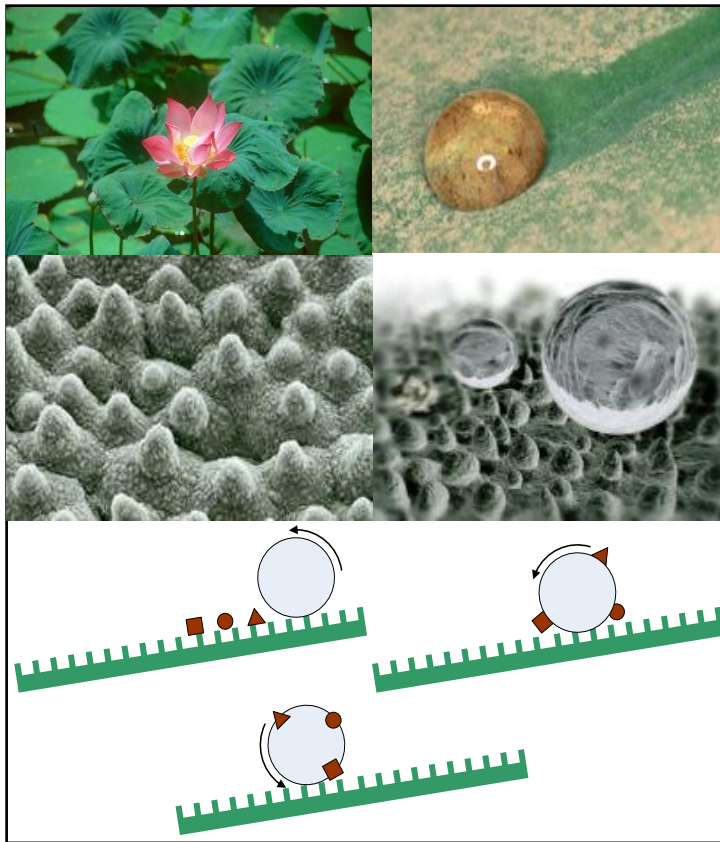


Fig. 2.1. Imágenes que demuestran el efecto de auto-limpieza de los nenúfares de la especie *Nelumbo nuciferas* y diagrama donde se explica el efecto loto.

No obstante, en algunos casos la naturaleza presenta estructuras con mayor grado de orden que las que a día de hoy se pueden llegar a sintetizar en el laboratorio. Buen ejemplo de ello es la salamandresa⁵. Este pequeño lagarto puede subir por cualquier pared e incluso pender del techo boca abajo sujetándose sólo por una pata. Esta lagartija domina tales técnicas de sujeción gracias a la nanoestructura de sus patas (ver figura 2.2). Las patas están dotadas de unos finísimos y adaptables pelillos y pueden aproximarse a unos nanómetros de la superficie cubriendo zonas muy amplias.

De esta manera entra en acción el enlace de Van-der-Waals, y a pesar de que se trata de un enlace muy débil, sostiene el peso de la salamandresa debido a millones de puntos de adherencia. Los enlaces pueden romperse fácilmente mediante un proceso parecido al que ocurre cuando se retira una cinta adhesiva, permitiendo que la salamandresa pueda moverse. Este efecto adherente, que

también lo poseen escarabajos, moscas y arañas, al cual los científicos le han encontrado explicación aún no se ha conseguido reproducir al 100%.

Otro ejemplo biomimético lo encontramos en el medio marino, donde peces marinos de aguas profundas del océano ártico, poseen escamas que contienen en la superficie unas proteínas especiales que evitan la congelación y cuyo estudio sería interesante por ejemplo para producir recubrimientos artificiales resistentes a los rayos ultravioleta y a temperaturas extremas.

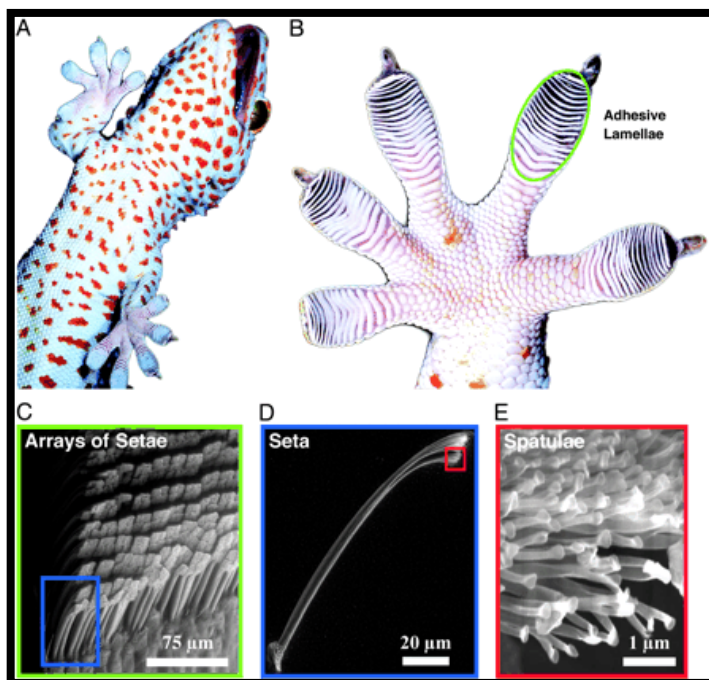


Fig. 2.2.- Jerarquía estructural del sistema adhesivo de una salamandrina turca (*G. gecko*) escalando un cristal vertical, y diferentes vistas del pie por microscopía electrónica de barrido.

2.1.2. Biomineralización

Otro fenómeno extendido en la naturaleza es la formación de minerales bajo el control de un organismo (BIOMINERALIZACIÓN)⁶⁻⁸. La biomineralización estudia la extracción selectiva y la captura de los elementos del medio local y su incorporación a estructuras funcionales bajo un control biológico estricto. En las dos últimas décadas la investigación en biomineralización se ha

centrado en dos nuevas ramas dentro de la química: “Química Bioinorgánica” y, más recientemente, “Química de los Materiales Biomiméticos”.

Dada la complejidad de las estructuras inorgánicas de gran orden jerárquico que se consiguen sintetizar a partir de condiciones extremadamente suaves y bajo el control de sistemas biológicos, es un campo de investigación sorprendente que despierta un interés cada vez mayor.


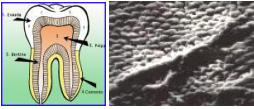
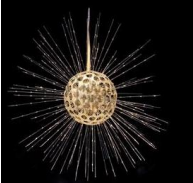
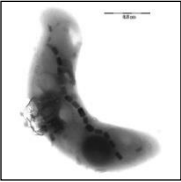
Biominaerales		Funciones biológicas	ejemplos
CaCO ₃	calcita aragonito vaterita	exoesqueletos sensor gravedad reserva de Ca	
Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆	hidroxiapatita	endoesqueletos	
SiO ₂ ·nH ₂ O	silice amorfa	exoesqueletos	
Fe ₃ O ₄ Fe ₁₀ O ₆ (OH) ₁₈	magnetita ferrihidrita	Sensor magnético reserva de Fe	

Fig. 2.3.- Tabla donde aparecen algunos biominaerales y sus funciones en los seres vivos.

En la formación de estos biominaerales se ha encontrado que algunas proteínas, polímeros u otras clases de moléculas orgánicas podrían ser responsables del proceso de nucleación y crecimiento de cristales, y es en los océanos donde la biominaeralización tiene un mayor impacto ya que tiene una gran influencia en la química del agua del mar y en los sedimentos formados en el fondo de éstos. Aunque también es apreciable su influencia en aguas dulces, como por ejemplo un protozoo de agua dulce, muy abundante en algunos lagos, perteneciente al género de “Loxodos” y que forma gránulos esféricos intracelulares de sulfato de bario.

Ejemplos de biominerales son los huesos y los dientes, huevos de aves y conchas de diferentes moluscos. Las propiedades mecánicas que alcanzan estas estructuras son notables y buen ejemplo son la seda, los colágenos, la celulosa y la quitina. Los dos primeros están compuestos por proteínas y los dos últimos por polisacáridos.

El estudio de esta disciplina se remonta a los años 30 con la aparición de los rayos X como herramienta aunque a partir de 1895 existen antecedentes. El estudio de este campo en el área de materiales se remonta sin embargo a principios de los 80.

Una gran cantidad de minerales biológicos han sido identificados, algunos ejemplos de esto se pueden ver en la figura 2.3. En el estudio de los biominerales la microscopía electrónica es de gran utilidad ya que los minerales a analizar son en general de tamaños nanométricos y micrométricos. En cuanto a la estructura se sabe que alrededor de un 80% de los biominerales son cristalinos y un 20% son amorfos, como por ejemplo la sílice. La formación de estos materiales amorfos, que no presentan un orden a largo alcance, es más complicada y por tanto, están menos estudiados.

El biomineral más abundante es el carbonato de calcio, presente en muchos tipos de rocas carbonatadas de diversos orígenes, seguido por la sílice que se encuentra en cantidades significativas en muchas plantas, como puede ser el arroz y los cereales, en cartílagos, huesos de mamíferos o reforzando tejidos. Aun así el proceso de silicificación en la tierra está dominado por las formas de vida acuáticas como pueden ser las algas y las esponjas.

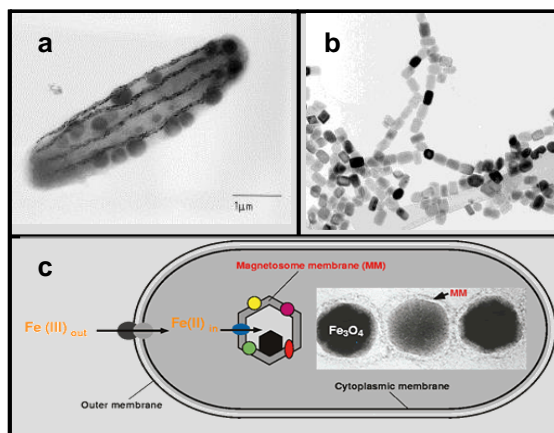


Fig. 2.4.- (a) Fotografía obtenida por microscopía de transmisión de una bacteria magnetotáctica. (b) Fotografía obtenida por microscopía de transmisión de magnetosomas, aproximadamente de 60x35nm. (c) Modelo propuesto para el proceso de biomineralización de magnetita en especies "*Magnetospirillum*".

Dichos organismos son capaces de fabricar biominerales que exhiben propiedades estructurales y físicas muy distintas de los materiales sintetizados en los laboratorios, produciendo mayor cantidad total de sílice que la producción de sílice a nivel industrial. Estos biominerales presentan además distribuciones controladas de tamaño y propiedades características de hidratación y agregación.

También hay una gran variedad de óxidos bioinorgánicos de hierro con distintas funciones y empleados ampliamente en aplicaciones de catálisis y magnéticas. Por ejemplo, se encuentran bacterias magnetotácticas, ver figura 2.4, que sintetizan una cadena de cristales de magnetita denominados magnetosomas (con un diámetro aproximado de 50nm). Los cristales de magnetita actúan como una micro-aguja de una brújula, y permite a la bacteria nadar a lo largo de las líneas de campo magnético, de esta forma encuentran agua con el nivel exacto de oxígeno que necesita para sobrevivir.

El hombre también es un biomineralizador, prueba de ello es la hidroxiapatita, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, presente en un 95% en peso del esmalte dental y en aproximadamente un 65% en peso en el esqueleto óseo humano, o los cristales de calcita presentes en nuestro oído interno en una membrana específica justo encima de las células sensoriales y que intervienen en el mantenimiento del equilibrio.

Aunque se tiene mucha información sobre la estructura de los biominerales y de cómo ésta varía de unos organismos a otros, poco se conoce acerca de las interacciones moleculares que rigen sus síntesis.

Hay dos tipos de biomineralización: la inducida biológicamente, que es una precipitación casual que no ocurre bajo control celular estricto y la controlada biológicamente, que es un proceso altamente específico y que produce materiales, tales como huesos, conchas y dientes que tienen estructuras y funciones biológicas específicas. La diferencia entre un proceso y el otro es que en el segundo caso los biominerales presentan propiedades cristal químicas específicas, como pueden ser tamaños de partícula uniformes, altos niveles de organización espacial, morfologías complejas, orientaciones cristalográficas preferentes y uniones de alto orden para dar estructuras jerárquicas.

La biomineralización ocurre en sitios específicos que pueden estar en la pared celular, espacios intercelulares, dentro de vesículas celulares o extracelularmente.

Los principales tipos de procesos que ocurren en biomineralización son:

- Precipitación, bajo control químico ya que intervienen los factores físico-químicos de solubilidad, supersaturación, nucleación y crecimiento cristalino.
- Biomineralización en compartimentos organizados, vesículas o estructuras orgánicas porosas, bajo control espacial a través de organizaciones supramoleculares de moléculas orgánicas.
- Morfogénesis, bajo control morfológico que dan lugar a crecimientos vectoriales dependientes del tiempo.

- Biomineralización bajo control de una matriz orgánica, bajo control estructural en donde la matriz orgánica actúa como “template orgánico” para la nucleación inorgánica.
- Tectónica biomineral bajo control construccional a través de múltiples escalas de longitud.

Un modelo general de biomineralización implica tanto vesículas como matrices orgánicas, como lugares potenciales de biomineralización, tanto intracelular como extracelularmente y que se encuentran bajo control químico, espacial, estructural y morfológico. A menudo las vesículas intervienen también en el transporte de iones o depósitos minerales a la matriz extracelular.

2.1.3. Biosilificación⁹

El proceso de biomineralización de la sílice está ampliamente extendido en el mundo biológico y ocurre en plantas, bacterias, organismos protistas unicelulares, invertebrados y vertebrados.

La forma soluble más simple de la sílice es el ácido ortosilícico, que es un átomo de silicio coordinado tetraédricamente a cuatro grupos hidroxilo, $\text{Si}(\text{OH})_4$ y es un ácido débil con un pK_a de 9.8. En el agua, a una temperatura de 25°C es estable por debajo de concentraciones de 100ppm. Aunque una vez la concentración supera la solubilidad de la fase sólida amorfa, 100-200 ppm, se producen reacciones de autopolicondensación.

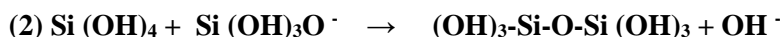
Este proceso que ha sido estudiado por varios autores (Iller, 1979)¹⁰ se puede dividir en tres etapas:

1. Polimerización de los monómeros para dar un núcleo estable de un tamaño crítico.
2. Crecimiento de este núcleo para formar partículas esféricas.
3. Agregación de estas partículas para dar lugar a cadenas ramificadas o estructuras desarrolladas.

Hay varios mecanismos propuestos para la reacción de condensación. Uno de los más sencillos comprende la condensación de dos moléculas de ácido silícico, con desprendimiento de una molécula de H_2O . Este proceso no implica cambios de pH en el sistema de reacción



Otro mecanismo propuesto¹¹ podría ser:



Un buen ejemplo de bioestructuras inorgánicas son los exoesqueletos de numerosos microorganismos marinos, tales como por ejemplo diatomeas y los radiolarios, ver figura 2.5. Estos materiales bioinorgánicos, que sirven de elemento estructural y de protección, son extremadamente complejos, generalmente simétricos y específicos de cada especie.

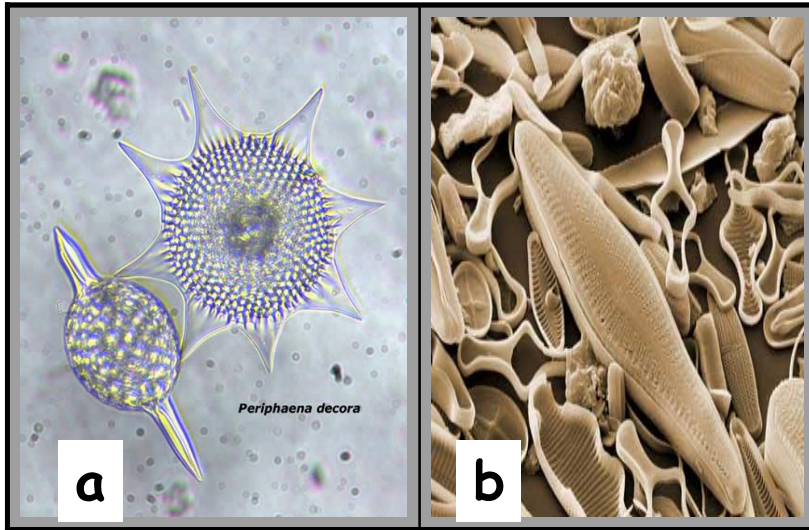


Fig. 2.5.- (a) Imagen obtenida por microscopía de transmisión de una de las especies de radiolarios más espectaculares. (b) Imagen adquirida por microscopía de barrido de una especie de diatomea del género *Gomphonema* descubierta en un lago en Tasmania.

Para el caso del proceso de silicificación en diatomeas, el mecanismo de condensación más apropiado sería el primero. Debido a que el pH en el SDV (vesículo intracelular especializado para la producción de biosílice en diatomeas y otros protistas), propuesto por autores como Vrieling¹², es de 5. Y a este pH la proporción de moléculas de ácido silícico cargadas es muy pequeña (0.002% a pH=5 y 0.18% a pH=7).

Desde un punto de vista general, las reacciones de condensación conducen a la formación de dímeros, trímeros y oligómero cíclicos, que suponen los núcleos para la formación de partículas. Son éstas las que posteriormente se agregarán para formar un precipitado, un gel, o simplemente sufrirán un proceso de crecimiento de Ostwald¹³

Hay muchos estudios de la cinética de la deposición de la sílice y a pesar de las diferencias de los órdenes de reacción, que se pueden encontrar en la bibliografía, lo que sí está claro son los factores que afectan al proceso de oligomerización; siendo los más importantes: la concentración de ácido ortosilícico, la temperatura, el pH y la presencia de aditivos químicos.

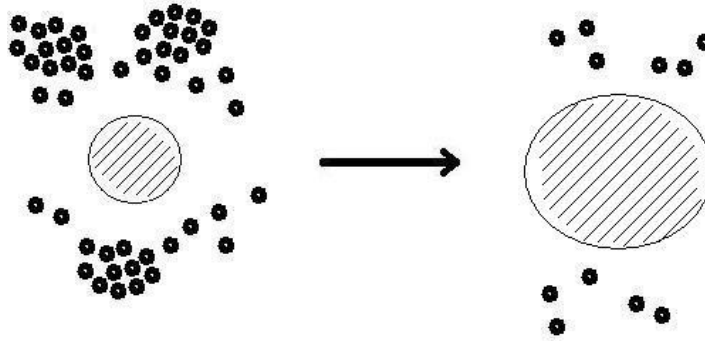


Fig. 2.6.- Redisolución y reprecipitación: Crecimiento de Ostwald.

Los primeros dos factores siempre aumentan el grado de oligomerización. El pH supone también un parámetro de control fundamental, ver figura 2.7:

- A $\text{pH} < 2$, la condensación es proporcional a la $[\text{H}^+]$, y el desarrollo de las redes del gel está compuesto por partículas pequeñas y primarias.
- A $\text{pH} = 2-6$, la condensación es proporcional a $[\text{OH}^-]$ y ocurre preferentemente entre especies más altamente condensadas, y otras menos condensadas.
- A $\text{pH} > 7$, la polimerización ocurre igual que en el caso anterior. El crecimiento ocurre a través de la adición de monómeros a especies más altamente condensadas y luego por agregación de partículas. Debido a que es mayor la solubilidad de la sílice, las partículas crecen en tamaño pero decrecen en número ya que las partículas más pequeñas, que son más solubles, se disuelven y reprecipitan en partículas mayores que son menos solubles (*PROCESO DE OSTWALD-RIPENING*).

Por encima del punto isoelectrico de la sílice los iones hidroxilo actúan como *catalizadores* de la redisolución. Los OH^- son capaces de aumentar la coordinación del silicio más allá de 4, debilitando así el enlace siloxano hasta su ruptura. Por tanto, es el medio fuertemente básico el ideal para favorecer la redisolución.

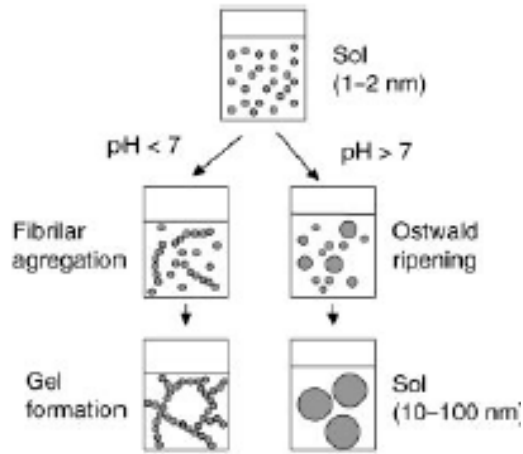


Fig. 2.7.- El grado de polimerización y de adición de monómeros es dependiente del pH.

Por otra parte, los procesos de oligomerización y agregación de la sílice también se ven modificados por la presencia en el medio de aditivos los cuales pueden afectar desde la cinética de la reacción hasta las propiedades macroscópicas de área superficial, estructura de poro, tamaño de partícula y agregación. Cabe destacar que para la preparación de materiales mesoporosos se emplean surfactantes, siendo uno de los surfactantes más utilizados el Bromuro de Cetiltrimetilamonio, más conocido como CTAB. Se trata de un surfactante catiónico que fue empleado originalmente por los investigadores de la Mobil Oil Corp, que descubrieron una nueva familia de materiales basados en sílice y denominados, de forma genérica, materiales tipo M41S¹⁴⁻¹⁶ y se emplea también en por ejemplo para la síntesis de UVM7 mediante el método de los Atramos¹⁷⁻²¹.

En la naturaleza se producen del orden de 10^9 toneladas al año frente a las 10^6 toneladas al año que produce el hombre. Por tanto, entender el proceso de nanofabricación de la sílice por organismos vivos debe inspirar nuevos caminos sintéticos para poder sintetizar en el laboratorio nuevos materiales con aplicaciones en Nanotecnología²².

Por otro lado, durante las últimas décadas los materiales de silicio, tales como zeolitas o sílices tipo MCM han aumentado su importancia, pero son en general procedimientos que ocurren a temperaturas elevadas y a pH extremos, condiciones que no se parecen a las que ocurren en la Naturaleza.

2.1.3.1. PROCESO DE BIOSILICIFICACIÓN EN DIATOMEAS

Las diatomeas son uno de los organismos más estudiados, debido a que la gran belleza y complejidad de su caparazón de sílice²³ (frústula), que ha fascinado a los científicos desde que Darwin las observara bajo el potente aumento de un microscopio en 1872. Las diatomeas son microalgas unicelulares o coloniales de un tamaño entre 50 y 500 μm y su pared celular, frústula o teca, se encuentra formada por dos partes que se unen como si fuera una placa petri y reciben el nombre de SEMITECAS. La semiteca superior se llama EPITECA y la inferior HIPOTECA. En los últimos 100 años los estudios se han centrado en la biogénesis de la sílice en su pared celular. Se clasifican según la forma de su pared celular y a partir del estudio de la frústula se han podido realizar diversas estrategias bioinspiradas²⁴⁻²⁹ empleando agentes directores de estructura que sean capaces de dirigir la organización de la materia, ya sea a nivel bidimensional o tridimensional. La frústula está formada por nanopartículas de sílice de tamaños de entre 50 y 100nm y unidas formando una red diferenciada de poros de tamaño nanométrico y micrométrico.

Hay más de 100000 especies de diatomeas conocidas, algunas especies se muestran en la figura 2.8, y cada una de ellas presenta un caparazón de sílice único.

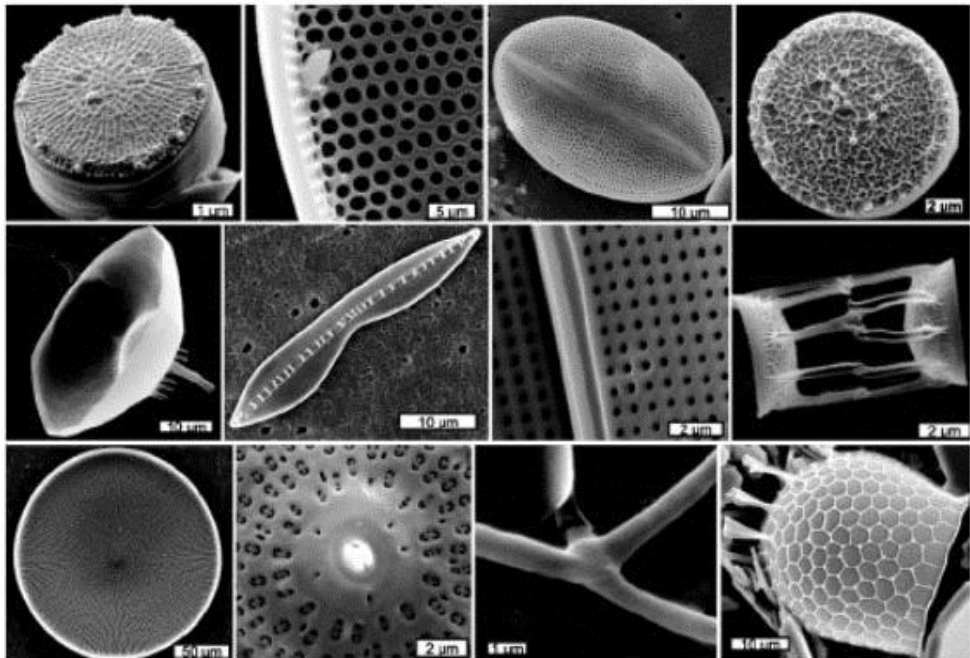


Fig. 2.8.- Algunos ejemplos de diferentes especies de algas diatomeas.

Las diatomeas abundan tanto en ríos como en mares y son tan numerosas que están entre los organismos más importantes que absorben el dióxido de carbono, que es uno de los denominados gases de efecto invernadero y principal responsable del efecto invernadero. Son componente principal del fitoplancton y son increíblemente importantes en el ciclo global del carbono ya que durante la fotosíntesis convierten el dióxido de carbono en carbono orgánico, y en el proceso, generan oxígeno; siendo las responsables del 40% del carbono orgánico producido cada año en los océanos del mundo y responsables de la producción de al menos una cuarta parte del oxígeno que respiramos. En vida proporcionan una alimentación de gran calidad a animales tan pequeños como los protozoos y tan grandes como las ballenas. Cuando mueren se depositan en los fondos oceánicos, donde su plasma rico en lípidos con el tiempo queda sepultado y se convierte en petróleo. Sus esqueletos se extraen para emplearlos como filtros y abrasivos.

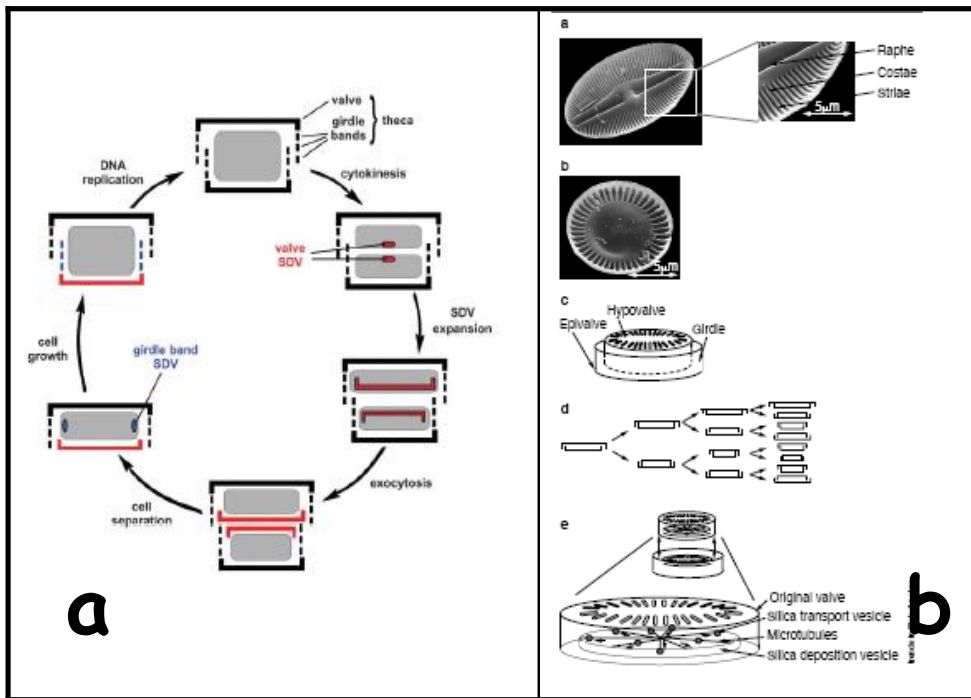


Fig. 2.9.- a) Esquema del ciclo de división celular en una diatomea (N=núcleo, MC=centro microtubular, SDV= vesículo de deposición de la sílice); b) Morfología de las diatomeas: clase pennate (a), clase céntrica (b) esquema de las dos tecas en diatomea céntrica (c), esquema de la división celular que ocurre en diatomeas (d) y ampliación de la estructura de una diatomea céntrica (e).

Desde el punto de vista medioambiental las diatomeas son importantísimas ya que permiten controlar las fuentes de contaminación de las aguas y controlar la salud de los ecosistemas y a los geólogos y paleontólogos les ayudan a reconstruir la historia de los climas del pasado.

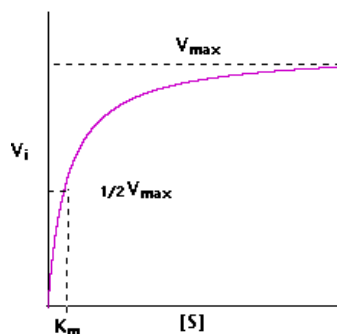
En el proceso de división celular (ver esquema en figura 2.9), se forman dos células hermanas que necesitan una nueva valva para completar su caparazón. Y es en este momento cuando se necesita una cantidad adicional de sílice y el organismo adquiere los nutrientes del medio en el que vive. En el medio acuoso el precursor de silicio es el ácido ortosilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, que es transportado a la célula vía unas proteínas específicas transmembrana denominadas “proteínas transportadoras del ácido silícico”, (SIT) y donde pueden acumular concentraciones de hasta 1000 veces mayores respecto al medio marino.

Después transportan el ácido silícico, mediante un proceso hoy en día desconocido, al SDV que es un vesículo intracelular especializado para la producción de sílice. Conforme se va adquiriendo silicio del medio natural, se va depositando biosilíce en el SDV por lo que se va extendiendo hasta que se forman dos nuevas valvas (una para cada una de las células hijas) y se secretan por fusión del SDV con la membrana celular y se separan las dos células.

2.1.3.2. BIOSILICIFICACIÓN EN DIATOMEAS: ANTECEDENTES

J.C.Lewin³⁰ fue el primero en demostrar que las diatomeas podían absorber silicio, y Paasche³¹ realizó las primeras medidas de la absorción lo que demostraba un transporte activo de silicio. Desde entonces, diversos estudios cinéticos del consumo de silicio se han realizado para distintas especies de diatomeas, numerosos estudios han demostrado que este consumo específico de absorción sigue funciones de saturación tipo Michaelis-Menten³²⁻³⁵:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4]}{K_m + [\text{Si}(\text{OH})_4]}$$



donde V_{\max} representa la velocidad máxima de absorción a una concentración infinita de sustrato y K_m (constante de Michaelis-Menten) es la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ a la cual se alcanza la mitad de la velocidad máxima ($V_{\max}/2$).

Para diferentes especies de diatomeas, las variaciones en la velocidad de absorción al aumentar la concentración de Si se pueden describir por una función hiperbólica, similar a las cinéticas enzimáticas de Michaelis-Menten, obteniéndose valores de K_m de $(0.2-7.7)\mu\text{M}$ y de $V_{\text{max}} = (1.2-950)\text{fmoles/cel./h}$.

Más de una especie en disolución de Silicio están disponibles en el agua marina para estas microalgas debido a la hidrólisis de ácido silícico, existiendo un equilibrio entre la forma no iónica $\text{Si}(\text{OH})_4$ y las formas aniónicas $\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-x}^-$.

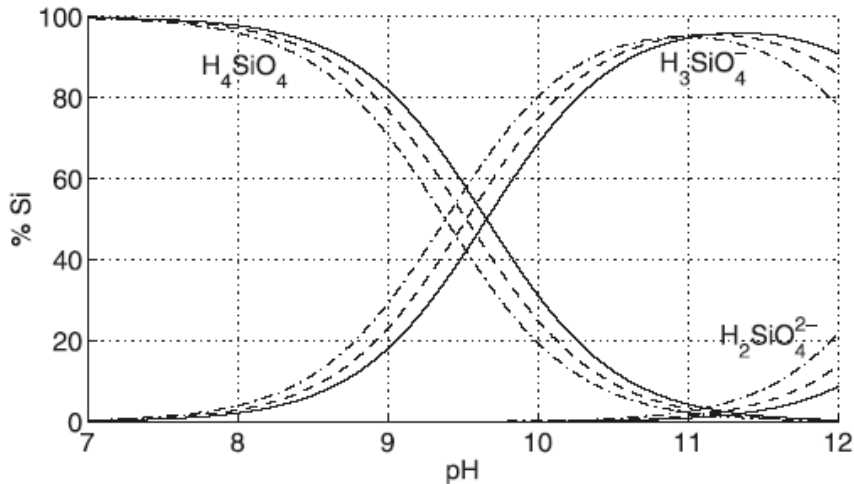


Figura 2.10. Abundancia de las distintas especies de Si en función del pH.

La especie $\text{Si}(\text{OH})_4$ es la forma de Si más abundante en el agua marina. En condiciones marinas normales, donde el pH global se mantiene tamponado entre 7.5 y 8.5 por el sistema CO_2 -carbonato, el porcentaje de Si total se encuentra entre un 98.9% y un 90.3% presente en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$. Aunque hay lagos donde los valores de pH alcanzan valores de 10, la mayor parte del silicio presente, en un 77%, se encuentra en forma de $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ y solo el 23% se encuentra en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$.

La mayoría de los investigadores han asumido implícitamente que las diatomeas absorben indiscriminadamente todas las especies en disolución de Si, aunque trabajos como el de Riedel & Nelson³⁶ sugieren que la forma química que se transporta a través de la membrana durante la absorción de Si por la diatomea *Phaeodactylum tricornutum* es $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. En cambio otros trabajos como el de Del Amo & Brzezinski³⁷ demuestran en tres especies marinas distintas (*T. pseudonana*, *T. weissflogii*, and *C. fusiformis*) que la especie de silicio que absorben es la forma sin disociar del ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$, lo cual es lo más

probable considerando que se trata de la forma más abundante en el medio marino. La hipótesis de Riedel & Nelson de que la única forma que absorben estas microalgas sea $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ es más improbable debido a la escasa abundancia de esta en el agua del mar y además supondría grandes consecuencias en la ecología del fitoplancton y en la fisiología de las diatomeas.

2.1.3.3. CONTROL DEL PROCESO DE BIOSILICIFICACIÓN EN DIATOMEAS

Una vez el ácido ortosilícico, $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, precursor de sílice más abundante en medios acuáticos en concentraciones aproximadas de entre 10-100mM/litro, llega a la célula en presencia de péptidos y proteínas especiales (como son principalmente los silafines³⁸, ver figura 2.11) se convierte en dióxido de silicio hidratado amorfo³⁹. Los silafines fueron descubiertos por primera vez en las paredes celulares de las diatomeas⁴⁰ y tienen un especial interés para la síntesis de materiales debido a sus propiedades específicas. Se han encontrado, nueve variedades de silafines y se han identificado cuatro genes de las especies *Cylindrotheca fusiformis* y *Thalassiosira pseudonana*, todos ellos son ricos en serina y lisina⁴⁰.

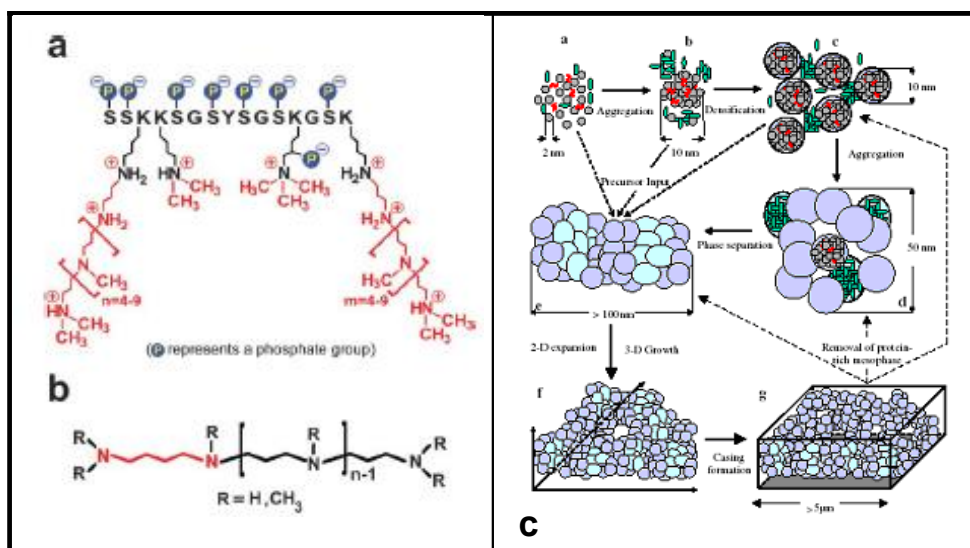


Figura 2.11. a) Estructura de la proteína que recibe el nombre de silafin y que junto con poliaminas de cadena larga (b) se ha estudiado “in vitro” que tienen una gran importancia en la deposición de la sílice⁴¹ (c) Modelo propuesto por Vrieling y coautores⁴² para explicar el proceso de biomineralización de la sílice en diatomeas.

En experimentos *in vitro*, se ha observado como los silafines, y más en concreto Silafines 1A1 y 1A2, permiten precipitar dióxido de silicio y varias variables tienen una importante influencia, como son el pH del medio, presencia de poliaminas, principalmente aquellas de cadena larga, Temperatura⁴³ y cambios en el sistema de agitación empleados.

Por tanto, se cree que en los vesículos de deposición de sílice (SDV) de las diatomeas, tanto las proteínas o silafines, junto con moléculas orgánicas^{44, 45}, y principalmente poliaminas de cadena larga, inducen la formación de la sílice amorfa que puede adoptar tantas estructuras y morfologías diferentes como diatomeas existen, y hasta la fecha, como hemos comentado anteriormente hay más de 100000 especies de diatomeas conocidas. Es por ello que muchas de las estrategias biomiméticas encontradas en la bibliografía están basadas en poliamidas de cadena larga desde los trabajos pioneros de Mizutani y colaboradores⁴⁶, en compuestos más sofisticados como silafin artificial⁴⁷ pasando por originales films de gelatina⁴⁸ o films obtenidos a partir de proteínas presentes en la seda de la tela de araña⁴⁹.

En la tabla 2.1 se muestra un resumen de algunas de las condiciones empleadas por los grupos de investigación más significativos que trabajan en síntesis biomiméticas de la sílice y que son tres fundamentalmente: el equipo de Munfred Sumper y Niels Kröger, de la Universidad alemana de Regensburg; el equipo de Carole Perry y Siddharth V. Patwardhan de la Universidad inglesa de Nottingham; y por último el grupo de Jacques Livage de la Universidad Pierre y Marie Curie de Paris.

Muchos son los autores que hablan de condiciones biomiméticas, pero si se consideran realmente como éstas: presión y temperatura ambientales, tiempos de reacción cortos, concentraciones diluidas y pH neutro, no todos los trabajos que se han publicado emplean realmente condiciones biomiméticas.

En algunos trabajos debería decirse que emplean condiciones “parcialmente biomiméticas”, ya que por un lado emplean poliaminas como catalizadores de la sílice, tratando de imitar lo que ocurre en las diatomeas, pero trabajan a pH fuertemente básico o emplean TEOS o TMOS como precursores de silicio y en unas concentraciones incluso superiores a 1M.

Autores de la relevancia de Munfred Sumper y Niels Kroger, en sus primeros artículos trabajan con concentraciones de 1M, incluso especialistas en biomineralización, como son Patwardhan, Clarson y Perry, llegan a trabajar con concentraciones de 10M. En otros trabajos, por ejemplo de Jacques Livage, trabajan con disoluciones de pH=9. En otros trabajos se introducen poliaminas de cadena larga en concentraciones catalíticas, pero si se calcula el número de moles de nitrógeno introducidos con la poliamina y se comparan con el número de moles de silicio, se obtienen en muchos casos relaciones molares de N/Si mayores de 100, lo que ya no se podría considerar como concentraciones propias de un catalizador.

Grupo	Fuente y [SI]	pH	Aditivos	Medio de reacción	tpo reac.	T ^a	tamaño partícula	Ref
Kroger y Sumper	TMOS 1M	max. 5	silafin R(si/silafin)=12	t.fosfato-citrato	5min	T _{amb}	600nm /<50nm	40
	TMOS1M	5 (5-8)	poliaminas (1µg x 1.25µgsilice)	t.fosfato-citrato?	5min?	T _{amb} ?	1000nm /<50nm	50
	-	(5-8)	silafin1A ₁ -1A ₂ (9-12 nmolSi/1nmol poli)	-	pocos min	-	-	47
	-	5	natsil 1A1	t.fosfato	10min	-	400nm-700nm	51
	40mM	5.5	poliaminas (0.2mM)(R _M (Si/amina)=200)	Na-fosfato influye tamaño	0-120 min	T _{amb}	30-700 nm	9
	TMOS40mM	5.5	PAA 0.2mM t fosfato 30mM	tampón acetato	12min	T _{amb}	dep. pH y conc.	52
	Patwardhan - Perry - Clarson	TMOS:0.01-10	7	PAH (1-50mg/ml)	varios tampones fosfato	5min	T _{amb} ?	(1000-30) nm
TMOS 1M		6	PAH, PLL	Na-fosfato pH=6	5min	T _{amb}	(800-120) nm	54
TMOS		7	Poly-L-arginina	varios tampones fosfato	5min	T _{amb}	(300-500) nm	27
TEOG (germanio)		7	PLL y PAH	t.K-fosfato	pocos min	20° C	(3000-400)nm	55
TMOS50-100mM		7.5	Poly-L-lisina 1-10mg/ml	t. Na-fosfato	5min	T _{amb} ?	laminas hexagon. silice	56
Silicon-tris catecholate		7	homologos de la putrescina	¿?	7dias	T _{amb} ?	5-7nm	57
30mM ac. monosilícico		7	poliaminas naturales:spermine	N:Si = 1:1	24h	?	(200-250)nm	58
Livage - Coradin	silicato sódico 10mM	Aprox 7	péptidos/aminoácidos	distintos tampones	3h	T _{amb} ?	<100nm	59
			(R _{monomero/si} =0.1)					
	silicato sódico 10mM	4.7/7.2	polylysina y polyarginina	tampón fosfato	3h	T _{amb} ?	<100nm	60
			(R _{mon/si} =0.1)					
	silicato sódico 1.25M	ácido	prot.:albumina y lizozima	exceso de agua	1semana	T _{amb}	(200-300)nm	29
			Surfactante (onion phase)(R _{si/sur} =1)					
	silicato sódico	5	gelatina (5-20%)	HCl	¿?	5°C	(200-2000) nm	48
0.005-0.1M								

Tabla 2.1. Comparación de diferentes síntesis biomiméticas de los grupos más representativos del área.

En estas condiciones, que se alejan de las condiciones biomiméticas se está más próximo a la Química del Silicio convencional. A concentraciones de entre 1 y 10 M en silicio y a pH básicos se produce en tiempos cortos la polimerización del ácido ortosilícico. Realmente lo sorprendente y lo que hay que tratar de imitar de las diatomeas es que a pH neutro y en concentraciones diluidas consiguen, en tiempos cortos sintetizar un caparazón de nanopartículas de sílice. Lo que es un hecho, es que a día de hoy, reproduciendo de la forma más fiel posible las condiciones en las que viven las diatomeas, de pH y concentración de Silicio, es imposible sintetizar sílice en tiempos comparables a los de las diatomeas.

2.1.3.4. COMPARACION ENTRE BIOSILICE Y SILICE SINTÉTICA

En contraste con la síntesis de minerales en el laboratorio, los seres vivos sintetizan materiales de tamaño, estructura, morfología y composición altamente controlables, como es el caso del proceso de biomineralización en diatomeas.

Por tanto los estudios de estos procesos que ocurren en la naturaleza han alcanzado gran interés desde 1970 para poder entender como diversidad de especies y tejidos vivos, incluyendo los huesos, las conchas marinas, esmaltes dentales y caparazones de algas, consiguen alcanzar este control tan preciso sobre la formación de minerales. Uno de los hechos más significativos de estos estudios es que en todos los casos de biomineralización están presentes junto con la fase mineral estructuras macromoleculares compuestas de lípidos, proteínas, y/o polisacáridos y desarrollan un papel vital en su cristalización.

Con el objetivo de desarrollar nuevos materiales con estructuras jerárquicas complejas dentro del rango nanométrico, numerosos grupos de investigación han empleado como plantillas compuestos orgánicos mesoestructurados para dirigir la formación de sólidos inorgánicos a partir de la capacidad que tienen las moléculas anfifílicas orgánicas de formar estructuras tridimensionales supramoleculares. Y obteniéndose finalmente sólidos inorgánicos mesoestructurados con organización jerárquica tridimensional dentro de la escala de tamaños comprendida entre 1 y 100nm en igual medida que la plantilla a partir de la cual se originan.

Los *templates* más empleados para obtener microestructuras sintéticas y complejas son moléculas orgánicas anfifílicas sintéticas y naturales, tales como surfactantes o fosfolípidos.

Aunque con mucho menos control que la naturaleza hoy en día es posible preparar materiales inorgánicos que presentan a escala microscópica e incluso macroscópica, una morfología y estructura jerárquica muy similar a la de algunas partículas o estructuras clásicas de biominerales.

Como se ha citado anteriormente, el empleo de *templates* orgánicos permitió en 1992 a investigadores de la Mobil Oil Company el descubrimiento de la familia de materiales mesoporosos regulares y periódicos M41S¹⁴, que se caracterizan por la presencia de mesoporos ordenados dotados de una estrecha distribución de tamaños de poro y presentando estructura hexagonal, como es la sílice MCM-41, estructura cúbica-bicontinua, caso de la MCM-48 o estructura

laminar como es la MCM-50 y que se obtienen a partir de surfactantes catiónicos y en medio básico.

Durante los últimos años, nuestro grupo de investigación del ICMUV ha realizado un esfuerzo importante encaminado al diseño de estrategias de síntesis para obtener materiales mesoporosos¹⁷⁻²¹. Independientemente del tipo de sistema químico, la idea básica de trabajo ha sido que existe una relación entre el entramado inorgánico final y las especies precursoras en el medio de reacción. Siendo el objetivo la racionalización de la química preparativa con el fin de conseguir síntesis "limpias" de materiales monofásicos con rendimientos elevados y para ello es necesario controlar parámetros clásicos de la química en disolución como son el pH, la concentración, equilibrios redox, ácido-base, formación de complejos etc. junto con parámetros físicos como son la temperatura y la presión.

El resultado general más notable alcanzado en nuestro grupo del ICMUV consiste en haber extendido y generalizado el método de los precursores atrano¹⁷. Este método de síntesis surge como una alternativa muy versátil frente a la síntesis convencional de materiales mesoporosos heterometálicos o híbridos con agentes directores estructurales, ya que los materiales finales presentan mayor homogeneidad composicional y en general, permiten mayor incorporación de heteroelemento o grupo orgánico¹⁷. Esto es debido a los complejos atrano que armonizan las velocidades de hidrólisis y condensación de los distintos precursores, bien sean éstos precursores de distintos metales, o bien precursores híbridos orgánicos inorgánicos.

Los complejos atranos (Fig. 2.12) se obtienen por reacción del precursor metálico (sales, óxidos o, lo más habitual, alcóxidos) con la TEAH₃ (Trietanolamina, 2, 2', 2'' - nitrilotrietanol, amina terciaria que cuenta con tres grupos sustituyentes etanol: N(EtOH)₃) que en el caso de los alcóxidos metálicos sustituye total o parcialmente los grupos alcoxo, comportándose como ligando quelante:

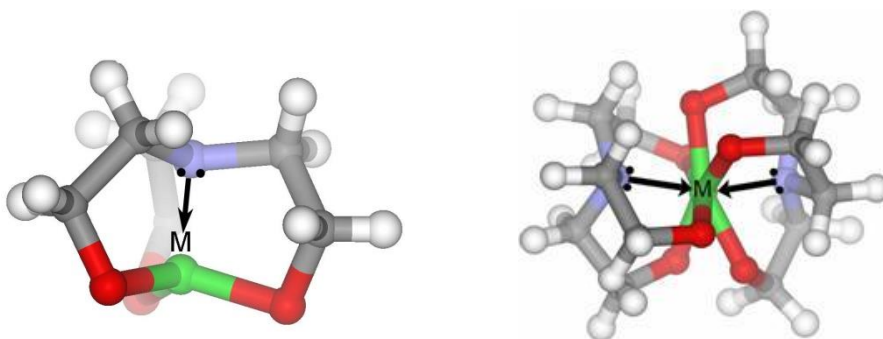


Figura 2.12. Complejos atranos de metales que admiten coordinación del N (como el silatrano), con una o varias moléculas de TEAH₃.

El procedimiento de síntesis se puede esquematizar de forma general según la secuencia de etapas siguiente:

Etapa I: Preparación de los precursores hidrolíticos organo-metálicos (atranos).

Etapa II: Adición del director estructural orgánico (surfactante).

Etapa III: Hidrólisis y condensación de los precursores metálicos en presencia de micelas de surfactante para formar los materiales mesoestructurados.

Etapa IV: Envejecimiento de los sólidos mesoestructurados para favorecer la condensación del entramado inorgánico.

Etapa V: Calcinación o extracción química para eliminar el surfactante y dejar al descubierto el sistema de poros.

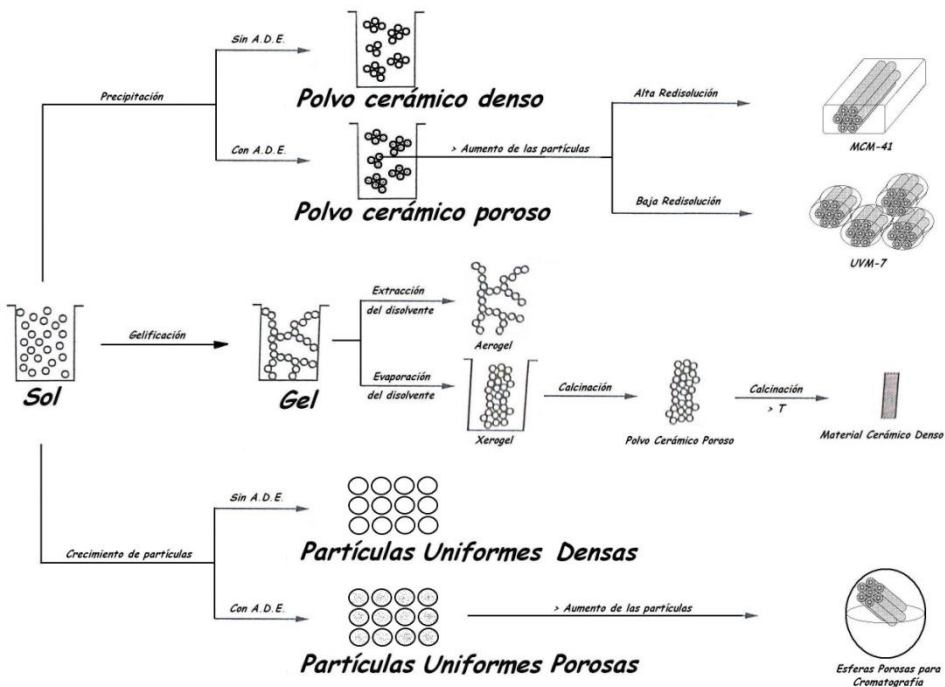


Fig. 2.13. Método de los Atranos Generalizado.

Se trata de un método que permite la obtención de materiales mesoporosos por precipitación, tanto de tipo MCM-41 (unimodales) como sólidos mesoporosos nanoparticulados de tipo UVM7 (bimodales), que presentan jerarquía de poros y por tanto, mayor accesibilidad, y xerogeles nanoparticulados mesoporosos (sólidos tipo UVM-11) mediante gelificación del sol de partida y eliminando el agente director estructural. Además es posible potenciar el crecimiento de Ostwald para obtener sistemas particulados monodispersos tanto macizos como mesoporos (ver figura 2.13)⁶¹.

La regularidad en tamaño y distribución del sistema de poros que presentan estos sólidos del tipo M41S es debida al surfactante. El surfactante es una molécula anfifílica (dotada de dos partes bien diferenciadas, una de ellas polar, y la otra apolar), que en este caso tiene una doble utilidad: de *agente director estructural* y generador de poros favoreciendo el autoensamblamiento entre las micelas y la parte inorgánica creando arquitecturas supramoleculares híbridas conocidas como material mesoestructurado y de *agente floculante*, puesto que los surfactantes pueden actuar como puentes entre partículas favoreciendo su agregación. El surfactante más empleado para la síntesis de los materiales mesoestructurados es el CTAB (Bromuro de cetil-trimetil amonio). Se trata de un surfactante catiónico que, además de dirigir el crecimiento de la mesoestructura, actúa como agente floculante, favoreciendo la precipitación. El CTAB presenta el siguiente diagrama de fases en función del medio y su concentración:

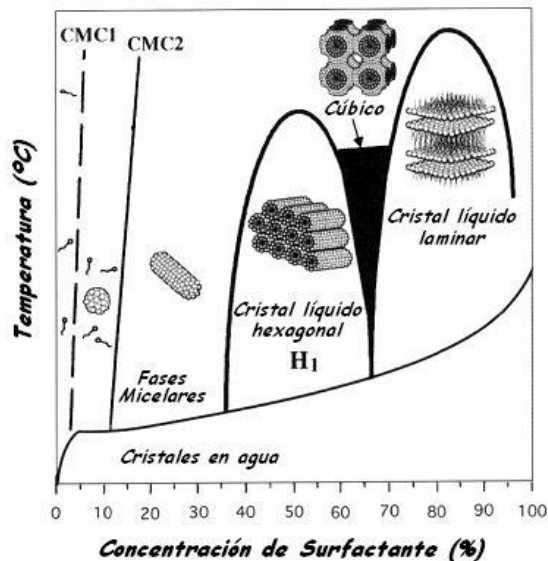
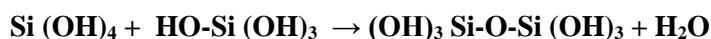


Fig. 2.14: Diagrama de fases del CTAB en agua⁶²

Si se comparan los materiales mesoporosos con el material que forma la pared celular de las diatomeas, es importante estudiar bien la composición de la misma. Se observa que está formada por un composite constituido por sílice y una matriz orgánica que no ha sido caracterizada completamente. Una diatomea típica mide entre 10 y 20µm y su pared celular presenta distribución de poros. Analizando por RX la sílice aislada del material orgánico por tratamiento ácido se han encontrado dos clases de poros, uno menor de 10nm y resultante de la polimerización primaria de las unidades de esferas de nanopartículas de sílice y otro mayor de entre 10-40nm debido a un patrón regular de poros. Dependiendo de la especie de diatomea se podría hablar de materiales de diferentes categorías dentro de los materiales micro-, meso-, o macroporosos^{32, 63}

En la tabla 2.2 y en la figura 2.15 se comparan los datos y las imágenes de una diatomea típica con materiales ampliamente estudiados en el ICMUV como son la MCM-41 y la UVM-7¹⁷⁻²¹.

Pero realmente el hecho más sorprendente en el proceso de biosilificación es que a partir de disoluciones marinas, donde la concentración de silicio es menor de 1mM y el pH está por debajo de 9, estos microorganismos sean capaces de llevar a cabo la condensación de los monómeros de silicio. El ácido ortosilícico solo existe en disoluciones acuosas (<1mM) y por debajo de pH=9, a concentraciones mayores tiende a condensar dando especies diméricas:



Pueden ocurrir sucesivas condensaciones hasta que los oligómeros alcanzan un tamaño de partícula de 1-2nm y es en este momento cuando las condiciones de reacción (pH, salinidad...) son determinantes para el desarrollo de procesos de policondensación. En medio básico algunos de los grupos silanoles están desprotonados, por lo que las cargas negativas evitan fenómenos de agregación y las partículas crecen debido a fenómenos de redisolución (proceso Ostwald-Ripening) y formándose un sol coloidal. En condiciones ácidas las superficies tienen carga neutra por lo que la agregación es posible y se forma un gel. La presencia de sales puede apantallar los efectos de carga superficial produciendo fenómenos de floculación.

En las condiciones marinas, el pH es menor de 9 y la concentración de 1mM, pero en el SDV, que es el vesículo de la diatomea donde se va a producir la deposición de la sílice, el pH es de aproximadamente⁶⁴ 5 y la concentración es 1000 veces mayor que en el medio marino. Autores como Niels Kröger y Manfred Sumper⁷, dicen que la concentración del ácido monosilícico en medios acuosos naturales es entre (1-100)µM, mientras que la concentración del mismo en las diatomeas es entre (10-100)mM. Por otra parte, Mark Hildebrand⁷ habla de unas piscinas intracelulares, que fueron identificadas por primera vez por Werner, y en las cuales hay discrepancias sobre la concentración de Si : autores como Sullivan dicen que es de 438-680mM en la especie *N. Pelliculosa*, pero en esta misma

especie otras medidas más actuales indican que el rango de concentración es entre 58 y 162Mm. Si se comparan distintas especies, se podría decir que la concentración media estaría dentro del intervalo (19-340)mM.

Propiedades	Diatomea típica	MCM-41	UVM7
Área superficial(m ² g ⁻¹)	100	1100 - 1300	1000 - 1100
Tamaño partícula (nm)	10000 - 20000	200	30
Tamaño poro (nm)	<10 10-40	Mesoporo~3nm	Mesoporo~3nm Macroporo~60nm

Tabla 2.2. Comparación de las características estructurales de las diatomeas frente a materiales mesoporosos ampliamente estudiados como son MCM41 y UVM7.

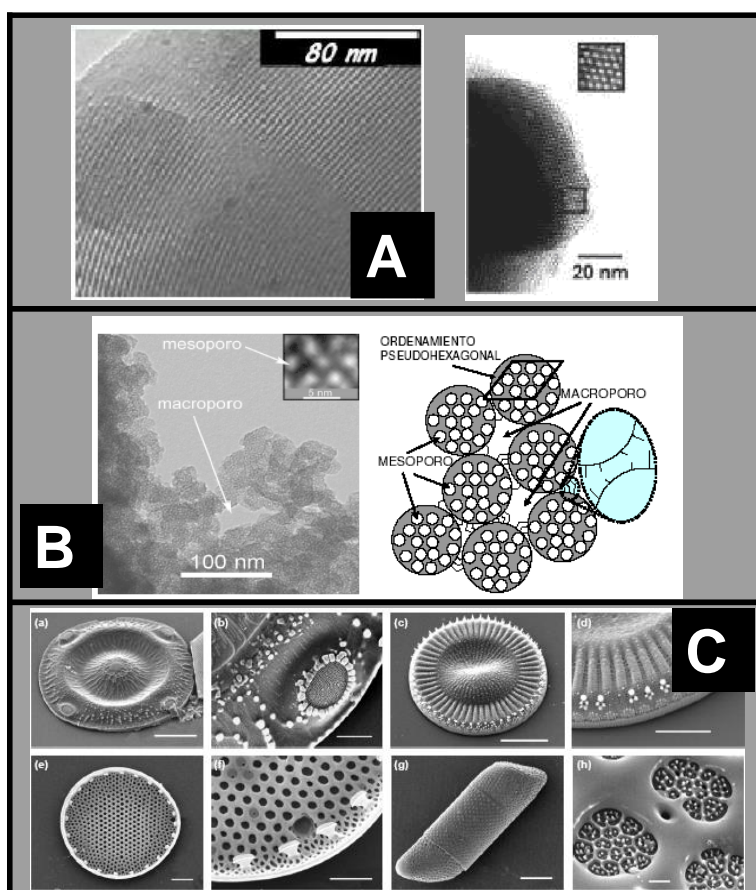


Figura 2.15. A) Imagen adquirida por microscopía electrónica de transmisión de MCM-41, B) Imágenes de UVM-7 obtenida por transmisión y donde se puede observar el macroporo y el microporo, C) imágenes adquiridas por microscopía electrónica de barrido mostrando la pared celular de varias especies de diatomeas²².

Además algunos estudios^{65, 66} afirman que la formación de las nuevas valvas de las diatomeas se inicia a partir de una precipitación controlada de sílice en el SDV y ocurre en pocos minutos. En otros estudios se afirma que el grado de condensación de la sílice en estos vesículos es del orden de 10^6 veces mayor que en sílice abiótica⁶⁷.

2.1.3.5. RECIENTES DESARROLLOS Y APLICACIONES.

La capacidad industrial actual para la producción anual de sílice es de $\sim 1 \times 10^6$ toneladas por año, mientras que los materiales basados en sílice suponen ~ 2 billones anuales⁶⁸.

Esta industria cubre un amplio rango de aplicaciones desde catálisis hasta materiales biomédicos y pinturas pasando por tecnología de los alimentos. La capacidad biológica para la producción de materiales inorgánicas a través de la biomineralización de la sílice es de más de 6.7×10^9 toneladas por año, lo que significa que es varios órdenes de magnitud superior a la capacidad industrial. Es por esto, por lo cual se lleva trabajando tantos años en esta área con la finalidad de poder obtener nuevos nanomateriales para novedosas aplicaciones o tecnologías.

A través de varias estrategias (ver figura 2.16), los investigadores han encontrados caminos para transferir los secretos biológicos a estrategias sintéticas para desarrollar tecnología para la obtención de sílice bioinspirada. Aunque el avance en esta área está siendo lento, debido a que las investigaciones pasan por una primera etapa de estudio para poder entender los sistemas biológicos que conducen a su formación, si se están demostrando aplicaciones en diversas áreas como sensores, recubrimientos, catálisis y biocatálisis, liberación de medicamentos, regeneración de huesos, materiales híbridos y escalables⁶⁸⁻⁷².

Investigadores como Luckarift⁷³ han utilizado la habilidad del péptido R5, derivado de las diatomeas, para sintetizar sílice bajo condiciones teóricamente suaves y de esta forma inmovilizar la enzima butiril-clorinesterasa en la superficie de la sílice, de forma exitosa con más de un 90% de eficiencia para grandes cargas de aproximadamente el 20% en peso (figura 2.17). La coprecipitación de la biosílice con la enzima, le confiere a la enzima estabilidad térmica que reduce de forma significativa su desnaturalización.

Otras importante y reciente ejemplo del papel de las sílices biomiméticas, es descrito en 2013 por el mismo Patdwahan, quien ha dedicado la última década no solo el estudio de proceso de biosilificación en las diatomeas sino también ha trabajado en las aplicaciones de las mismas, como es el caso de la captación de CO_2 ⁷⁴ por parte de enzimas secuestradas en biosílices⁷⁴. Además de utilizar estrategias verdes, empleando condiciones suaves, precursores de bajo coste y procesos sencillos, para la obtención de las sílices, consiguen mejores resultados que otros métodos tradicionales, como por ejemplo una mejora sustancial de la actividad enzimática, lo que lo destacan como un método potencial para la captura del CO_2 (ver figura 2.18).

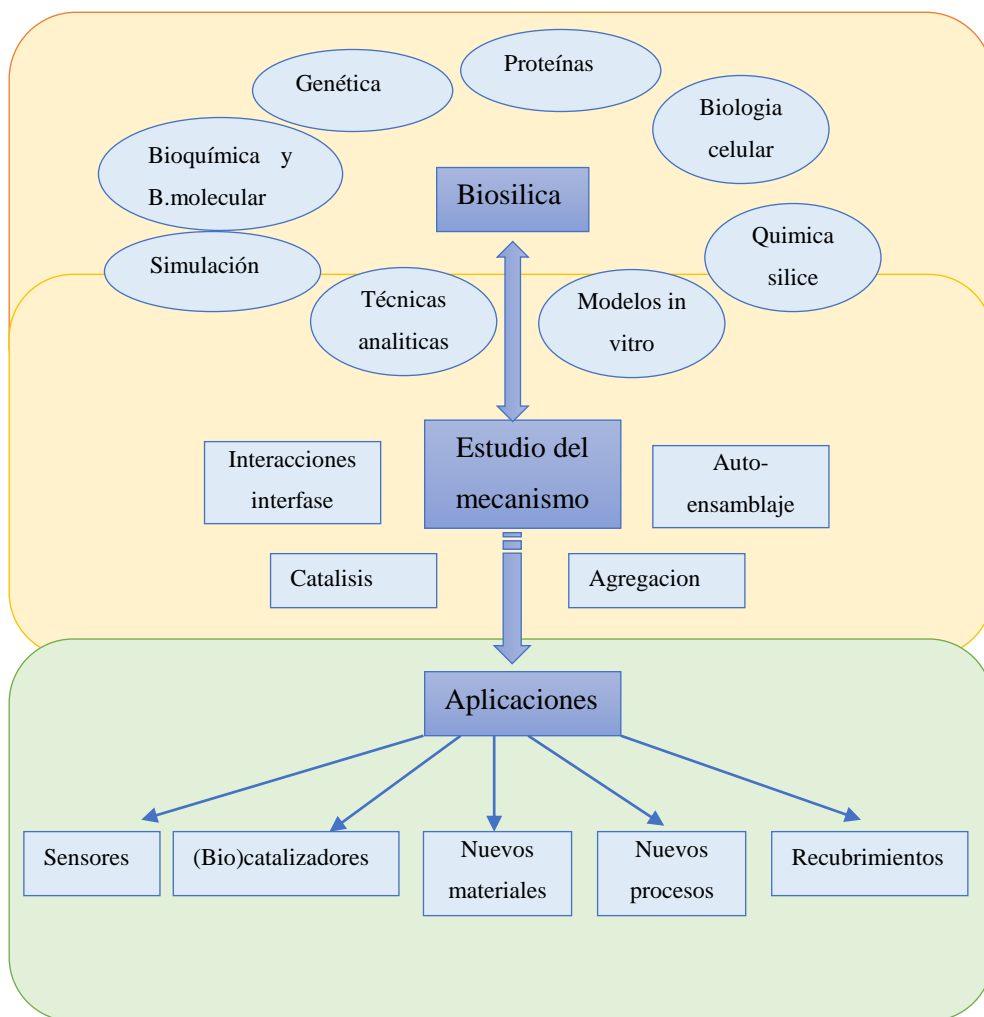


Figura 2.16. Representación esquemática del flujo de la investigación en el área de la biomineralización de la sílice desde el entendimiento de las biosílices, pasando por el estudio del mecanismo de formación hasta finalmente las aplicaciones emergentes.

En el área de los biosensores, también las biosílices están teniendo mucho éxito debido fundamentalmente a la baja toxicidad, fácil preparación y bajo coste. Buen ejemplo de ello es la aplicación de nanomateriales noveles sintetizados mediante estrategias biomiméticas para la fabricación de biosensores para poder cuantificar la concentración de glucosa en sangre⁷⁵.

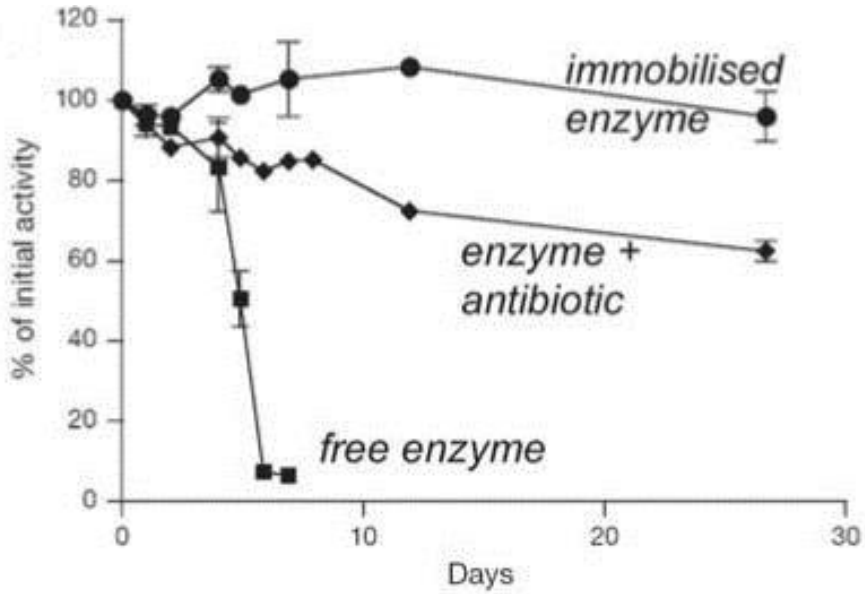


Figura 2.17. Ejemplo donde la biosilice permite una mejora en la actividad enzimática.

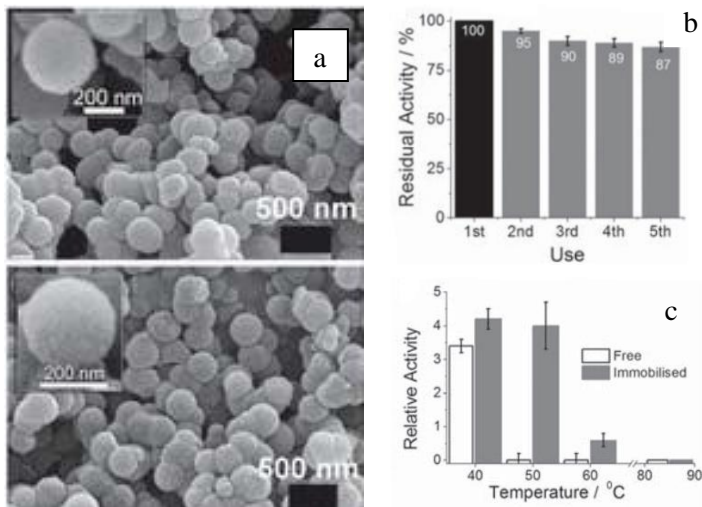


Figura 2.18. Otro ejemplo donde de nuevo la biosilice permite una mejora en la actividad enzimática. (a) Imagen de SEM de biosilice sin enzima (arriba) y con enzima (abajo). Resultados del % actividad tras varios usos (b) y de la estabilidad térmica (c).

También en el área de la regeneración de tejidos para aplicaciones médicas, se están empleando nanomateriales basados en biosilíceos con resultados prometedores, como muestran algunos autores recientemente, como por ejemplo biocomposites biodegradables formados por quitosán, alginato y biosilíceos⁷⁶, donde observan que el papel de la nanosilíce es mejorar la bioactividad y como la estructura tridimensional y porosa del biocomposite consigue activar la formación ósea, esencial en ingeniería de regeneración tisular, de forma más eficiente que otros composites estudiados sin biosilíceos, como se puede ver en la figura 2.19.

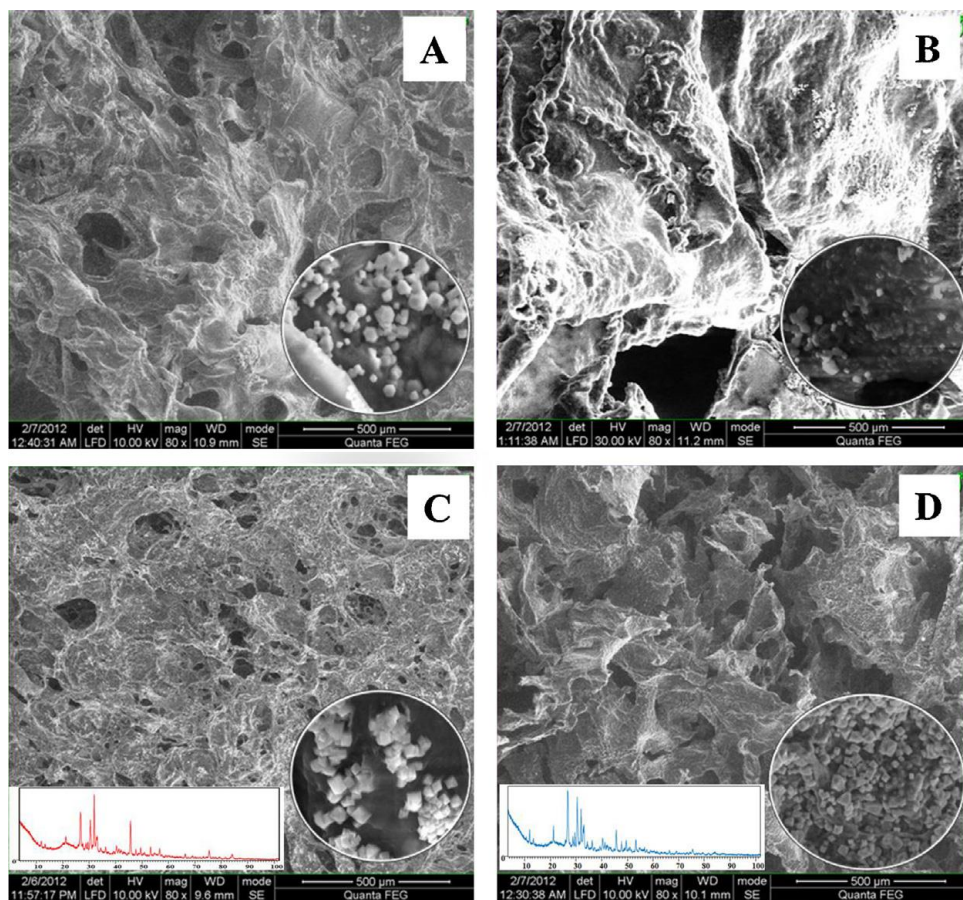


Figura 2.19 Biocomposite sin biosilíce tras 7 días (a) y tras 21 días (b). Biocomposite con biosilíce tras 7 días (c) y tras 21 días (d). La deposición de apatito es más evidente en (c) y (d) donde la biosilíce está presente.

Muchos son los intentos en los últimos años de sustituir los productos derivados del petróleo por otros renovables. Los polímeros naturales son abundantes, y los mejores ejemplos serían el almidón, el colágeno, la gelatina, el

alginate, la celulosa y el quitosán. El reto más importante es poder demostrar como los materiales de origen biológico presentan propiedades comparables a los productos sintéticos. Las propiedades intrínsecas del quitosán hacen de este un valioso candidato. Las propiedades a destacar serian su actividad antibacteriana y antifúngica, que es biodegradable y no deja residuo en el medio, biocompatibilidad y propiedades mucoadhesivas y analgésicas entre otras y que han hecho de él un candidato excepcional en aplicaciones biomédicas⁷⁷⁻⁸¹. El quitosán, no solo está presente en biomateriales para regeneración de tejidos sino en todo tipo de biomateriales y en innumerables aplicaciones⁸²⁻⁸⁴, debido a que es un biopolímero único ya que es biodegradable y además biocompatible.

Y además en la presente tesis nosotros lo emplearemos como catalizador en fase heterogénea ya que recientemente se ha descubierto como los composites quitosán-sílice pueden constituir biocomposites únicos mediante la combinación del biopolímero que presenta bioactividad y la sílice que actúa como agente de refuerzo del mismo, lo que le permite importantes mejoras en resistencia mecánica, flexibilidad y estabilidad térmica⁸⁵⁻⁸⁷.

En algunos trabajos recientes⁸⁵, en base a la caracterización mediante diferentes técnicas analíticas, como Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia Raman, presentan por primera vez la estructura en 2 dimensiones del α -quitina (figura 2.20), aislada de esqueletos de esponjas marinas, formando un material híbrido con nano y micro partículas de sílice bajo lo que ellos consideran condiciones biomiméticas extremas, pero basadas en el método clásico de Stober⁸⁸ que se aleja de lo que nosotros consideramos estrategias biomiméticas y que fue el punto de partida en esta tesis para conseguir las nanopartículas de sílice mediante métodos alternativos no biomiméticos y que como se verá en el capítulo siguiente, nos han permitido acceder a otro tipo de aplicaciones no por ello menos interesantes.

Las condiciones empleadas para la obtención de micropartículas han sido un medio de reacción con etanol, amoniaco y TEOS, en relaciones molares de 1.7:0.1:0.03, a temperatura ambiente y para las obtención de nanopartículas de sílice en medio de reacción ha sido el mismo de etanol, amoniaco y TEOS pero en relaciones molares de 5:0.095:0.048 a 37°C. Posteriormente, se incuban con la quitina aislada durante 24h a 120°C y tras lavar y secar el composite obtenido, éste es caracterizado. Gracias a los resultados que obtienen son capaces de predecir el modelo mostrado en la figura 2.10, que esta basado en interacciones entre los grupos hidroxilo de la sílice y con los grupos OH, C = O y NH de la molécula de quitina, y especialmente con aquellos grupos localizados en el Carbono C6.

Las condiciones suaves que se asocian a las síntesis sol-gel⁸⁹ y más en concreto a las síntesis bioinspiradas, ofrecen una variedad de posibilidad como agentes encapsulantes de compuestos orgánicos y en liberación controlada de los mismos. Un reto clave en la biomedicina actual es conseguir los mejores sistemas de transporte y liberación focalizada en las terapias contra el cáncer. Es vital realizar un suministro y liberación controlados que no lleven implícitos daños colaterales y un obstáculo al que se enfrentan es que la mayor parte de los

medicamentos empleados son hidrofóbicos y es necesario mejorar su solubilidad viendo que las nanopartículas de sílice mesoporosas podrían ser un buen vehículo que solventaría este problema de insolubilidad⁹⁰, además de que gracias a su porosidad interior y altas áreas superficiales que harían de ellos unos sistemas de almacenaje de medicamentos hidrofóbicos perfectos. También presentan otra importante ventaja y es que se puede controlar el tamaño y forma de las partículas así como de los poros intra e inter partícula con el fin de maximizar el sistema de captura celular en función de la aplicación o medicamento concreto en que se esté trabajando. Por otro lado, las nanopartículas son un nuevo tipo de agentes de contraste con gran potencial para diagnóstico y sistemas de imágenes en medicina^{39, 91, 92}.

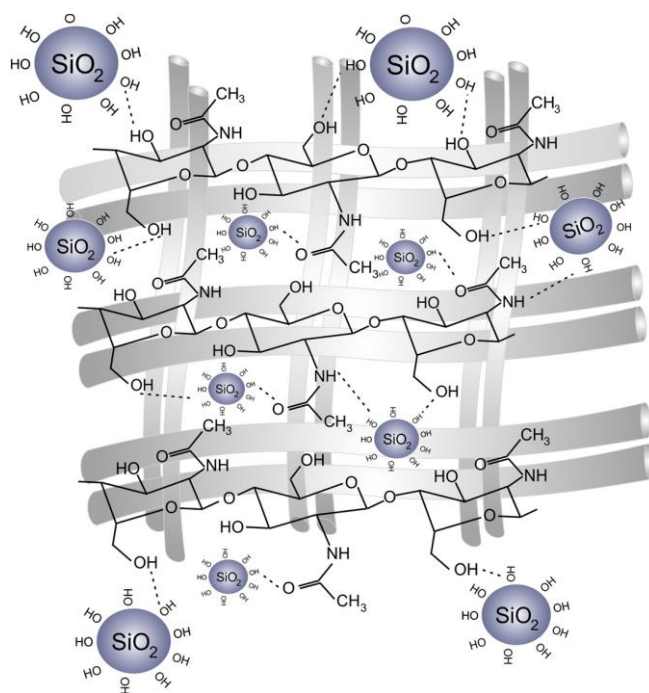


Figura 2.20. Vista esquemática de los posibles mecanismos de interacción entre quitina y sílice propuestos por M. Wysokowski y coautores⁸⁵.

Las nanopartículas de sílice también se están utilizando en aplicaciones de terapia fotodinámica que son aquellos tratamientos fotosensibles contra el cáncer que son inactivos hasta que se activan cuando son expuestos a una determinada longitud de onda. Estos tratamientos son aconsejables principalmente para tratamientos oftalmológicos y dermatológicos y presentan el inconveniente que una vez han actuado se mantienen en el cuerpo del paciente durante semanas

liberándose en tejidos y en la sangre con los consecuentes efectos. Sin embargo si estos productos fotosensibles se encuentra encapsulados en sílice, una vez hayan actuado, no podrán escapar de la matriz de sílice en la que estén incluidos y no podrán actuar en el resto de los órganos del paciente⁹³.

Investigadores del grupo de Jacques Livage, conocido como el padre de la denominada “química suave” o “*chimie douce*” o lo que ahora llamamos como química verde y quien anticipó en 1977 que en el siglo XXI el aire y el agua sustituirían al petróleo, están estudiando nuevos sistemas formados por biopolímeros para controlar la síntesis de nanopartículas de sílice en condiciones biomiméticas^{48, 94, 95}. En general, en las síntesis biomiméticas se utiliza solo un catalizar para promover la hidrólisis del precursor de Silicio en condiciones suaves, pero estos investigadores proponen utilizar un sistema formado por dos biopolímeros como son el alginato y la gelatina o por nano-cápsulas con estructura *core-shell* donde la sílice recubriría la superficie de la gelatina o del alginato y que sugieren que el empleo de plantillas múltiples permiten la síntesis de estructuras de sílice más complejas con importantes impactos dentro del diseño de nanocomposites biocompatibles. Además que debido a la baja citotoxicidad y buena compatibilidad de la gelatina y del alginato, y las propiedades térmicas y mecánicas mejoradas gracias a la sílice, también permiten que sean buenos candidatos para el diseño de nuevos sistemas de transporte y liberación de fármacos.

Finalmente y no por ello menos importante, es muy interesante la aplicación de los nuevos avances dentro de nanotecnología al estudio del ecosistema marino⁹⁶. Dado que el ecosistema marino es altamente dependiente de las interacciones que se producen entre el plancton y el medio, ya que su distribución depende mucho de las condiciones ambientales y estos sistemas son cruciales para la ecología global del planeta. El plancton es fundamental en la cadena alimenticia acuática y en los ciclos bioquímicos del planeta, incluyendo el dióxido de carbono de los océanos y cuando muere se convierte en biomasa, que al pesar mucho baja al fondo oceánico transportando el carbono y esta es la razón por la cual el océano constituye la mayor reserva de carbono de la Tierra. Al ser el plancton la forma de vida marina más abundante y significativa para la cadena alimenticia acuática, se puede decir que sin este sistema no existirían barreras coralinas y pocos organismos podrían vivir en nuestro planeta. Las diatomeas forman parte junto con los dinoflagelados y las cianobacterias del fitoplancton que es uno de los tres grupos en que se clasifica el plancton y son responsables aproximadamente del 70% del Oxígeno que respiramos.

2.1.4. Motivaciones y estrategias biomiméticas empleadas para la obtención de nanopartículas de sílice

La importancia del estudio de estas biosíntesis y el objetivo fundamental de la presente tesis es la significativa minimización de consumos de estas síntesis biospiradas que ocurren a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentraciones de reactivos bajas.

La mayoría de los biomateriales están basados en carbonato cálcico (caparazones, cutículas de crustáceos) y fosfatos (huesos, dientes). Pocos organismos vivos, como las diatomeas, están basados en sílice. A pesar de esto, la sílice, es uno de los componentes mayoritarios de la litosfera y hay innumerables productos industriales basados en el silicio, por ejemplo dentro de los campos de los vidrios y de la cerámica. Durante centurias, estos materiales se han sintetizado a muy altas temperaturas mientras que la sílice biogénica es realizada por las diatomeas a temperatura ambiente. El poder imitar la producción de esta sílice biogénica, y llevarla primero al laboratorio para luego implantarla en los procesos industriales ha supuesto un reto desde los inicios, tras su descubrimiento. Cabe destacar también, los importantes estudios acerca de las diatomeas y que han servido de base para poder desarrollar las diferentes estrategias biomiméticas de la sílice y sin los mismos probablemente no nos encontraríamos con tantos trabajos posteriores al respecto. Estamos hablando de J.C. Lewin, quien ya en los años 50 realizó las primeras demostraciones de la absorción de Silicio por parte de las diatomeas^{30, 97} de los investigadores que en los años 70 realizaron las primeras medidas cinéticas del consumo de silicio que demuestran que existe un transporte activo de silicio en el interior de la diatomea^{31, 98}. O.G.F. Riedel & D.M. Nelson³⁶ quienes años más tarde sugieren que la forma química que se transporta a través de la membrana durante la absorción de Si por la diatomea *Phaeodactylum tricorutum* es $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. Y autores que ya más recientemente demuestran en tres especies marinas distintas (*T. pseudonana*, *T. weissflogii*, and *C. fusiformis*) que la especie de silicio que absorben es la forma sin disociar del ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ ³⁷.

Para conseguir llegar al punto en el que estamos ha sido fundamental en los últimos años, el trabajo tanto de diatomistas como nanotecnólogos, o como los define C.P. Snow como “ las dos culturas ”^{99, 100}. Los diatomistas estudian a las diatomeas como organismos unicelulares desde una perspectiva biológica clásica, mientras que la nanotecnología se encarga de estudiar estructuras cada vez más pequeñas para aplicaciones electrónicas, ópticas, biomédicas. Dentro del área que nos ocupa ha sido vital la fusión de ambas “culturas” para conseguir a partir del conocimiento puramente biológico y químico de los procesos que ocurren en las diatomeas, poder entender y adaptar a aplicaciones reales dentro de la Nanotecnología. No deja de ser un reto y una motivación en el presente capítulo el poder contribuir, aunque sea de forma mínima, a poder avanzar en el desarrollo de nuevas aplicaciones que permitan mejoras en la vida cotidiana y en la ecología del

planeta. Solo cabe preguntarse si algo tan real como son las espectaculares estructuras silíceas que son generados por microscópicos organismos unicelulares en múltiples formas será comparable en diversidad y cercanía a las aplicaciones nanotecnológicas que formarán parte de nuestro día a día dentro de un futuro no muy lejano.

Aunque como se ha visto, no todas las síntesis biomiméticas, que se han realizado y se siguen realizando, siguen estrictamente las condiciones que se dan en la Naturaleza y la línea que siempre se ha tratado de defender. En el caso del trabajo que se detallará a continuación, se han realizado síntesis, siempre en las condiciones más próximas a las que se dan en el caso de las diatomeas y para ello se ha trabajado en dos líneas principales:

- Biosílices sintetizadas en fase homogénea catalizadas por poliaminas de cadena larga, similares a las encontradas en el estudio del proceso de biosilificación en diatomeas y también similares a las empleadas por otros autores, aunque no siempre en condiciones suaves como nosotros vamos a mostrar. Además, en algunos casos, se funcionalizan con grupos orgánicos para conferir a las experiencias un mayor carácter biológico y de esta forma también un mayor control de las síntesis.
- Biosílices sintetizadas en fase heterogénea, para aproximarnos de una manera más fiel a lo que ocurre en la realidad con los silafines de las diatomeas. Nunca antes se ha descrito nada similar, ya que todos los trabajos descritos hasta la fecha se han realizado siempre con aditivos solubles.

2.2. OBJETIVOS

Desde el punto de vista de los materiales, el objetivo en este capítulo es la obtención de nanopartículas mesoporosas y macizas en forma de agregados granulares en condiciones de reacción biomiméticas (muy suaves), trabajando tanto en fase homogénea, empleando principalmente aminas de cadena larga como especies catalíticas, y en fase heterogénea empleando como aditivo escamas de quitosán.

El primer objetivo de este capítulo es estudiar el efecto de distintas especies aminadas (en medio homogéneo) sobre la polimerización de la sílice. Para ello, se ensayaran diferentes poliaminas de cadena larga, tratando de imitar a las poliaminas de cadena larga que se han encontrado en la naturaleza y, más concretamente, en las diatomeas. Se trata de trabajar en el laboratorio, en condiciones parecidas a las que se producen en el entorno de las diatomeas. Por lo tanto las síntesis se realizarán a temperatura y presión ambiente, pH neutro o ligeramente básico (ya que el agua marina tiene un pH aproximadamente de 8) y en condiciones diluidas.

Un segundo objetivo será funcionalizar con grupos orgánicos las superficies de las nanopartículas para posibles aplicaciones, como por ejemplo encapsulamiento de enzimas o producir nanocomposites con polímeros.

El tercer objetivo será demostrar que al emplear quitosán como aditivo en fase heterogénea es posible promover la polimerización y agregación de la sílice a temperatura ambiente, pH neutro y concentraciones de silicio tan bajas a las existentes en el interior de las diatomeas o en el medio marino donde viven. La compresión del papel del quitosán como promotor de la condensación y agregación de la sílice nos permitirá desarrollar estrategias bioinspiradas (de bajo coste) para preparar sílices nanoparticuladas o mesoporosas.

Finalmente, dotaremos de funcionalidad magnética a las biosílices preparadas mediante la incorporación en superficie de nanopartículas de magnetita. Con el fin de preservar la etiqueta de “bajo coste”, pretendemos incorporar la magnetita partiendo de reactivos baratos y mediante un procedimiento sencillo, escalable y trasladable a otros materiales silíceos (sílices nanoparticuladas, sílices tipo Stöber, MCM-41, UVM-7 y diatomeas naturales).

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.3.1. SÍNTESIS BIOMIMÉTICA DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE EN FASE HOMÓGENEA

El objetivo es sintetizar nanopartículas de sílice en condiciones biomiméticas, es decir, a presión y temperatura ambiente, en condiciones diluidas, a pH neutro y a T ambiente. Para ello se estudiará el efecto de diferentes poliaminas de cadena larga y TEOS como fuente de silicio. Se emplea una disolución tampón a partir de fosfato sódico dihidrato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1M y NaOH 0.05M, para mantener el pH neutro.

Las distintas poliaminas empleadas son las siguientes:

<p>Polialil amina (PAM) $Mr = 17000-65000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH}_2 \end{array} \right)_n$
<p>Polialil amina hidrocloreto (PAH) $Mr = 15000-70000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	$\left[\begin{array}{c} \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array} \right]_n$
<p>Poliacril amina (PAC) $Mr = 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_2\text{N---C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$
<p>Poli(etil)en amina (PEI) $Mr = 25000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>	$\left(\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \right)_y$

El procedimiento experimental es muy sencillo, tal como se puede apreciar en el diagrama de flujo mostrado en la figura 2.21. En primer lugar se añade TEOS, que previamente se había prehidrolizado en HCl 10^{-3}M , para posteriormente añadir la poliamina, también prehidrolizada en HCl 10^{-3}M , y finalmente se añade el tampón. La mezcla de reacción se agita durante un período de entre 2 y 24 horas. Transcurrido este tiempo se centrifuga a 2000r.p.m durante 30min, obteniéndose un sólido blanco que se lava con agua y se deja secar en estufa a 70°C .

Posteriormente, se molutura el producto obtenido, se pesa para calcular el rendimiento de la reacción y se guarda para su posterior caracterización.

Siguiendo el mismo procedimiento se sintetizan nanopartículas de biosilice funcionalizadas con grupos orgánicos. En concreto se emplea como agente funcionalizante: (3-Aminopropyl)triethoxysilane (*APTES*) \rightarrow $C_9H_{23}NO_3Si$

En la etapa de caracterización se deberá comprobar por IR si se ha introducido o no la cadena orgánica en la sílice, ya que la cadena $-CH_2 CH_2 CH_2 NH_2$ presentará bandas características en IR. Esto también se comprobará mediante espectroscopia de RMN.

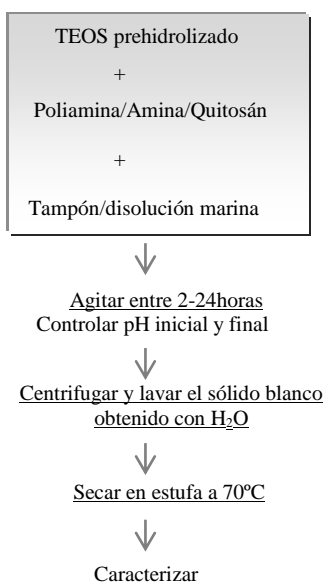


Figura 2.21. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención de biosilices macizas

2.3.2. SINTESIS BIOMIMÉTICA DE NANOPARTICULAS DE SÍLICE MESOPOROSAS Y MACIZAS EN FASE HETEROGÉNEA UTILIZANDO CHITOSAN

En este caso, en lugar de estudiar el efecto de las poliaminas en disolución sobre la polimerización y agregación de la sílice, se estudiará el papel de un aditivo en fase sólida, el quitosán (ver figura 2.22) que es un polisacárido natural, biodegradable y biocompatible, que se obtiene principalmente a partir de la quitina. Se trata del segundo polímero natural más abundante del planeta después de la celulosa y se encuentra formando parte del exoesqueleto de crustáceos e insectos (a los que les confiere rigidez e impermeabilidad) y en la pared celular de algunos hongos.

El quitosán es un copolímero de N-acetilglucosaminas y glucosaminas que se obtiene a partir de un proceso de desacetilación parcial de la quitina. Es insoluble a pH alcalino y neutro, siendo soluble sólo en ácidos, sobre todo ácidos orgánicos, y presentando solubilidad limitada en ácidos inorgánicos. En disolución los grupos amino del polímero se protonan dando como resultado un polisacárido soluble cargado positivamente.

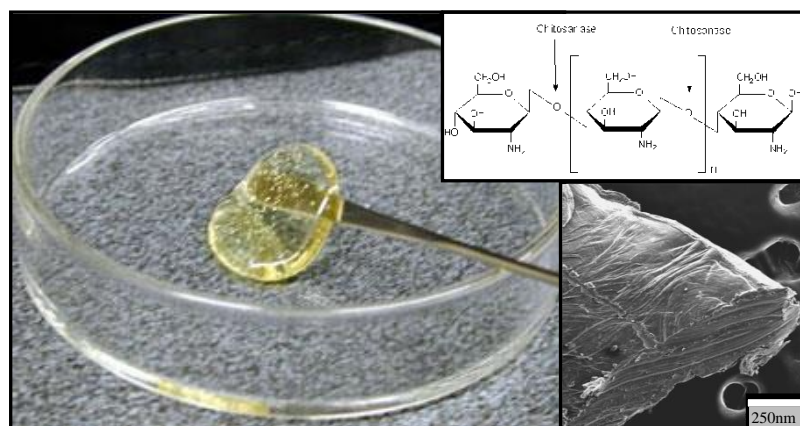


Figura 2.22. Fotografía escama de quitosán a tamaño real, fórmula molecular del chitosan y fotografía de la superficie de quitosán adquirida por microscopía electrónica de barrido.

Para conseguir aproximarnos a imitar las condiciones en el interior de las frústulas de las diatomeas^{101,102} se realizan experimentos de acuerdo con el sistema experimental que aparece en la figura 2.23 y que consiste en confinar en un tubo de vidrio de 1cm de diámetro la escama de quitosán para de esta forma poder

observar lo que ocurre en una región localizada del diseño experimental justo donde se encuentra el quitosán y gracias a una bomba peristáltica se hacen circular por todo el sistema disoluciones diluidas de silicio a temperatura ambiente y 0.05 ml/s cm^2 . Con fines comparativos, también se realizan experimentos en estático, de acuerdo al diagrama de flujo del apartado anterior, fig. 2.21. Como precursor de silicio se vuelve a emplear TEOS, como en los ensayos realizados en fase homogénea, y se trabaja con concentraciones entre 0.001 y 0.1M (valores típicos que se han observado en las diatomeas, antes y después de la fase de deposición). Para obtener un pH aproximadamente neutro se emplea tampón Na-fosfato y para la obtención de un pH y características lo más próximas al agua marina se emplea una disolución de agua marina artificial obtenida en el laboratorio a partir de una mezcla de diferentes sales: NaCl 0.425 M, KCl 0.009M, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0093M, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.0255M, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.023 y NaHCO_3 0.002M¹⁰³. Si comparamos con otros trabajos publicados, en este caso empleamos una menor cantidad de aditivos que en otras síntesis biomiméticas descritas en la bibliografía. Por otra parte, también hay que considerar que la proporción de grupos amino activos es extremadamente baja ya que solo interaccionarán con las especies de silicio localizados en la superficie de la escama de quitosán. Teniendo en cuenta las dimensiones de una escama se ha estimado que la relación entre grupos amino en la superficie frente al volumen es de $3.6 \cdot 10^{-7}$ (el desarrollo de este cálculo se describirá con detalle más adelante).

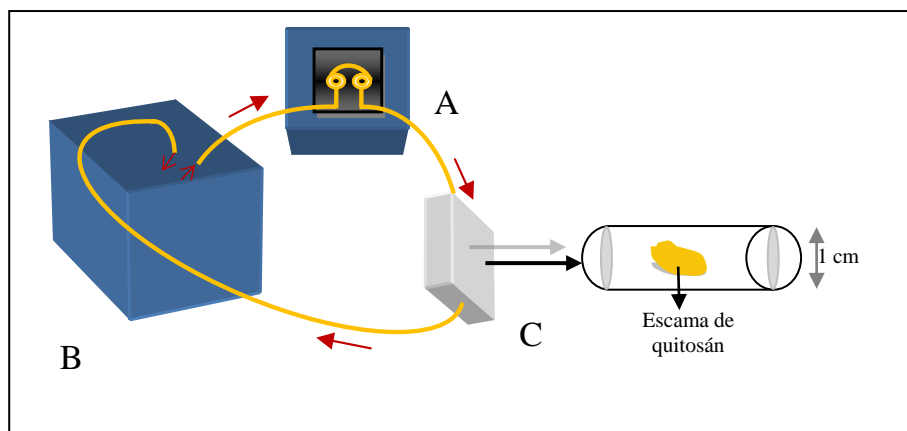


Figura 2.23. Esquema del reactor dinámico empleado. A = Bomba peristáltica. B = Baño termostático. C = reactor que contiene la escama de quitosán. (Condiciones de trabajo de la bomba peristáltica: velocidad de flujo = 10 r.p.m; flujo bomba min.= 0.05ml/s; flujo bomba max.= 84ml/min).

En algunas de las síntesis se añaden surfactantes como agentes directores estructurales para obtener nanopartículas mesoporosas de sílice en condiciones biomiméticas. El procedimiento experimental es muy similar al que se ha descrito en el apartado anterior y también se puede ver en el diagrama de flujo que se detalla en la figura 2.24. En primer lugar se añade TEOS, que previamente se había prehidrolizado en HCl 10^{-3} M para posteriormente añadir el agente director estructural, que previamente se ha disuelto en agua marina artificial, y por último se incorpora la escama de quitosán. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se centrifuga a 2000r.p.m durante 30min, obteniéndose un sólido blanco que se lava con agua y se deja secar en estufa a 70°C. Finalmente el sólido se calcina a temperaturas comprendidas entre 400-550°C y posteriormente, se molutura, se pesa para calcular el rendimiento de la reacción y se guarda para su posterior caracterización.

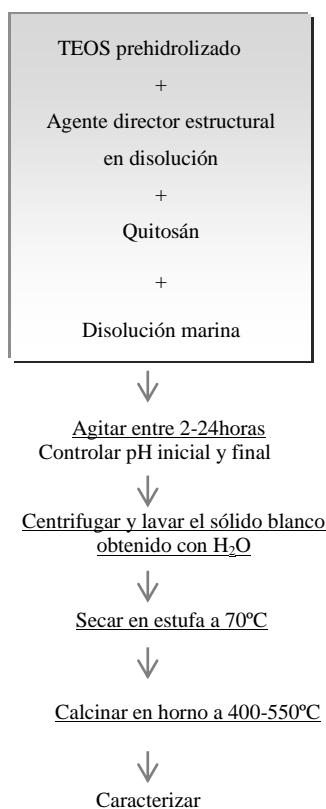


Figura 2.24. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención de biosílices porosas.

Las relaciones molares Si:SDA empleadas son similares a las descritas en la bibliografía para las sílices mesoporosas MCM-41 (Si : 0.25 CTABr) y SBA-15 (Si: 0.01 P123)^{104,105}.

2.3.3. Caracterización de las muestras (Equipos y técnicas de caracterización empleados)

Todas las muestras han sido caracterizadas por Microscopia Electrónica tanto de Barrido como de Transmisión.

- Para verificar la naturaleza nanoparticulada de los diferentes materiales, se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE AUTRATA, sistema de captación de imágenes EMIP 3.0 y sistema de microanálisis RONTEC y las condiciones de trabajo empleadas fueron: una distancia de trabajo de 6mm y un voltaje de aceleración de 20KeV.

- Para realizar Microanálisis y verificar al mismo tiempo la homogeneidad química del material se ha utilizado un detector EDX "EDAX" (de energía dispersiva de rayos X) acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30ESEM realizándose más de 50 medidas puntuales (con la menor ventana que permite el equipo) para cada una de las muestras analizadas. Las condiciones de trabajo empleadas para realizar los microanálisis fueron 20keV de voltaje de aceleración y 15mm de distancia de trabajo.

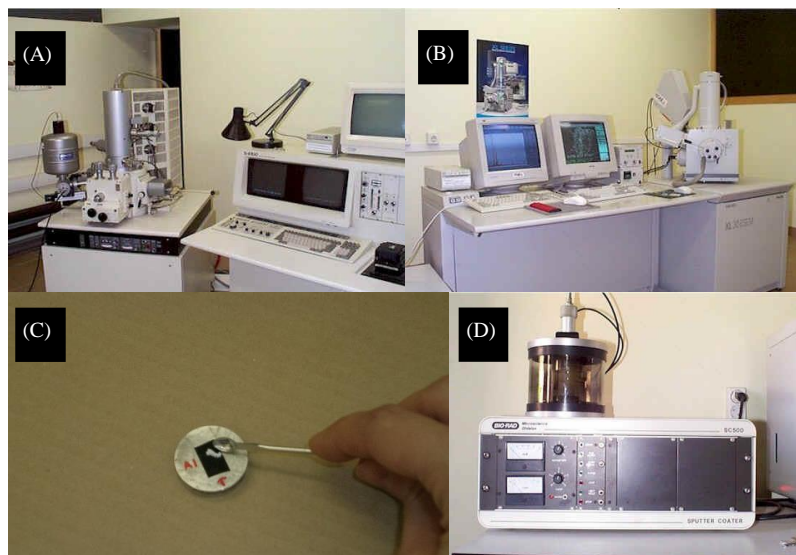


Figura 2.25. (A) Microscopio Electrónico de Barrido S-4100 (empleado para la observación y realización de microfotografías), (B) Microscopio Electrónico de Barrido PHILIPS modelo XL30 (empleado para la realización de microanálisis), (C) preparación típica de una muestra, mediante cinta de carbono de doble cara y en porta de aluminio debidamente rotulado (D) Recubridor BIORAD modelo SC-500 Sputter Coater (que nos permite hacer el sombreado, principalmente para el empleo del microscopio que se observa en la imagen A).

La preparación de las muestras en ambos casos ha sido la misma, en primer lugar fijación de la muestra sobre tira de carbón de doble cara, donde por un lado se deposita la muestra que se va a analizar y por otro lado, se adhiere al porta-muestras, que normalmente es de aluminio. En segundo lugar se recubre la muestra con un sombreado de Au-Pd de 10-20nm bajo atmósfera de Argón para mejorar la conductividad de las mismas y facilitar de esta manera la observación y la realización de las micrografías. En el caso de cuando sólo realizamos microanálisis no recubriremos las muestras para evitar que las señales del sombreado (Au y Pd) interfieran en el espectro de la muestra.

- Para verificar tanto la naturaleza nanoparticulada como la porosidad de los compuestos sintetizados, se han caracterizado las muestras por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, en concreto en un equipo JEOL JEM-1010 a 100kV con cámara digital MegaView III y Software de adquisición de imágenes "AnalySIS"). En este caso para la preparación de la muestra, se ha de hacer dispersando el sólido en etanol y depositándolo con cuidado sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de resina de polivinilo, denominada Formwar™. Es importante dispersar previamente, para evitar que se aglomeren las partículas y no nos permitan observar la porosidad de las mismas.



Figura 2.26. (A) Microscopio Electrónico de JEOL JEM-1010, (B) Rejillas empleadas como soporte de la muestra a estudiar, (C) preparación típica de una muestra, mediante deposición por goteo de la dispersión de la muestra a analizar sobre la rejilla de cobre.

- Para determinar el orden de largo alcance que presentan las muestras, se ha utilizado la técnica de Difracción de Rayos X, empleando un difractómetro de polvo Seifert 3000TT (ver figura 2.27.a) y radiación $\text{CuK}\alpha$, tomando las muestras en pasos de 0.02° , 25 s por paso, entre valores de 2θ de 0.65 y 10°).

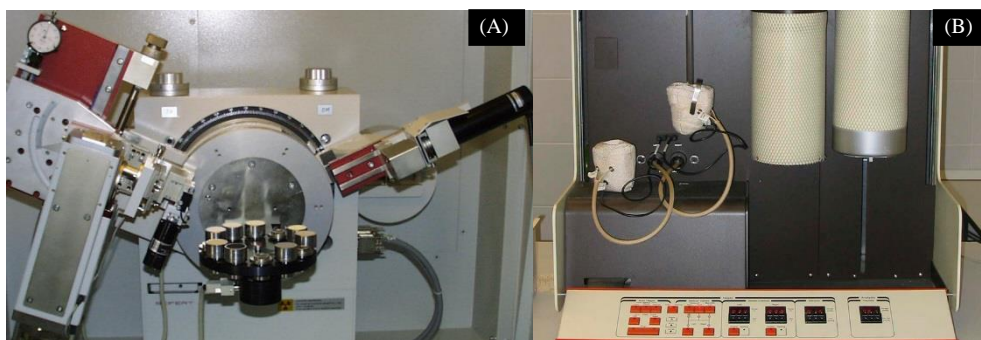


Figura 2.27. (A) Difractómetro de RX de polvo Seifert 3000TT, (B) difractómetro de polvo Seifert 3000TT.

- Para obtener información del sistema de poros bimodal, el método empleado es el estudio de las Isotermas de Adsorción y Desorción de N_2 a 77 K obtenidas con un Analizador ASAP2010 de Micromeritics (ver fig 2.27.b), desgasificando las muestras durante 5 h a $120^\circ C$ y una presión de 10^{-3} Torr. La superficie específica se determina mediante el modelo Brunauer-Emmett-Teller¹⁰⁶ (BET), mientras que el tamaño de poro se estima con el modelo Barrett-Joyner-Halenda¹⁰⁷ (BJH).

- Para estudiar los distintos entornos de Silicio presentes en el sistema, así como del grado de condensación de la red, ha sido necesario utilizar la técnica de Resonancia Magnética Nuclear ^{29}Si MAS con un dispositivo Varian Unity-300 ajustado a 59.59 MHz (ver fig 2.28).



Figura 2.28. RMN Varian Unity-300

- Para la realización de los espectros IR, el equipo empleado es un Espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolete Nexus equipado del accesorio "Smart Orbit" que permite realizar registros de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los análisis se realizaron en modo transmisión para el rango de 500 a 4000 cm^{-1} y 32 pasos (ver fig 2.29).



Figura 2.29. (A) Espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolete Nexus, (B) accesorio FTIR para Reflectancia Total Atenuada (ATR).

Todos los equipos de microscopía electrónica y de RMN empleados se encuentran en el Edificio de Investigación el Servei Central de Suport a la Investigació experimental (S.C.S.I.E). El resto de los equipos se encuentran en el Instituto de Ciencia de los Materiales (I.C.M.U.V). Ambos pertenecen a la Universidad de Valencia.

2.4. RESULTADOS

2.4.1. Resultados del procedimiento en fase homogénea

2.4.1.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE CATALIZADAS POR POLIAMINAS EN MEDIO NEUTRO

Las primeras aproximaciones bioinspiradas se realizan a partir de las siguientes condiciones, que se resumen en la tabla 2.3:

- Tª ambiente, P atmosférica y pH neutro. De acuerdo a síntesis estrictamente biomiméticas. Las disoluciones se estabilizan empleando una disolución tampón en el medio de reacción.

- La fuente de silicio empleada es TEOS, entre 0.01 y 1M. Si bien estas concentraciones son superiores a las que se dan en la Naturaleza, y por tanto no son estrictamente bioinspiradas, son las concentraciones habituales de trabajo empleadas en las síntesis biomiméticas descritas en la bibliografía, y por tanto, seleccionamos en un principio concentraciones en estos rangos con fines comparativos. El objetivo es ir reduciendo esta concentración para conseguir síntesis en condiciones estrictamente biológicas.

- Empleando diferentes poliaminas de cadena larga, para tratar de reproducir el sistema de biosilificación que ocurre en las algas diatomeas y de esta forma “imitar” al silafin, responsable del proceso de biosilificación en diatomeas.

muestra	amina empleada	mmoles TEOS	mmoles Poliamina (monómero)	mmoles N _{poliamina}	N/Si	pH	Tiempo reacción/h	Tamaño partícula/nm
0	blanco	50	-	-	-	6.8	168	-
1	PAM	50	0.88	0.88	0.018	6.8	24	33 ± 3
2	PAH	50	0.54	0.54	0.011	6.9	24	29 ± 1
3	PEI	50	0.39	0.78*	0.016	6.9	24	60 ± 5
4	PAC	50	0.70	0.70	0.014	6.9	24	80 ± 17

* se ha tenido en cuenta los Nitrógenos de los grupos NH_x que son más accesibles

Tabla 2.3. Síntesis de biosilices empleando distintas aminas para [TEOS]= 1M.

Cabe remarcar, que se han empleado concentraciones muy bajas de las diferentes poliaminas. En el caso de las aminas PAM, PAH y PAC, al disponer de un único grupo N por monómero, tenemos en el reactor el mismo número de milimoles de grupos amina. En el caso del PEI, tenemos tres átomos N en cada monómero, pero por su disposición consideramos que solo dos de ellos serían capaces de actuar como centros activos. Así, como se puede ver en la tabla 2.3, donde se muestran diferentes síntesis empleando diferentes reactivos, la concentración de grupos $-NH$ y/o $-NH_2$ es, al menos, dos órdenes de magnitud inferior a la de silicio. Esta gran diferencia en concentración entre átomos de Si y N sugiere que los grupos $-NH$ y/o $-NH_2$ no pueden considerarse como “reactivos” sino más bien como centros catalíticamente activos capaces de procesar (polimerizar) cantidades superiores de monómeros $Si(OH)_4$. Estas condiciones, que también tienen lugar en el caso del silafin natural como agente inductor de la polimerización de biosílice, no corresponden a las condiciones habituales de síntesis de sílices bioinspiradas descritas en la bibliografía. Por lo tanto, tenemos que considerar nuestras condiciones más próximas a las existentes en el medio natural.

Como se observa en la tabla 2.3, la primera síntesis es de referencia (muestra 0), sin poliamina, para constatar que las poliaminas actúan de catalizadores de la reacción, y sin ellas en el medio, tras 1 semana no se observan cambios en la disolución ni presencia de precipitado.

Las muestras se caracterizan por microscopía electrónica de barrido (SEM), para obtener información de la morfología y tamaño de partícula de las biosílices. Se han observado en todos los casos agregados de nanopartículas o nanopartículas aisladas de tamaños menores de 100nm y de morfología aproximadamente esférica.

La estimación del tamaño de partícula se ha realizado midiendo 10 nanopartículas de, al menos, 3 micrografías representativas de cada muestra. Para estimar el tamaño se han utilizado las herramientas del programa Photoshop para poder medir tanto las nanopartículas como la escala, y de esta forma estimar el diámetro de cada partícula. En la tabla 2.3, se muestran los tamaños de partícula medios y la desviación estándar para todas las muestras y en las figuras 2.30 a 2.33 se observan microfotografías representativas de cada una de ellas.

En todas las síntesis en las que hay poliaminas en el medio de reacción, y a pH neutro, se observa precipitación de la sílice en tiempos relativamente cortos, inferiores a 24h (comparado con el blanco que tras 1 semana no presenta cambios). En presencia de poliaminas, en la disolución transparente inicial se observa turbidez blanquecina a los pocos minutos de reacción. La caracterización por microscopía electrónica del producto blanco obtenido tras 24h, confirma la formación de nanopartículas con distribuciones de tamaños en el rango de 30-80nm.

Las dos síntesis realizadas con las poliaminas PAM y PAH (muestras 1 y 2) conducen a biosílices bastante homogéneas en forma (esféricas) y en tamaño (aproximadamente de 30nm en ambos casos). En la experiencia en la que se ha

empleado PEI (muestra 3), se observa un tamaño medio superior, de aproximadamente 60nm. Y para el último caso (muestra 4) empleando PAC, se observan partículas muy heterogéneas en tamaño y muy agregadas, con un diámetro medio de partícula de aproximadamente 80nm.

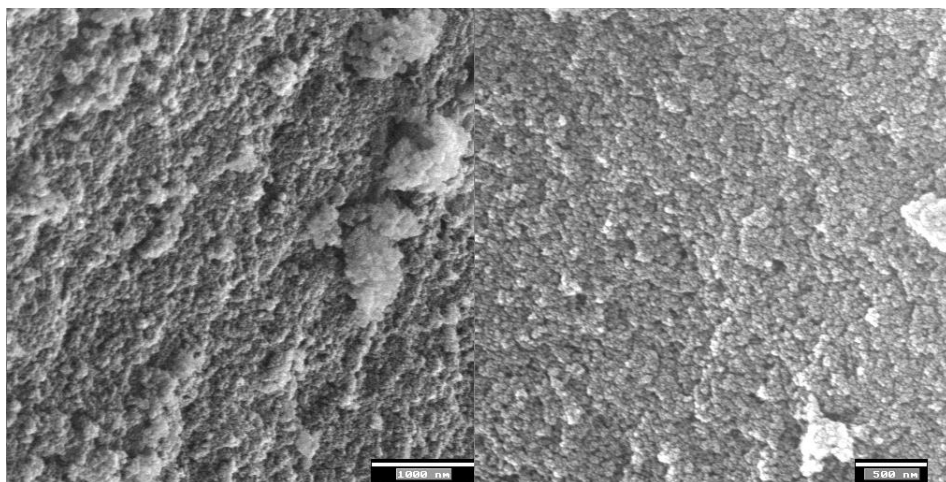


Figura 2.30. Microimagen de la muestra 1. Poliamida empleada: PAM (escala imagen izquierda: 1000 nm y escala imagen derecha: 500nm).

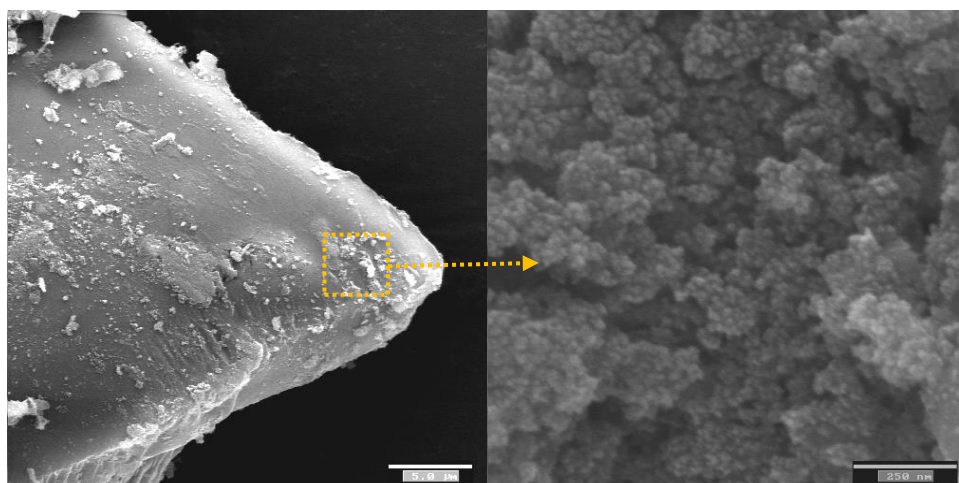


Figura 2.31. Microimagen de la muestra 2. Poliamida empleada: PAH (escala imagen izquierda: 5000 nm y escala imagen derecha: 250nm).

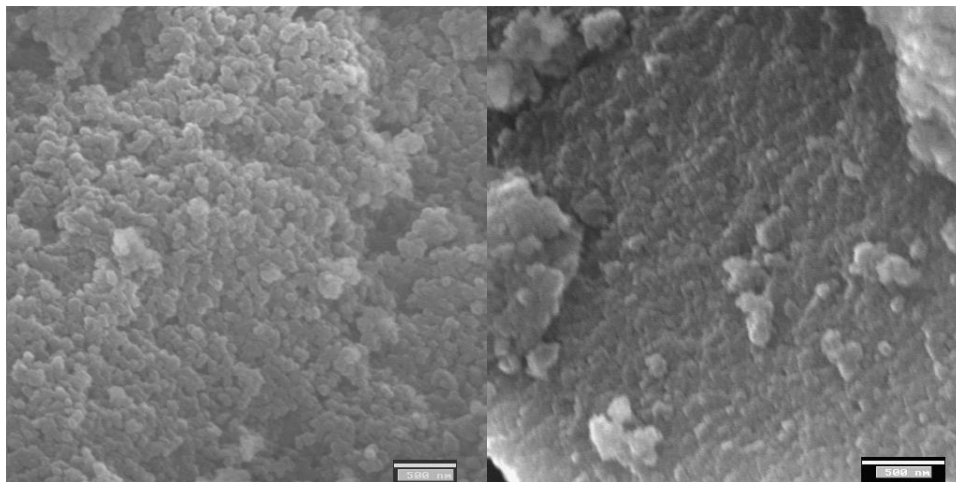


Figura 2.32. Microimágenes de las muestras 3 (izquierda) y 4 (derecha). Empleando respectivamente PEI y PAC como poliamidas. Escala imágenes: 500nm.

Teniendo en cuenta que las concentraciones de amina, así como la relación N/Si, son bajas y prácticamente idénticas en todos los casos, las diferencias observadas en tamaño de partícula deben estar relacionadas con la naturaleza (peso molecular, basicidad, distribución de centros $-\text{NH}_x$) de las poliaminas. La similitud en tamaños observada entre las muestras 1 y 2 no es sorprendente, pues aunque se trata de reactivos diferentes, el derivado aminado es el mismo, tanto en estructura (grupos $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ conectados a una cadena principal hidrocarbonada) como en peso molecular. La muestra 4 preparada con PAC, aunque presenta un solo N por monómero (y espaciados a distancias similares que en PAH y PAM), tiene una fórmula distinta donde los átomos de N se encuentran en grupos terminales de tipo $-\text{CO}-\text{NH}_2$. La basicidad de las aminas PAM (y PAH) es superior ($\text{pK}_a= 9.7$) a la de PAC ($\text{pK}_a= 5.15$). Quizás, esta menor basicidad en el caso de PAC se traduzca en una menor capacidad de sus grupos $-\text{NH}_2$ para favorecer la polimerización de los monómeros $\text{Si}(\text{OH})_4$. Esta menor actividad catalítica, unida a la alta dilución de la amina dificulta (y ralentiza) la polimerización homogénea de los monómeros de silicio, lo que supondría una precipitación lenta con el consiguiente crecimiento de partícula y una cierta heterogeneidad en tamaños. De hecho, como se ha comentado, las imágenes de SEM muestran que la muestra 4 está constituida por partículas de mayor tamaño promedio y heterogeneidad ($80\pm 17\text{nm}$). Por último, en el caso de emplear PEI (muestra 3), proponemos que es la presencia de más átomos de N en el monómero, y sobre todo la proximidad entre ellos, lo que favorece la condensación de monómeros $\text{Si}(\text{OH})_4$ de forma más eficaz nucleando de esta forma partículas de SiO_2 de tamaño superior ($60\pm 5\text{nm}$) a las observadas en las muestras 1 y 2 (en los tres casos, muestras 1 a 3, existen grupos terminales NH_2 similares y también son más parecidas sus basicidades: $\text{pK}_a(\text{PEI})= 7.43$).

Con el fin de estudiar la influencia del número de nitrógenos por monómero, y sobre todo su proximidad en el crecimiento de las nanopartículas de sílice, se han realizado síntesis adicionales empleando concentraciones de amina similares (muy bajas) pero sustituyendo las poliaminas por reactivos moleculares como la trietanolamina. En este caso, se trata de una amina de basicidad similar al PEI ($pK_a = 6.24$), en la que se pierde (en comparación con las poliaminas) el posible efecto cooperativo entre grupos amino próximos activos en el proceso de condensación de la sílice. A diferencia del blanco, se observa tras 24h de reacción una ligera turbidez que nos indica la presencia de nanopartículas en estado coloidal, que se mantiene estable durante 30 días. A diferencia de las experiencias con poliaminas, no se observa durante este tiempo (prolongado) la formación de un precipitado que sedimente por gravedad. Para verificar la presencia de nanopartículas de sílice y su evolución con el tiempo, tomamos alícuotas de la suspensión coloidal, separamos el sólido por centrifugación, y lo analizamos mediante TEM (ver figura 2.33). Se confirma la presencia de nanopartículas primarias de tamaños muy pequeños, aproximadamente de 10nm, a las pocas horas de reacción (3 h), las cuales crecen hasta alcanzar tamaños en el rango de 15-25nm tras 6 días de procesado en condiciones biomiméticas. El grado de agregación que se observa es muy inferior al que presentan las muestras 1 a 4, preparadas con poliaminas. De hecho, en la figura 2.33 se aprecia la formación de nanopartículas esféricas débilmente conectadas. Tanto el menor tamaño de las nanopartículas como su menor agregación respecto a lo observado en las poliaminas sugiere que la distribución de centros aminados puede tener una influencia significativa en los procesos de nucleación y crecimiento bajo condiciones biomiméticas. Conviene no olvidar que biomoléculas como el silafin debe ser considerado como un polímero aminado, aunque a diferencia de los estudios realizados en este apartado (en fase homogénea), el silafin es capaz de inducir la formación de sílice en fase heterogénea.

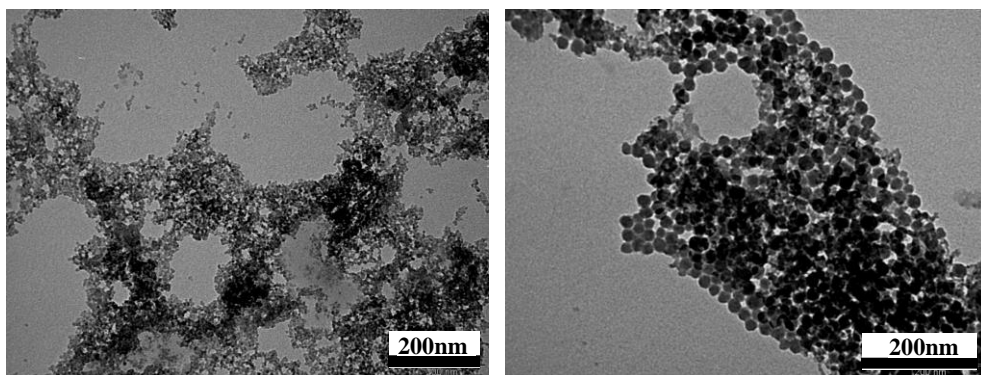


Figura 2.33. Microimágenes de TEM de las muestras con trietanolamina de nanopartículas primarias tras pocas horas de reacción de 7.1 ± 0.6 nm (izquierda) e imágenes de TEM de nanopartículas más definidas y de mayor tamaño, 23 ± 1 nm (derecha).

2.4.1.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS CATALIZADAS POR POLIAMINAS EN MEDIO NEUTRO

En ocasiones, las sílices requieren de grupos funcionales que las doten de una actividad o característica específica para aplicaciones concretas. Del mismo modo, las biosílices pueden modificarse por estrategia tipo one-pot o mediante post-tratamientos que suponen la modificación (en masa o en superficie) con heteroelementos o grupos orgánicos. Por ejemplo, algunas de estas biosílices nanoparticuladas se han empleado como nanocargas de refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica (ver capítulo 4).

Uno de los grupos orgánicos funcionales más utilizado es el APTES. Esto se debe a que, o bien él mismo le aporta alguna actividad a la sílice (por ejemplo como trampas de CO₂), o bien constituye la base para posteriores funcionalizaciones combinando diversas reacciones orgánicas. Formalmente podemos considerar al APTES como un derivado del TEOS en el que un grupo terminal -O-CH₂-CH₃ ha sido sustituido por la entidad -CH₂-CH₂-CH₂-NH₂. Esta modificación supone un cambio importante en la reactividad, así, mientras que el TEOS es capaz de hidrolizar sus cuatro grupos alcóxido y polimerizar a través de 4 posiciones por Si, el APTES presenta solo 3 posiciones por las que formar la red de sílice. Adicionalmente, el brazo propil-amina que permanece conectado al Si puede generar ciertos problemas estéricos. A continuación se muestra una serie de experiencias realizadas en las mismas condiciones que las experiencias anteriores pero introduciendo APTES en un 5% respecto al TEOS (ver tabla 2.4).

muestra	amina empleada	mmoles TEOS + APTES	mmoles Poliamina (monómero)	mmoles N _{poliamina}	TEOS /APTES	pH	Tiempo reac./ h	Tamaño part./ nm
5	PAM	50	0.88	0.88	20	8.3	24	24 ± 4
6	PAH	50	0.54	0.54	20	8.4	24	20 ± 3
7	PEI	50	0.39	0.78*	20	8.5	24	22 ± 4
8	PAC	50	0.70	0.70	20	8.4	24	17 ± 2

* se ha tenido en cuenta los Nitrógenos de los grupos NH₂ que son más accesibles

Tabla 2.4. Síntesis de biosílices empleando distintas aminas para [TEOS]= 1M

Al añadir el grupo orgánico (cadena propil-amina) el pH del medio aumenta aproximadamente en 1.5 unidades respecto los ensayos realizados en ausencia de APTES (muestras 1 a 4). Este aumento en el pH puede explicar los menores tamaños medios de partícula obtenidos respecto a las síntesis 1-4.

Mientras que en las síntesis de nanopartículas no funcionalizadas, el pH del medio de reacción era aproximadamente 7, en el caso de las nanopartículas

funcionalizadas el pH del medio es aproximadamente 8.4. Esto afecta en los siguientes puntos a las reacciones de formación de la sílice:

- La hidrólisis del TEOS a pH neutro es extremadamente lenta (ver Figura 2.34a).
- La velocidad de hidrólisis es significativamente más rápida a pH=8.4 (ver Figura 2.34a)
- La velocidad en el proceso de condensación también aumenta con el valor de pH (ver Figura 2.34b).
- Los procesos de redisolución están muy limitados tanto a pH=7 como a pH=8.4 (ver Figura 2.34c).

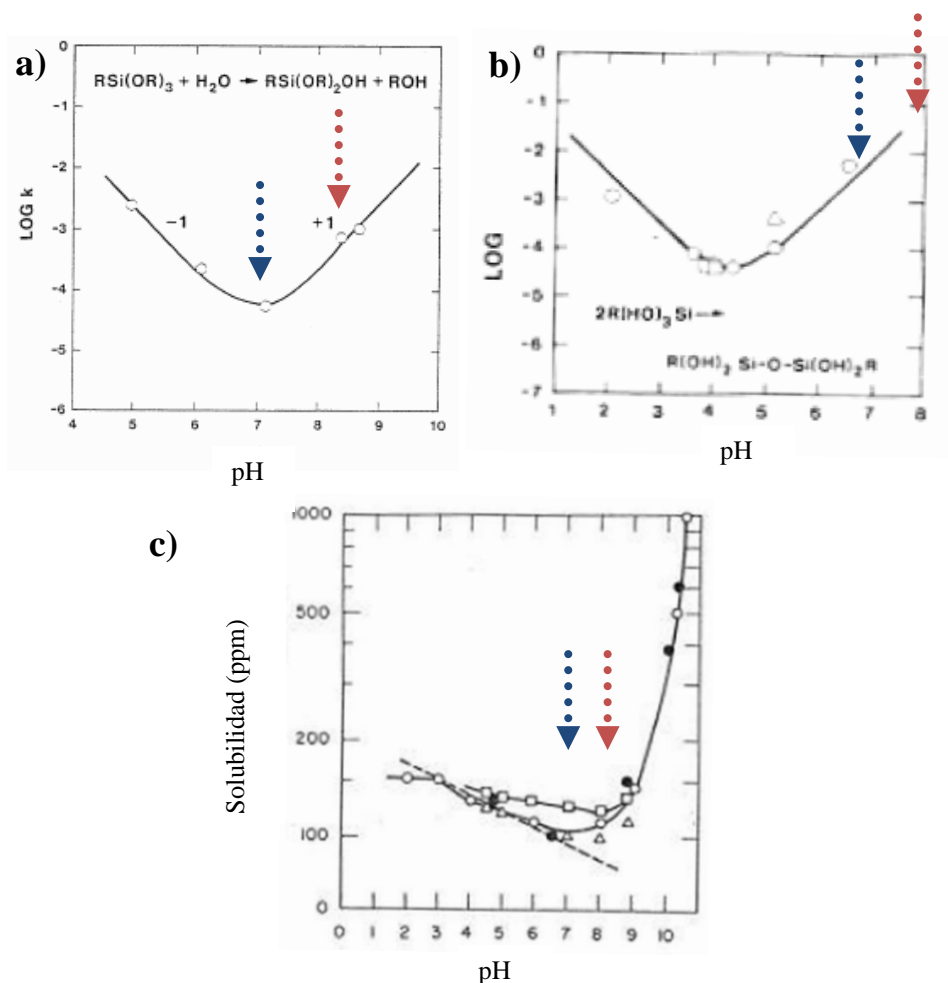


Figura 2.34. Influencia del pH sobre la reacción de hidrólisis (a), condensación (b) y redisolución (c)¹⁰⁸.

Por lo tanto, el aumento en 1.5 unidades de pH incrementará las velocidades tanto de hidrólisis y condensación, lo que se traducirá en una nucleación y formación de nanopartículas más eficaz (consumiendo buena parte de los reactivos silíceos). Una vez formadas, la baja redisolución en las condiciones de trabajo impedirá que tenga lugar un crecimiento de Oswald significativo. Como resultado, cabe pues esperar la formación de nanopartículas de menor tamaño que las preparadas sólo con TEOS. Además, el hecho de poseer los grupos APTES de sólo 3 direcciones de crecimiento estableciendo puentes oxo, limitará las posibilidades de crecimiento de partícula.

Por otro lado, la presencia de las cadenas orgánicas, que deben necesariamente incorporarse en la superficie de las nanopartículas, supone la generación de impedimentos de tipo estérico que pueden evitar la agregación entre partículas.

Las muestras obtenidas (muestras 5 a 8) se caracterizan mediante microscopía electrónica de barrido y mediante RMN. A continuación se muestran unas imágenes representativas de la muestra 5, adquiridas con el microscopio de barrido de emisión de campo:

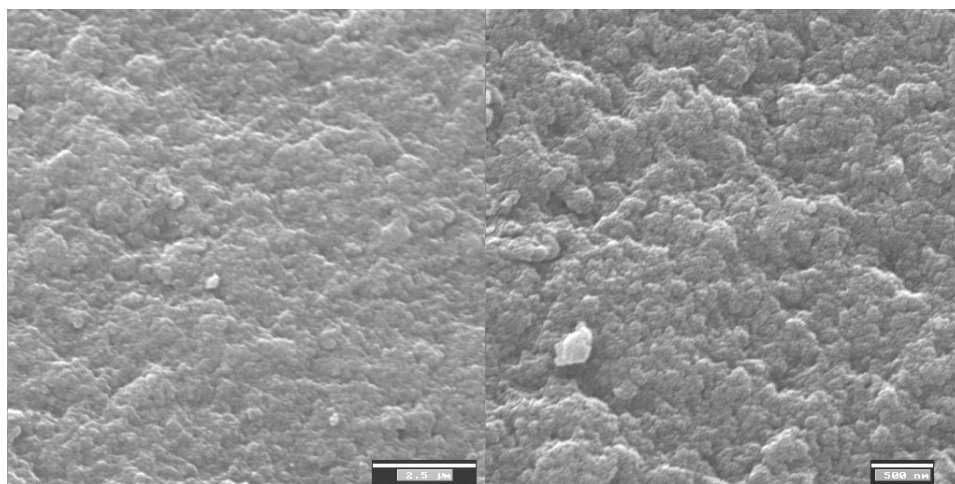


Figura 2.35. Microimagen de la muestra 5.

Todas las muestras son similares tanto en morfología como en tamaño de partícula. Como se puede observar en las imágenes, se obtienen nanopartículas con distribuciones de tamaño muy estrechas y en torno a los 20nm de diámetro. Para todas las muestras, la distribución de tamaños es homogénea y la morfología de las nanopartículas es completamente esférica. Pensamos que la insensibilidad del tamaño de partícula respecto al tipo de poliamina empleada está relacionada con el incremento de 1.5 unidades de pH. Bajo estas nuevas condiciones de pH parece que las diferencias en proximidad de centros N así como en basicidades de las

poliaminas no son parámetros diferenciadores ya que no pueden competir con el aumento en la concentración de grupos OH⁻ (que favorecerá tanto la hidrólisis como la condensación del TEOS).

El espectro de RMN de ²⁹Si MAS, nos permite verificar la incorporación del grupo orgánico en las nanopartículas de sílice:

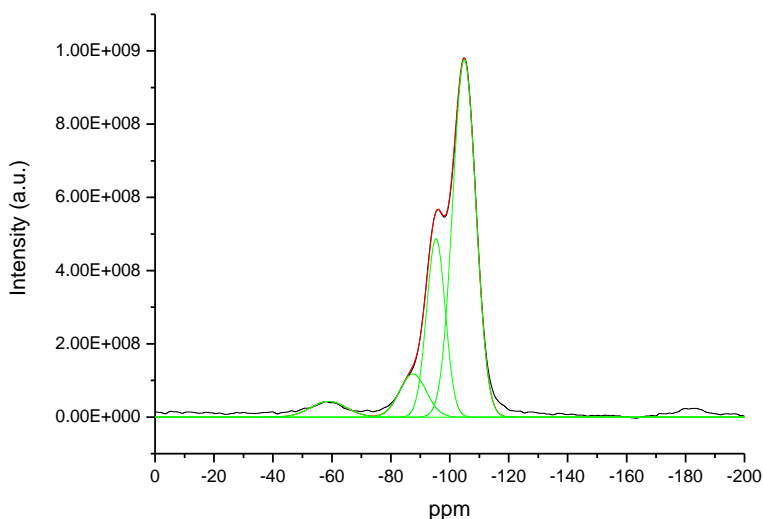


Figura 2.39. Espectro de RMN de la muestra 5 (idéntico para las muestras 6, 7 y 8).

A continuación se muestran los desplazamientos químicos obtenidos y los porcentajes de los distintos entornos de silicio obtenidos mediante deconvolución de los espectros:

T ³ ≡RSiO ₃	δ= -58.9 ppm	4.2%
Q ⁴ ≡SiO ₄	δ= -104.9 ppm	62.2%
Q ³ ≡SiO ₃ (OH)	δ= -95.3 ppm	25.0%
Q ² ≡SiO ₂ (OH) ₂	δ= -87.5 ppm	8.6%

El análisis por RMN en estado sólido muestra una señal a -58.9 ppm, que permite verificar la incorporación de grupos orgánicos. Esta señal es característica de entornos de tipo T: es decir centros de Si con un enlace Si-C (se trata del enlace entre el Si y el brazo amino-propil). La mayor parte de sitios de Si son de tipo Q y son los que deben formar el core de las nanopartículas. La deconvolución del espectro además nos permite estimar el % de incorporación de los grupos

orgánicos, 4.2%, que deben ubicarse de forma preferente en la superficie de las nanopartículas. Este % de grupo orgánico, a priori, puede parecer bajo, pero es significativamente alto si tenemos en cuenta su localización exclusivamente en la superficie de las partículas. Se ha realizado una estimación de la densidad de grupos amino en la superficie de las biosílices a partir del contenido en grupo orgánico y el tamaño de partícula (TEM) (ver tabla 2.5). Para ello, se ha considerado que la nanopartícula de biosílice es una esfera tipo Stöber perfecta de 10nm de radio y de densidad = $1.98 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$.¹⁰⁹

SiO ₂ por mg de muestra (g)	Nº partícula por mg de muestra	Cantidad de grupos amino por mg de muestra (mol)	Nº grupos amino por partícula	Densidad superficial de grupos amino (moléculas/nm ²)
$9.5 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{14}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	1182.61	0.94

Tabla 2.5. Densidad de grupos amino en la superficies de las nanopartículas de las biosílices funcionalizadas con APTES 5% (muestras 5, 6, 7 y 8).

Lejos de las representaciones esquemáticas habituales en que una nanopartícula parece solo modificada con algunos grupos orgánicos, la realidad es bien distinta. Un grado de funcionalización de solo un 4% supone que para partículas de 10nm de radio se han incorporado más de un millar de grupos orgánicos en su superficie. Esto supone una densidad superficial de 0.94 grupos/nm². Este valor es compatible con el número de grupos silanol presentes en sílices no calcinadas (entre 4 y 6 silanoles/nm²). Si tenemos en cuenta que cada centro de APTES requiere formalmente de tres grupos silanol para conectarse a la red de sílice, esto supone 2.82 grupos OH/nm², es decir aproximadamente un 50% de los silanoles disponibles. Si además, tenemos en cuenta la posible existencia de impedimentos estéricos entre grupos orgánicos vecinos, parece evidente que el grado de funcionalización alcanzado en las muestras 5 a 8 está muy cerca del máximo posible para nanopartículas de 20nm de diámetro.

En todas las experiencias realizadas en fase homogénea se ha partido de una concentración de TEOS 1M, que si bien, como hemos comentado anteriormente, no sería estrictamente “bio”, sí es similar a las empleadas en otras síntesis biomiméticas descritas en la bibliografía. Es por ello que se reduce su concentración en experiencias posteriores, como se verá en el siguiente apartado, en el que adicionalmente la amina se encuentra en fase heterogénea, para aproximarse de una manera más fiel a las condiciones reales en la naturaleza. Se realizarán experiencias en las mismas condiciones anteriores, y también partiendo de TEOS pre-hidrolizado como precursor de silicio, pero empleando concentraciones de 10mM, que es del mismo orden que la concentración de Silicio que existe en la SDV de las algas diatomeas. Hay que tener en cuenta que la concentración de Si en el agua marina es aproximadamente 1000 veces menor, pero no nos es posible monitorizar este tipo de condiciones.

2.4.2. Resultado del procedimiento en fase heterogénea

Para completar el estudio de estrategias biomiméticas para la síntesis de nanopartículas silíceas, se abordan métodos y condiciones experimentales que tratan de reproducir con mayor fidelidad los procesos que ocurren en la naturaleza, tanto para la síntesis de biosílices nanoparticuladas macizas como porosas, y en fase heterogénea.

2.4.2.1. SÍNTESIS DE BIOSÍLICES NANOPARTICULADAS EN FASE HETEROGÉNEA

Con el objeto de mimetizar de una manera más fiel el proceso de biosilificación que ocurre en las diatomeas, se ha diseñado un método experimental bioinspirado en el compartimento en el que se inician los procesos de hidrólisis y condensación de la sílice, conocido como SDV (“silica deposition vesicle”) que es donde se encuentra el silafin.

Se trabaja en condiciones estrictamente biomiméticas, es decir, pH neutro, temperatura ambiente y concentraciones de silicio tan bajas como las que se dan en el agua de mar o en el interior de las frústulas de las diatomeas.

Para promover los fenómenos de hidrólisis, condensación y agregación de la sílice se trabaja en fase heterogénea con un aditivo sólido en forma de escamas como es el quitosán, un biopolímero comercial y de bajo coste, que se obtiene a partir de la quitina, que es un elemento estructural del exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc), así como de algunos insectos.

Como se ha indicado en el procedimiento experimental, se ha diseñado un sistema dinámico, donde se confinan las escamas de quitosán dentro de una navecilla de vidrio. Así, aseguramos que las escamas se mantienen confinadas en una posición concreta del sistema, al igual que ocurre con el silafin en el SDV, para poder estudiar el efecto de la misma en el proceso de biosilificación. Con ayuda de una bomba peristáltica y un baño termostático se hace circular por todo el sistema disoluciones diluidas de TEOS prehidrolizado a una temperatura constante de 25°C y una velocidad de flujo de 0.05mL/s. Las experiencias se realizan empleando concentraciones de TEOS entre 0.001-0.1M, valores intracelulares propios de las diatomeas tanto antes como después del proceso de deposición de la sílice, y prehidrolizando el alcóxido durante 30 minutos en una disolución tamponada a pH neutro o empleando una disolución de agua marina artificial¹⁰³ a pH=7.8.

Se realizan experimentos en estático y en ausencia de quitosán con fines comparativos.

También se emplean agentes directores estructurales, CTAB y pluronic 123, para obtener nanopartículas mesoporosas de sílice bioinspiradas, como se verá en el siguiente apartado 2.4.2.2. *Síntesis de biosilices nanoparticuladas en fase heterogénea.*

Los principales parámetros de las síntesis tanto de nanopartículas macizas como mesoporosas, se muestran en la tabla 2.6.

muestra	[Si]/ M	Quitosán ^a / relación N/Si	CTABr o P123	método ^b	Medio de reacción	pH	Tiempo reacción/ h	Tamaño partícula (nm)
9	0.1				Na-fosfato 1M	6.7	168	
10	0.001	9·10 ⁻⁶		D	Na-fosfato 1M	6.7	120	110-140
11	0.001	5·10 ⁻⁶		D	Agua marina 0.5M	7.8	120	60-80
12	0.1	4·10 ⁻⁸		E	Na-fosfato 1M	6.7	120	30-40
13	0.1	4·10 ⁻⁸		E	Agua marina 0.5M	7.8	120	20-30
14	0.001	9·10 ⁻⁶	0.26CTABr:Si	D	Na-fosfato 1M	6.7	96	130-170
15	0.1	4·10 ⁻⁸	0.26CTABr:Si	E	Na-fosfato 1M	6.7	24	130-150
16	0.1	4·10 ⁻⁸	0.26CTABr:Si	E	Agua marina 0.5M	7.8	24	120-140
17	0.1	4·10 ⁻⁸	0.01P123:Si	E	Agua marina 0.5M	7.8	48	100-180

^aCálculo estimado de la proporción de grupos amino superficiales en quitosán. ^bD=dinámico; E=estático

Tabla 2.6. Síntesis de biosilices macizas y mesoporosas en fase heterogénea.

Cuando se comparan estas síntesis con otras estrategias biomiméticas descritas en la bibliografía, lo más significativo es que la cantidad de aditivo (quitosán) es mucho menor. Por otra parte también hay que considerar que la proporción de grupos amino activos, que pueden reaccionar con las especies de silicio, es extremadamente baja, dado que éstos se encontraran localizados solo en la superficie de la escama de quitosán. Se podría hablar así de un pH local o pH superficial, que podría ser superior en el entorno de estos grupos al típico de la disolución.

Se ha estimado que la relación media entre grupos amino en la superficie frente al volumen de la escama de quitosán es de **3.6·10⁻⁷**. Para ello se han tenido en cuenta las dimensiones de una escama de quitosán (medida a partir de imágenes de microscopía).

Área (nm ²)		Volumen (nm ³)		N _{superficie} *	N _{volumen} **	N _{superficie} /N _{volumen total}
Monómero	Escama	Monómero	Escama			
1.62	1.04·10 ¹⁴	0.13	2.25·10 ¹⁹	6.42 ·10 ¹³	1.77·10 ²⁰	3.62·10 ⁻⁷

*Nº máximo de grupos amino en superficie = monómeros en superficie = Área escama / Área quitosán

**Nº máximo de grupos amino totales = monómeros de quitosán totales = Volumen escama / Volumen quitosán

Tabla 2.7. Cálculos realizados para estimar la relación media de grupos amino activos en la superficie respecto al volumen total.

Para la realización de dichos cálculos en primer lugar se ha optimizado la estructura molecular del quitosán (ver figura 2.40) y después se han realizado los cálculos del número de átomos de nitrógeno en la superficie de la escama respecto del número de nitrógenos en toda la escama de quitosán (aproximando a una geometría cúbica, tanto el monómero de quitosán como la escama) (ver tabla 2.7).

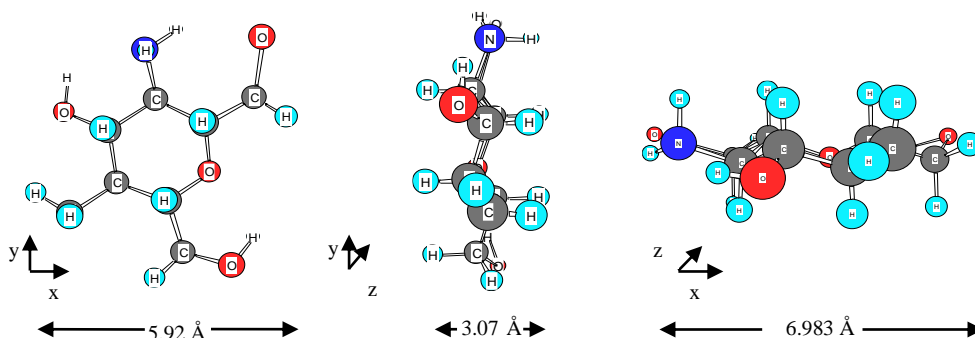


Figura 2.40. Modelización de la molécula de quitosán para hacer una estimación del tamaño de la misma.

Se ha realizado una experiencia de referencia (blanco), entrada 9 en la tabla 2.6, empleando las mismas condiciones que en el resto de las síntesis pero sin introducir la escama de quitosán en el medio, para estudiar la influencia del aditivo. Como cabía esperar, no se ha observado cambio visual alguno respecto a la disolución de partida, que se mantiene transparente durante toda una semana. Se verifica de esta forma, como al pH de trabajo, pH=7, la hidrólisis del TEOS es extremadamente baja, como observábamos en la figura 2.34.a.

Por el contrario en las experiencias realizadas en presencia de las escamas de quitosán, muestras 10 a 13 de la tabla 2.6, se observa en pocas horas turbidez, y como ésta va en aumento hasta la obtención de un precipitado blanco que después

se filtra para caracterizarlo. Esto es debido a la hidrólisis del TEOS seguida de condensación y agregación que conduce a la obtención de nanopartículas de sílice. Tanto en las condiciones dinámicas como en las estáticas, se observa como la turbidez se inicia alrededor de la escama de quitosán y se va extendiendo al resto de la disolución.

Para comprender como tiene lugar la formación de sílice, en todos los casos se estudia por microscopía electrónica de barrido tanto la superficie de la escama, parcialmente cubierta, como el sólido suspendido en disolución. Como se ha comentado anteriormente, la estimación del tamaño de partícula se ha realizado a partir de 30 medidas (10 nanopartículas en una misma imagen y repitiendo las 10 medidas en 2 imágenes adicionales).

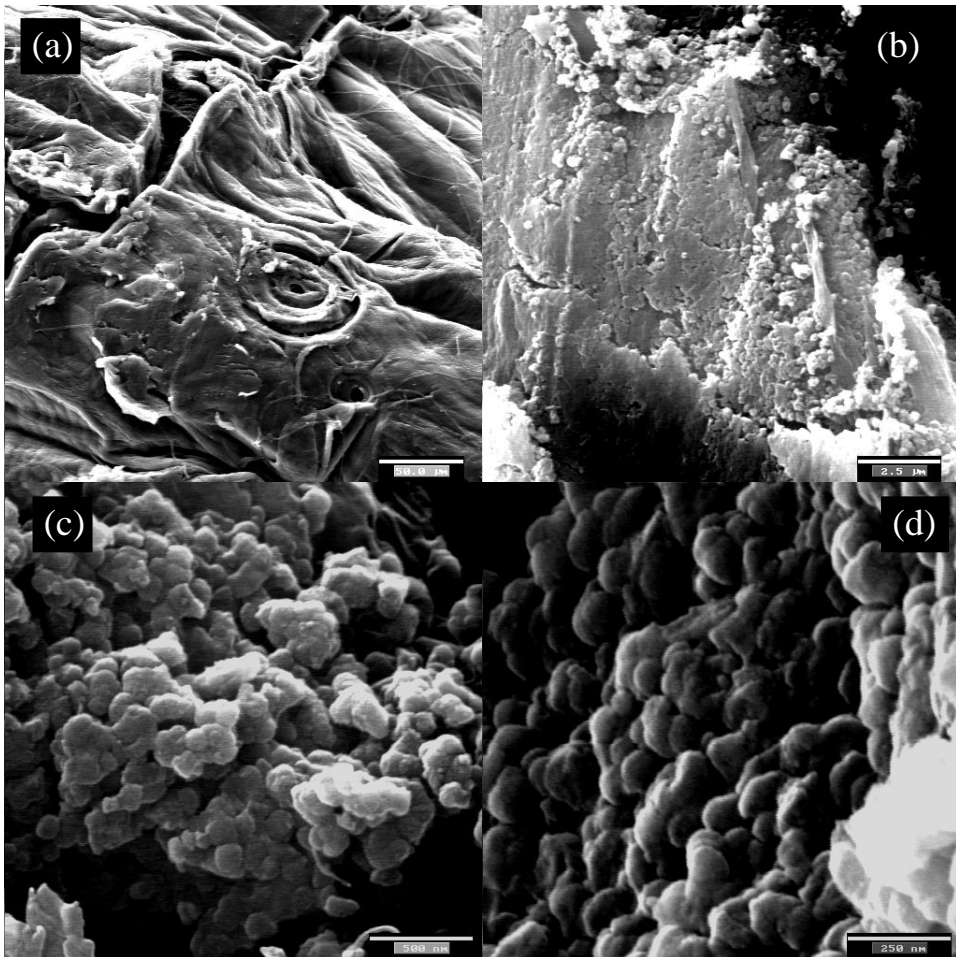


Figura 2.41. (a) y (b) imágenes de la superficie de la escama de quitosán de la muestra 10. (c) y (d) imágenes realizadas a mayores aumentos de la muestra 10.

Todas las biosflices sintetizadas en presencia de quitosán presentan textura granular. En la imagen de la figura 2.41a, adquirida por SEM a pocos aumentos, se puede observar la textura de la escama de quitosán (muestra 10). Se aprecian regiones indistinguibles de las del quitosán puro y otras con cierta textura rugosa o granular. Al observar la escama a más aumentos (ver figura 2.41b) se empieza a distinguir que está parcialmente cubierta de agregados de partículas irregulares. Esto se verifica en las imágenes 2.41c y d, donde se aprecian más en detalle que se trata de nanopartículas con una baja dispersión de tamaños, entre 110 y 140nm, tanto en la superficie de la escama (figura 2.41c) como en el sólido obtenido por filtrado de la suspensión (figura 2.41d).

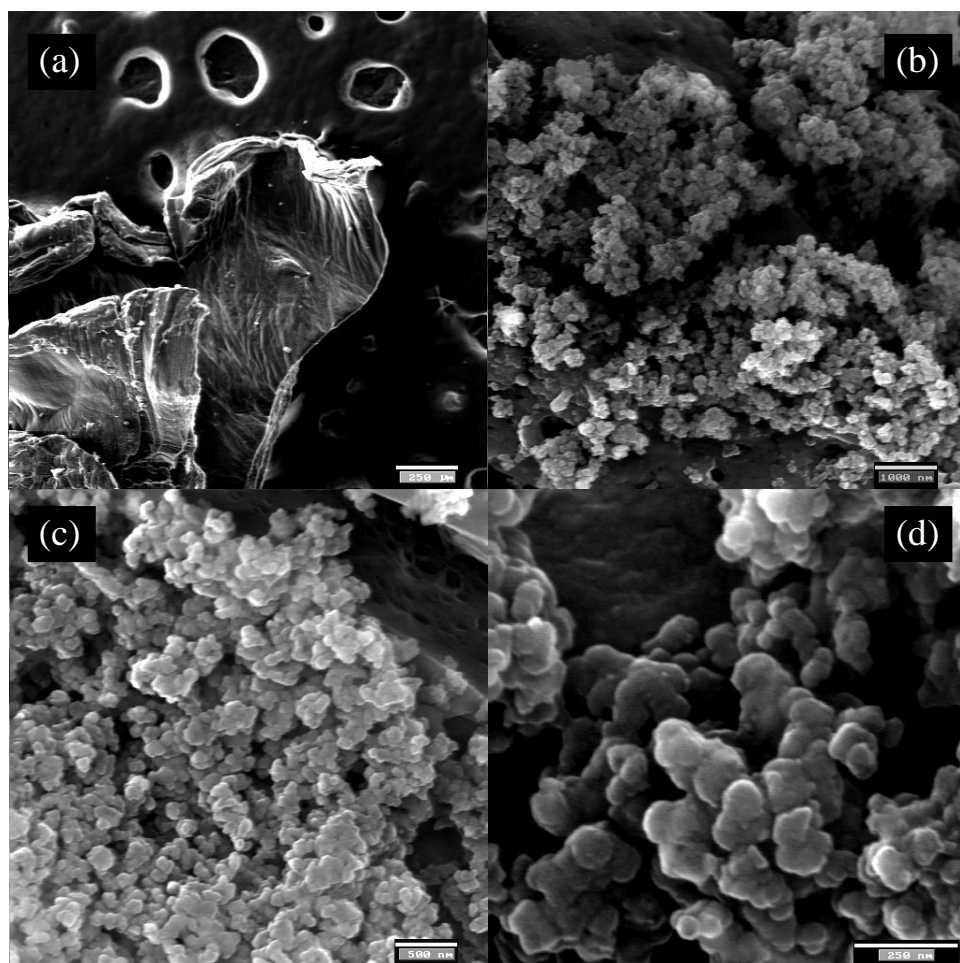


Figura 2.42. (a) y (b) Imágenes de la superficie de la escama de quitosán de la muestra 11. (c) y (d) imágenes realizadas a mayores aumentos de la muestra 11.

Las microimágenes de la muestra 11 (preparada con agua marina como medio de reacción), donde al igual que en la muestra 10 se han empleado concentraciones extremadamente bajas de precursor silíceo (1mM), presentan la misma morfología: biosílices macizas formadas por agregados de nanopartículas irregulares (ver figura 2.42.). En este caso, las nanopartículas presentan distribuciones de tamaño entre 60-80nm.

Como cabía esperar, el aumento en la concentración de silicio (0.1 M) se manifiesta en una mayor proporción de recubrimiento de la escama. En estas condiciones que corresponden a las muestras 12 (figura 2.43 a y b) y 13 (figura 2.43 c y d), se obtienen biosílices en forma de nanopartícula de 30-40nm y 20-30nm, respectivamente.

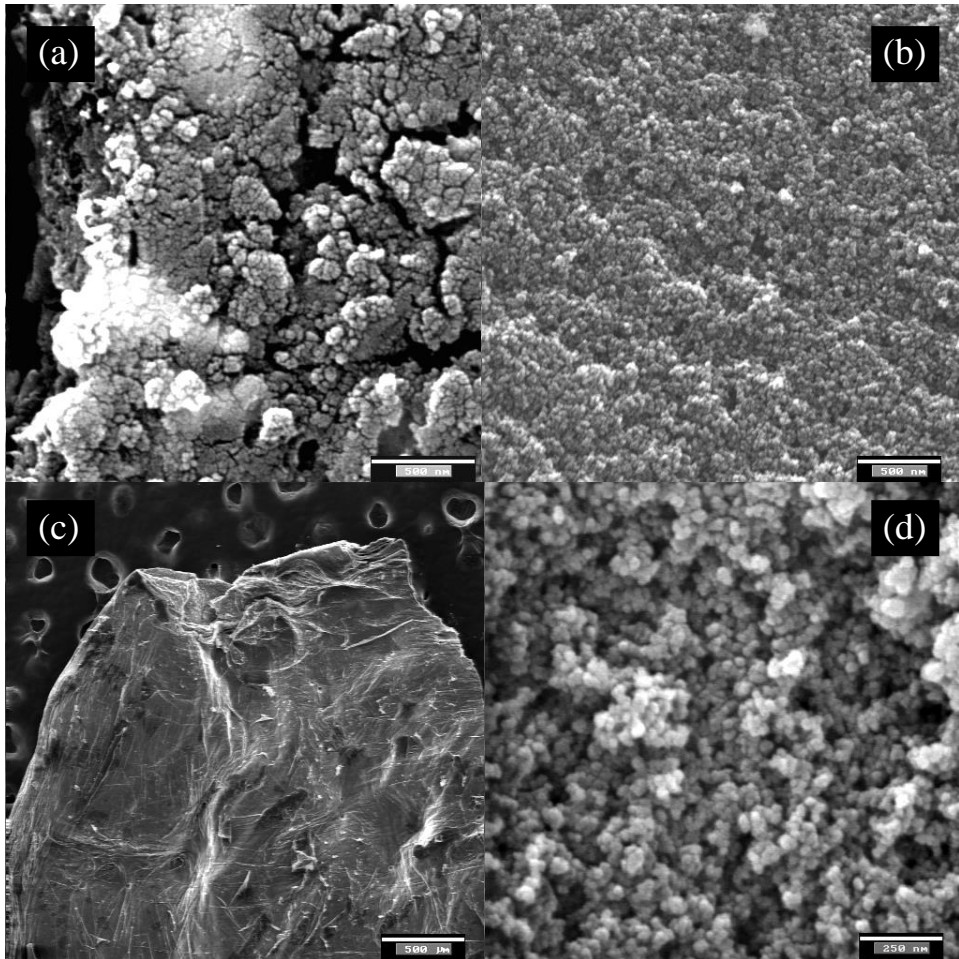


Figura 2.43. (a) y (b) Imágenes de SEM de la muestra 12, y (c) y (d) imágenes de la muestra 13.

La naturaleza nanoparticulada también se puede observar, y más en concreto en este caso en que las partículas son inferiores a 50nm y tienden a agregarse más fácilmente, mediante TEM. En la figura 2.44 se muestran las imágenes de TEM de las muestras 12 (izquierda) y 13 (derecha).

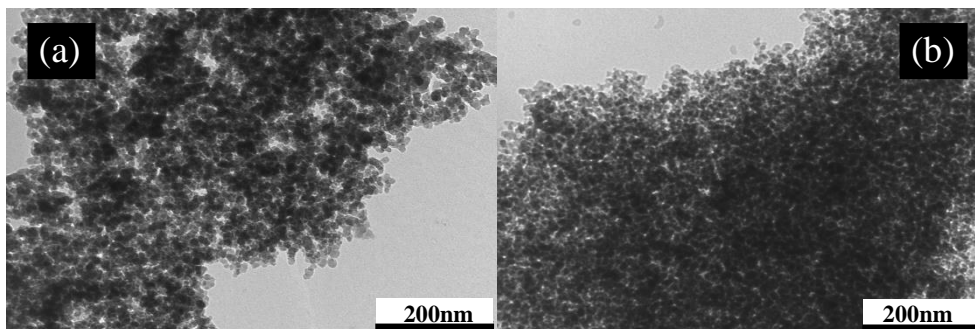


Figura 2.44. Imágenes de TEM de la muestra 12(a) y de la muestra 13(b).

Se observa, por tanto, que los sólidos finales son sílices amorfas formadas por la agregación de nanopartículas con forma pseudoesférica. Como ocurre en las partículas tipo Stöber, la superficie de las sílices no presentan rugosidad alguna (se trata de partículas macizas). Sin embargo la agregación de éstas genera cierta porosidad de tipo textural debida a los espacios (huecos) entre partículas.

La caracterización mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 nos permite obtener información acerca de esta porosidad textural. En la figura 2.45 se muestran los resultados de porosimetría de N_2 para la muestra 13. La curva de adsorción-desorción obtenida es representativa de todas las biosílices macizas nanoparticuladas descritas en este apartado. En ausencia de micelas de surfactante, se observa tan solo adsorción a presiones parciales relativamente altas ($P/P_0 > 0.8$). Esta adsorción corresponde a la condensación capilar producida entre los grandes huecos entre partículas que han sido generados tras la nucleación, crecimiento y agregación de las mismas. En la práctica, la formación de una red continua de nanopartículas agregadas genera un sistema desordenado de cavidades (desde grandes mesoporos a macroporos pequeños) que originan la porosidad textural observada. La naturaleza no ordenada de este sistema de poros es coherente con el mecanismo de formación que implica la colisión y agregación de nanopartículas primarias, en el cual no hay agente director estructural alguno, que es el que sería capaz de dar cierto orden u organización a mayor escala. Así, la muestra 13 presenta un área superficial BET de $53 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen BJH de poro de $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aunque la aplicación del modelo BJH sobre la rama de adsorción permite estimar un poro textural medio de 18.2 nm , la curva de distribución de tamaños de poro (mostrada en el inset de la figura 2.45) muestra

una importante dispersión de valores (entre menos de 10nm y hasta más de 100nm), con un máximo centrado a aproximadamente 86 nm. Esta dispersión y forma de la curva de distribución es típica de porosidad inter-partícula típica de muchos materiales como por ejemplo los xerogeles.

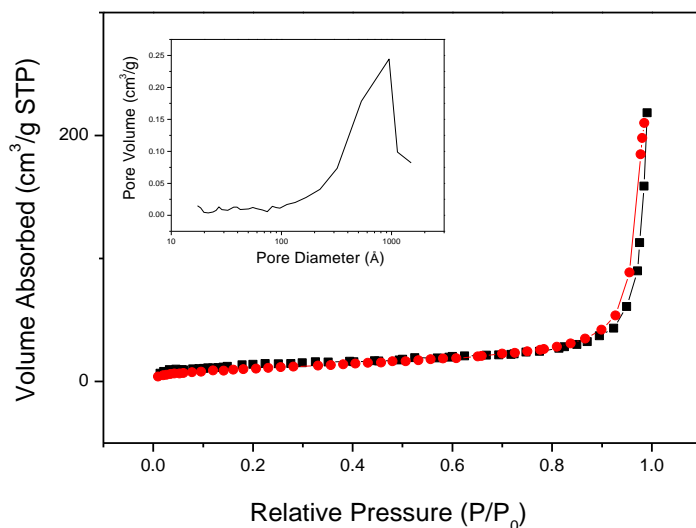


Figura 2.45. Resultados del análisis por porosimetría realizado de la muestra 13.

Se ha observado también una cierta relación entre el tamaño medio de partícula y el medio de reacción. Así, cuando se utiliza el tampón Na-fosfato (para controlar el pH) los tamaños de partícula son ligeramente mayores que los obtenidos al emplear agua marina artificial. Esta tendencia es más evidente en las muestras 10 (con tampón fosfato) y 11 (con agua marina), realizadas en las mismas condiciones y donde se obtienen distribuciones de tamaño de partícula mayores de 100nm para la muestra 10 y menores de 100nm para el caso de la muestra 11. Aunque en menor medida, también se observa en el caso de las muestra 12 y 13, donde también se obtienen partículas ligeramente mayores para la muestra 12 en la que hay tampón Na-fosfato en el medio de reacción. La concentración de fosfato se ha identificado y propuesto previamente¹¹⁰ como un promotor del aumento de tamaño de partícula ya que favorece el tamaño de los agregados de poliamina en disolución. En el caso de las síntesis en fase heterogénea, en presencia de quitosán en forma de escamas sólidas, donde se debería descartar esta hipótesis, sí se ha observado que la fuerza iónica del medio (que proviene bien del tampón de fosfato

o del agua artificial marina) es la responsable de las diferencias observadas, como también se han encontrado referencias bibliográficas que ratifican esta hipótesis para sílices en las cuales se emplean dendrímeros como plantillas¹¹¹. Por lo que para las soluciones de tampón Na-fostato concentrada (1M) empleadas, en las que hay presente una concentración relativamente alta de pequeños cationes Na⁺, éstas pueden neutralizar de forma efectiva la carga negativa de los grupos SiO⁻ terminales, lo cual puede resultar en una importante disminución de las repulsiones electrostáticas entre partículas (o oligómeros), facilitando un mayor crecimiento de las mismas.

2.4.2.2. SÍNTESIS DE BIOSÍLICES NANOPARTICULADAS POROSAS EN FASE HETEROGÉNEA

Otro objetivo de este capítulo es la síntesis de sílices mesoporosas en condiciones biomiméticas. Para ello, se ha seguido el mismo procedimiento que para las síntesis de biosílices nanoparticuladas en fase heterogénea empleando quitosán como aditivo sólido (apartado 2.4.2.1), pero en este caso añadiendo al medio de reacción un agente director estructural, ver muestras 14, 15, 16 y 17 de la tabla 2.6.

Se han utilizado dos tipos de surfactantes distintos:

- Un surfactante catiónico, como es el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio o Bromuro de cetiltrimetilamonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br), comúnmente conocido como CTAB por las silgas en inglés *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*. Ver muestras 14, 15 y 16.
- Un surfactante no iónico, como es el copolímero tribloque conocido por su nombre comercial Pluronic P-123, que es un copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, de fórmula química (ver muestra 17):



En las síntesis asistidas por surfactante, la formación de las nanopartículas de sílice mesoporosas tiene lugar mediante interacciones iónicas, para el caso del CTAB, y por enlaces de van der Waals, para el caso del P123, entre las especies de Si y las micelas de surfactante.

Al igual que ocurría en las síntesis descritas en el apartado anterior, en el experimento realizado en ausencia de quitosán no se observan cambios visuales en la disolución de partida, mientras que en presencia de quitosán se observa, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, como la turbidez se inicia alrededor de la escama de quitosán y se va extendiendo al resto de la disolución. A diferencia de las síntesis anteriores, en presencia de CTAB y/o de P123, la turbidez aparece mucho más rápidamente, aunque esto no debemos atribuirlo a la actividad del

quitosán, sino más bien a propiedades intrínsecas de los procesos de formación de la sílice en presencia de surfactantes. En la tabla 2.6 se puede observar como los tiempos de reacción son significativamente menores para las muestras 14 a 17, en comparación con las muestras 10 a 13. Las interacciones electrostáticas entre los oligómeros de sílice cargados negativamente (bajo las condiciones de trabajo: pH neutro) y las micelas catiónicas de CTA^+ favorecen los procesos de agregación y precipitación, en comparación con las biosílices macizas aisladas en ausencia de surfactantes. En el caso de las micelas de P123, debido a que se ponen en juego interacciones más débiles (tipo Van der Waals) supone, de hecho, la necesidad de utilizar tiempos de reacción más largos (48 h), hasta obtener cantidades similares de sílice, que en el caso de los sólidos precipitados con CTAB (24 h).

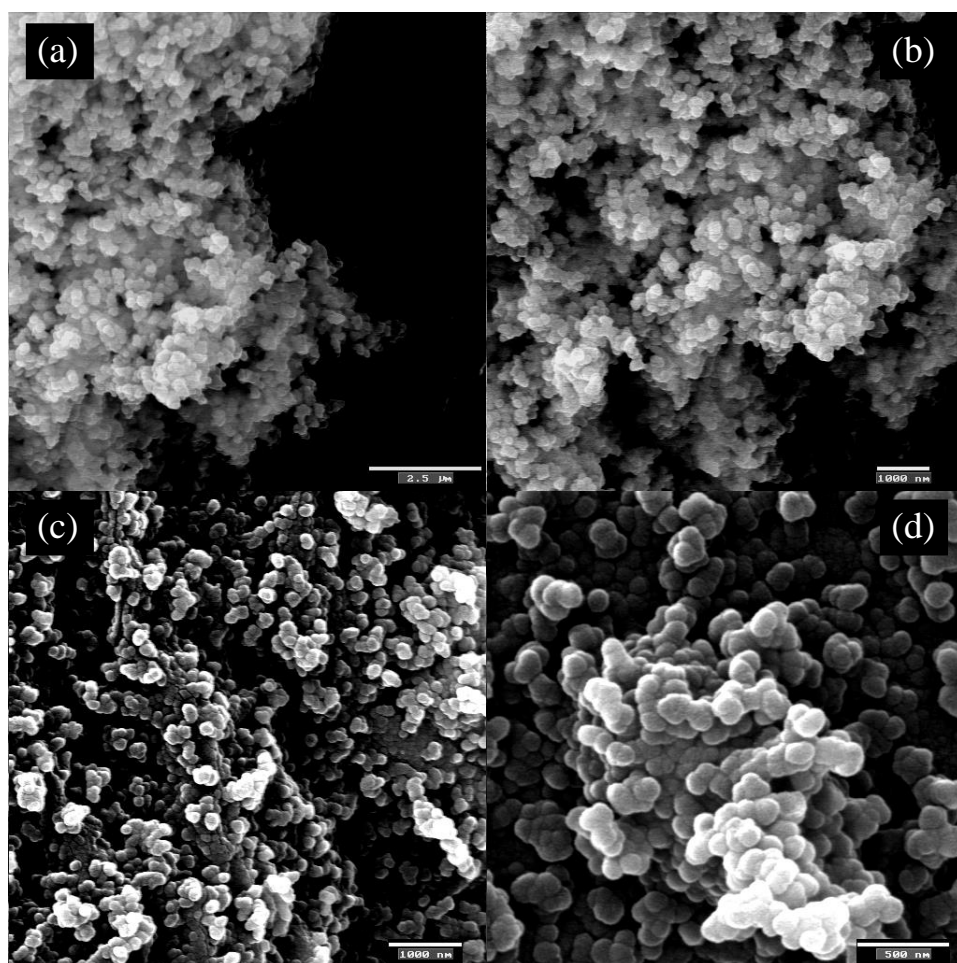


Figura 2.46. Micrografías de SEM de la muestra 14 (a) y (b) y de la muestra 15 (c) y (d).

Al igual que anteriormente, para la caracterización de estas muestras, se realizó el estudio mediante SEM tanto de las escamas de quitosán como de las partículas sólidas dispersas en las disoluciones. Todas las biosílices mesoporosas obtenidas en presencia de quitosán y de agentes directores estructurales (CTAB), presentan una textura en forma de partículas muy regulares, con una elevada homogeneidad en tamaños y bastante dispersas (ver figuras 2.46 y 2.47).

Las experiencias realizadas en presencia de CTAB conducen a materiales con un aspecto muy similar al de las biosílices macizas anteriores (al observarse por SEM). Es decir, de nuevo se aprecian agregados nanoparticulados con cierta porosidad textural inter-partícula como lo demuestran las imágenes de las muestras 14 (figura 2.46 a y b), 15 (figura 2.46 c y d) y 16 (figura 2.47).

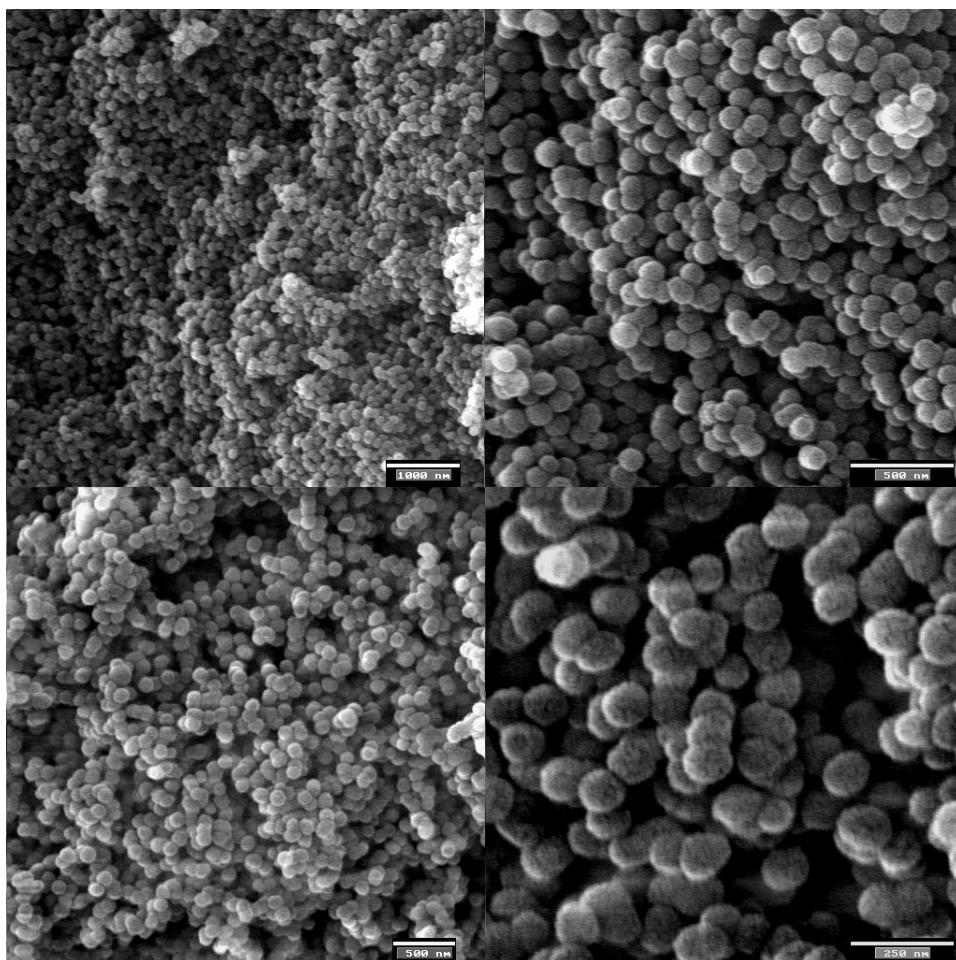


Figura 2.47. Micrografías de SEM de la muestra 16.

Pero además, como se puede ver en la tabla 2.6, las distribuciones de tamaño de partícula cuando se añade CTAB son del mismo rango para todas las muestras. Las biosílices presentan distribuciones de tamaño de partícula similares (centradas a 140nm), independientemente de la concentración de TEOS empleada (0.1mM-0.1M) (muestras 14 y 15). Por otra parte, aunque existen pocas diferencias, parece que también en el caso de las muestras preparadas con CTAB el medio de reacción tiene un efecto similar al antes comentado. Así, la muestra preparada en medio agua marina (muestra 16) presenta un tamaño medio de partícula algo inferior al estimado para la muestra 15 (preparada en medio Na-fosfato). En estas síntesis asistidas por surfactante, donde se mantienen las condiciones biomiméticas, el proceso parece estar gobernado por las fuertes interacciones iónicas entre los oligómeros de sílice y los agregados de surfactante, y esto limita la posible modulación de tamaño por parte de aditivos u otros parámetros de síntesis. Lo que sí es posible modular/controlar es tanto el tiempo de reacción como el rendimiento. El empleo de soluciones relativamente concentradas de Si (0.1M) favorece la precipitación de partículas esféricas regulares después de tiempos de reacción de sólo unos pocos segundos con un rendimiento razonable.

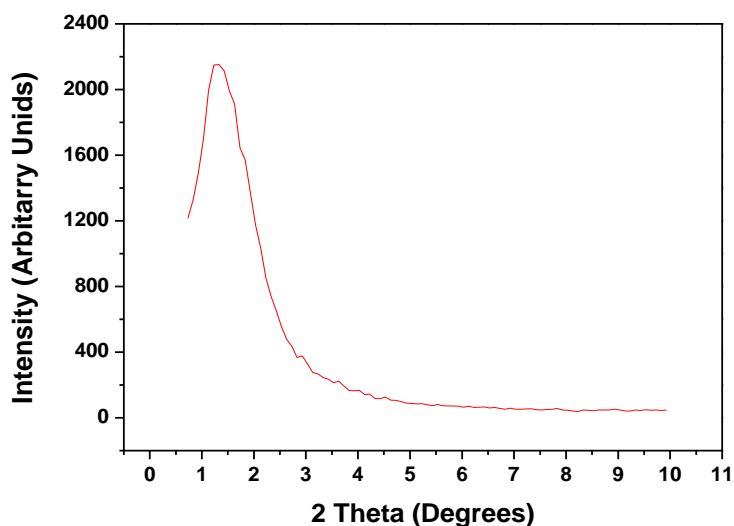


Figura 2.48. Espectro de difracción de RX de la muestra 14 (idéntico para muestras 15 y 16).

Además de la porosidad textural, también se observa en las imágenes de SEM una cierta rugosidad en la superficie de las nanopartículas, característica de porosidad intra-partícula, y que no se apreciaba en las imágenes de las biosílices macizas. Con el objetivo de analizar la estructura de estas partículas a escala meso, las muestras se caracterizan también por DRX y TEM para confirmar que es posible la formación de materiales silíceos desordenados tipo MCM-41 en condiciones biomiméticas.

La ausencia de picos de difracción de rayos-X a ángulos altos indica, como cabía esperar, que no se trata de materiales realmente cristalinos, sino de sílices amorfas.

En las experiencias en las que se introdujo CTAB (muestras 14, 15 y 16), se observan similares patrones de difracción, con una única señal intensa a bajos ángulos, la cual es característica de sólidos mesoestructurados desordenados (figura 2.48). Este pico de difracción ancho se puede asignar a la reflexión (100) si asumimos la existencia de una celda hexagonal (desordenada) similar a la que presentan las sílices mesoporosas ordenadas de tipo MCM-41. Este pico es indicativo de la existencia de un cierto orden relativo a escala mesoscópica, y se asocia con la presencia de mesoporos intra-partícula. La ausencia de una señal menos intensa (o un hombro de la señal principal) a valores de espaciado algo menores, es característico de sistemas de poro poco ordenados.

Las micrografías de TEM (figura 2.49), por una lado confirman la morfología regular y esférica observada por SEM y por otro lado muestran que dichos agregados nanoparticulados, además de presentar cierta porosidad textural, tienen una clara mesoporosidad intrapartícula. Así, se observan spots claros que corresponden a mesoporos de aproximadamente 3nm de diámetro sin un patrón de repetición ordenado, que recuerdan a las imágenes de TEM de los materiales de tipo MCM-41 desordenados. Esta mesoporosidad intrapartícula se intuía a través de la rugosidad que se apreciaba en las imágenes de SEM de estas muestras. Las microfotografías de TEM permiten también poner de manifiesto la elevada homogeneidad tanto de tamaño como de forma, además de una muy razonable dispersión. Estas características les podrían conferir a estas partículas un cierto interés en aplicaciones biomédicas (como materiales teranósticos).

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno permiten confirmar la existencia de porosidad en los materiales sintetizados (ver figura 2.50). Las curvas muestran dos etapas de adsorción bien definidas asociadas a los mesoporos intra-partícula ($0.2 < P/P_0 < 0.6$) y a la porosidad textural entre partículas ($P/P_0 > 0.8$). Éstos dos incrementos en el volumen adsorbido se relacionan con las dos señales que aparecen a valores de 2.9 y 70 nm en la curva de distribución de tamaños de (inset de la figura 2.50). Las muestras presentan altas áreas superficiales superiores en general a 500 m²/g ($S_{\text{BET}} = 566 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra 16).

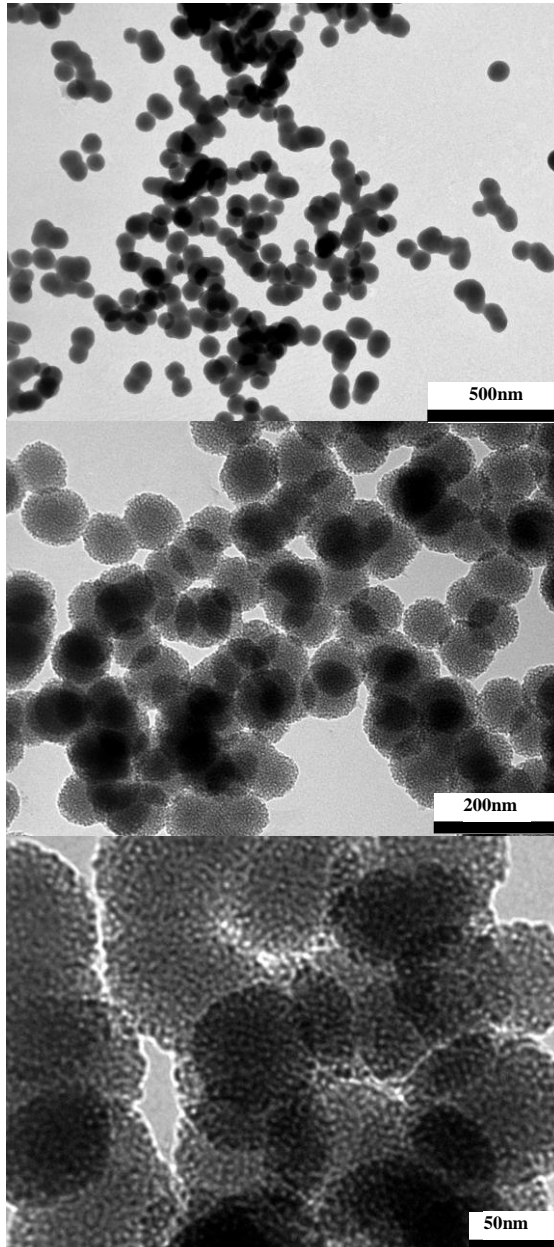


Figura 2.49. Imágenes de TEM de la muestra 16.

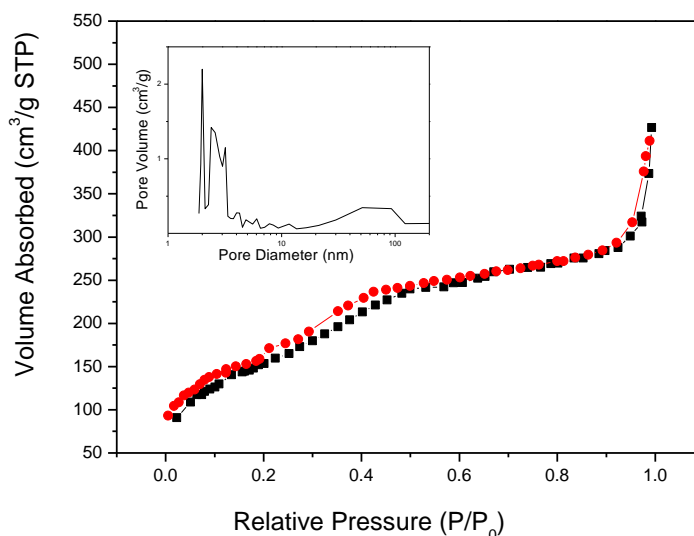


Figura 2.50. Resultados de la muestra 16.

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para las muestras sintetizadas en presencia de CTAB, con dos sistemas de poros, son muy distintas a las obtenidas para los materiales no porosos, donde no hay porosidad intrapartícula aunque se preserva la de tipo textural (interpartícula). En la tabla 2.7 se muestran los diferentes valores de área y volumen de poro para las muestras 13 y 16, preparadas bajo las mismas condiciones biomiméticas, sin y con CTAB como surfactante, respectivamente. Resulta evidente el efecto del CTAB como generador de poros, permitiendo un incremento de un orden de magnitud en el valor de área BET.

muestra	ABET (m ² /g)	VPORO (cm ³ /g)
13	52.7	0.333
16	566.1	0.491

Tabla 2.7. Valores de Area BET y Volumen de poro para las muestras 13 y 16.

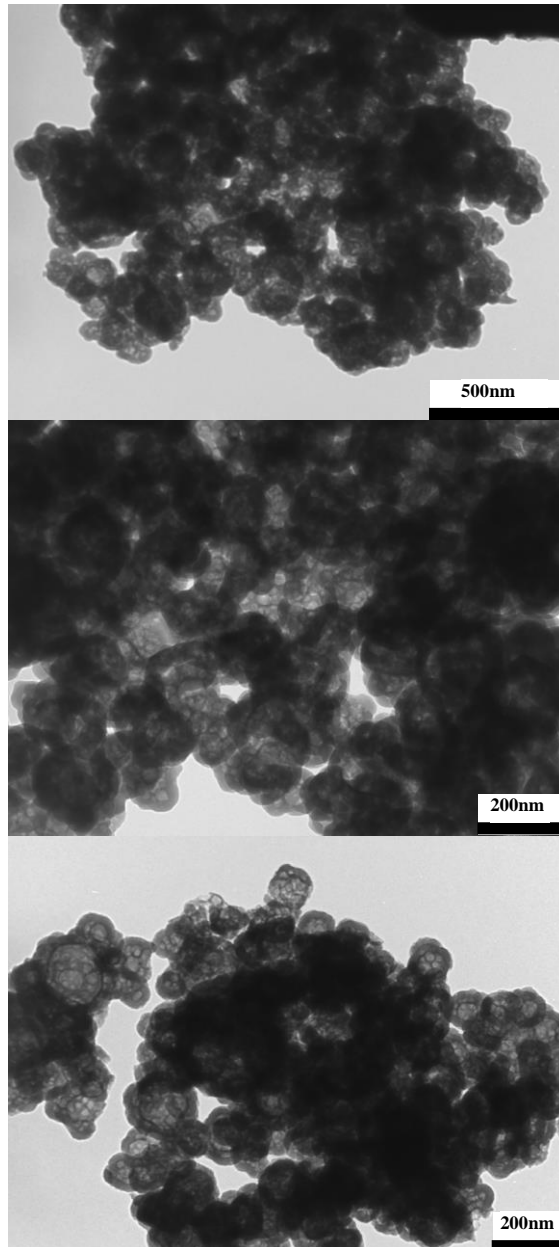


Figura 2.51. Imágenes de TEM de la muestra 17.

En la muestra 17, en la cual se ha empleado como agente director estructural P123, se observa como la pérdida del orden es completa y las biosílices obtenidas presentan una baja porosidad. En comparación con las síntesis en presencia de CTAB, se observa cómo, en este caso, hay mayor dispersión en el tamaño de partícula y además no se observa porosidad intrapartícula de forma clara típica de los sólidos MCM-41 o de los de tipo SBA-x (obtenidos éstos últimos con P123) (ver imágenes de TEM de la figura 2.51). Es más, la porosidad que podría deducirse mediante la observación de estas imágenes parece más de tipo caja o jaula, con partículas tipo *core-shell* y algunos poros de gran tamaño que permitirían el acceso al interior (aunque no en todas las partículas).

La forma de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 (ver fig 2.52), que presentan un importante ciclo de histéresis, confirma la presencia de mesoporos tipo jaula con una significativa proporción de huecos que corresponden a poros cerrados. Este hecho parece indicar que en las condiciones biomiméticas empleadas, y en presencia de P123 como agente director estructural, o bien no se han estabilizado las micelas cilíndricas de P123 o se han generado estructuras supramoleculares de mayor tamaño (que generan el *core* antes de su eliminación) y que son las responsables de los poros tipo jaula. Además, se observa una baja porosidad y un bajo grado de orden que parecen ser debidos a las extremadamente débiles interacciones N^{0T^0} entre los oligómeros de sílice y los agregados de P123 bajo las condiciones de trabajo.

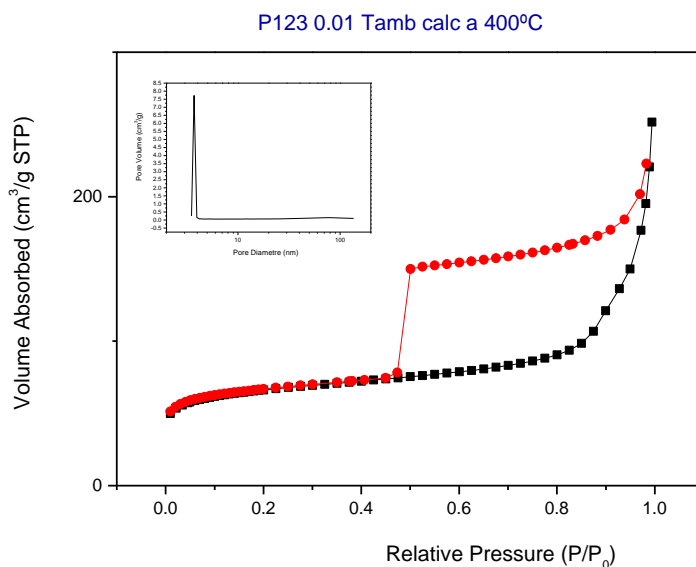


Figura 2.52. Resultados de porosimetría de la muestra 17.

En el caso de las experiencias asistidas por CTAB, que como se ha visto, permiten obtener biosílices tipo MCM-41 desordenadas con distribuciones estrechas de poro, los valores de áreas superficiales son aproximadamente la mitad de las áreas BET típicas de sílices MCM-41 ordenadas. Esta disminución tan acusada resulta además sorprendente teniendo en cuenta las imágenes de TEM. Para intentar comprender el origen de esta disminución de área, se calcula el espesor de la pared de mesoporo (a partir de los datos de porosimetría y RX, como se puede ver en la tabla 2.8) y se observa cómo hay un muy importante aumento del espesor de pared de poro ($a_0 - BJH$) en las biosílices porosas, si se compara con los valores típicos de MCM-41. Así, mientras que para la muestra 16 se alcanza un valor de espesor de pared de 4.6nm, éste se reduce a más de la mitad para la sílice MCM-41 (1.6-1.8nm). En las condiciones biomiméticas empleadas para la síntesis del material 16, a pH neutro, la proporción de especies de silicio cargadas en disolución es extremadamente baja. Por lo tanto, un mayor grado de polimerización, que generaría un mayor espesor de pared, parece ser necesario para poder alcanzar una densidad de carga negativa mínima en los oligómeros de sílice suficiente para interaccionar con las micelas de surfactante (cargadas positivamente). Además, bajo las concentraciones extremadamente bajas de CTAB empleadas (lejos del valor de cmc), se esperan moléculas aisladas o agregados pequeños de surfactante en disolución. La falta de equilibrio entre los tamaños de las entidades orgánicas e inorgánicas favorece también el aislamiento de materiales desordenados, tal como observamos en las imágenes de TEM para la muestra 16.

muestra	d RX (nm)	$a_0 = 2*d / \sqrt{3}$	d ASAP (nm)	Pared (nm)
Biosílica(m16)	6.48	7.48	2.88	4.6

Tabla 2.8. Cálculos para la muestra 16

La presencia de paredes de mesoporo más gruesas es un aspecto que se relaciona con mejores propiedades mecánicas, térmicas e hidrotermales. Una mejora de estas prestaciones es de gran importancia para ciertas aplicaciones de las sílices mesoporosas. De hecho, uno de los puntos débiles de estos materiales es su baja estabilidad térmica e hidrotermal, cuando se comparan con las zeolitas. Esta diferencia se debe al hecho de que los sólidos tipo MCM-41 son materiales amorfos (el orden que presentan es a escala mesoscópica y debido a la simetría en la organización relativa de mesoporos) mientras que las zeolitas son materiales microporosos cristalinos. En la siguiente tabla 2.9 se muestran las características más importantes para las biosílices tipo MCM-41 comparadas con materiales mesoporosos conocidos. Las sílices de tipo MCM-41 sintetizadas mediante el

método original descrito por los investigadores de la Mobil presentaban paredes de poro ligeramente superiores a 1 nm. El uso de complejos atrano de silicio como precursores hidrolíticos (método de los Atranos, desarrollado en el ICMUV) permitió, tanto para sílices con sistemas de poro unimodales (MCM-41) como bimodales (UVM-7) incrementar las paredes de mesoporo hasta valores cercanos a 2 nm. Este incremento supuso ya una apreciable mejora en cuanto a estabilidad térmica. Pues bien, las biosílices mesoporosas descritas en este capítulo superan a estos últimos materiales, incrementando el tamaño de pared más de un 100%, lo que les augura un significativo incremento de estabilidad, abriendo así su espectro de uso especialmente para aplicaciones que requieran condiciones energéticas de presión y temperatura.

	Biosílices tipo MCM-41	MCM-41	UVM-7
Área superficial (m ² g ⁻¹)	500-600	1100 - 1300	1000 - 1100
Tamaño partícula(nm)	120-140	200	30
Tamaño poro(nm)	Mesoporo~3nm	Mesoporo~3nm	Mesoporo~3nm Macroporo~60nm
Espesor pared de poro(nm)	4.6	1.6-1.8	1.95

Tabla 2.9. Biosílice tipo MCM-41 vs MCM-41/UVM-7

2.4.2.3. ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DEL QUITOSÁN COMO ADITIVO SÓLIDO

En este apartado, el primer objetivo es verificar el papel del quitosán como reactivo en fase heterogénea. Aunque bajo las condiciones de pH empleadas en los experimentos con las escamas de quitosán resulta claro que éste debe ser considerado como un aditivo sólido insoluble, de acuerdo también con la información bibliográfica¹²¹, se ha confirmado su insolubilidad mediante experiencias de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Así, se han registrado los espectros de FTIR del medio líquido en contacto con las escamas tras largos tiempos de reacción en las mismas condiciones de pH y Temperatura empleadas en todas las síntesis de las biosílices. Los análisis se realizaron en modo de transmisión, en el rango 500–4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y acumulaciones de 32 scans.

La figura 2.55 muestra los espectros de IR de las disoluciones que contienen las escamas de quitosán en agua artificial marina a t= 0 (espectro rojo) y t= 3 días (espectro azul), comparado con el espectro de la misma disolución pero

acidificada con ácido acético, para alcanzar las condiciones en las que el quitosán es soluble (pH= 1.6; espectro verde). Los espectros mostrados corresponden a los espectros obtenidos tras restarle la señal del agua artificial. A la vista de los espectros, se puede concluir que en las condiciones biomiméticas empleadas para la síntesis de las diferentes nanopartículas, el quitosán permanece insoluble en el medio de reacción y por tanto se verifica que su actividad tiene lugar en fase heterogénea. Además, cabe destacar que tampoco se observan cambios en el aspecto físico de las escamas de quitosán, como encogimientos o grandes incrementos en volumen bajo las condiciones biomiméticas empleadas.

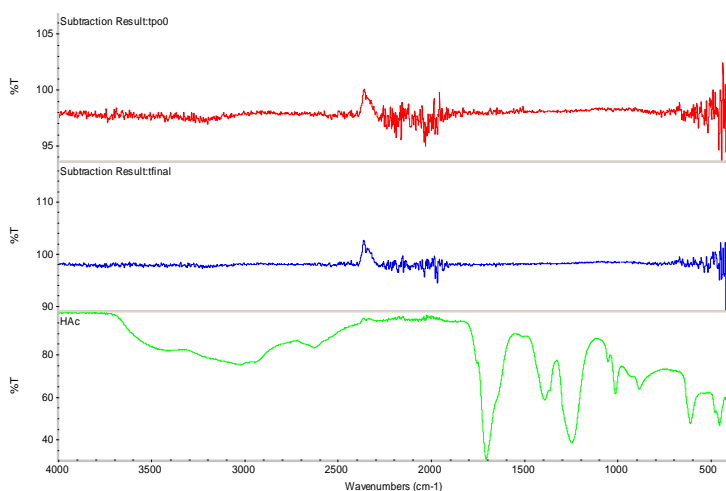


Figura 2.55. Espectro de IR de las disoluciones de reacción a diferentes tiempos y pH

Por otra parte, todas las muestras de biosílices se han caracterizado por microanálisis elemental (mediante EDX) para confirmar que en todos los casos se trata de materiales de sílice pura (sin incorporación de materia orgánica del quitosán). Además, dado que en el medio de reacción se utiliza, bien tampón Na-fosfato o agua artificial marina, se confirma que sólo hay una pequeña incorporación de cationes y/o aniones, como se puede ver con el microanálisis por ejemplo de la muestra 2 (1Na: 51Si; 1Mg: 44Si; 1Cl: 28Si) (ver figura 2.56). Por lo tanto, podemos asegurar que en las condiciones de trabajo empleadas, el sistema agua marina (o tampón Na-Fosfato)-quitosán es un sistema heterogéneo.

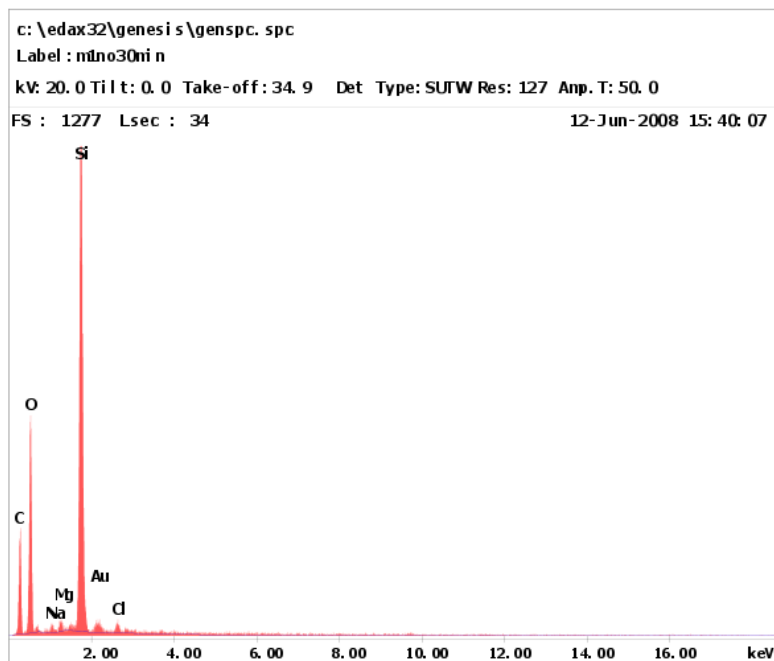


Figura 2.56. Resultados de microanálisis de la muestra 2.

La polimerización de la sílice a escala de laboratorio y/o industrial se lleva a cabo bien en medio ácido o a pH básico, descartando siempre condiciones próximas a la neutralidad. Dado que en la naturaleza y en condiciones biomiméticas el pH suele ser neutro, los responsables de la formación de sílice parecen ser especies orgánicas con grupos que proporcionan cierta basicidad (local) como OH o aminas NH_x . Si bien el papel real de los aditivos biomiméticos siempre ha causado cierta controversia entre las comunidad científica¹¹², un reciente estudio indica que, en medio acuoso, el efecto de los grupos OH⁻ de los aditivos en la polimerización de la sílice podría ser irrelevante¹¹³⁻¹¹⁵. Por el contrario, hay un razonable consenso sobre la importancia del N presente en los grupos amino y su función en el control de la producción de sílice amorfa^{59, 116}.

Los grupos amino terminales juegan un papel bifuncional, actuando por una lado como agentes que promueven la condensación de la sílice y por otro lado, mediando en los procesos de agregación de las partículas. La transferencia de protones desde las aminas terminales podrían catalizar la hidrólisis del TEOS a través de un mecanismo SN_2 , un proceso que parece ser rápido a valores de pH

alrededor del pKa de la amina, donde las concentraciones de las especie ácido/base conjugadas son similares¹¹⁷.

Estas condiciones óptimas se combinan en nuestro caso, a pH próximo al neutro, que evita la disolución de las escamas de quitosán, y garantizan la coexistencia de grupos NH₂ y NH₃⁺ terminales en la superficie de la escama, en la medida que un pKa aparente de 6-7 es aceptado para el quitosán¹¹⁸. Por lo tanto, las ampliamente conocidas propiedades del quitosán como nucleófilo^{117, 119} (bajo las condiciones de pH de trabajo) podrían ser responsables de la activación de la polimerización de la sílice en la superficie de las escamas.

Por otro lado, la habilidad de las moléculas orgánicas que contienen grupos amino de actuar como promotores de la agregación es bien conocida. De hecho, las interacciones electrostáticas entre especies de sílice negativamente cargadas y los grupo amino con carga positiva (por ejemplo los péptidos que contienen grupos amino o el propio quitosán en disolución) han sido identificadas como las responsables de la precipitación de la sílice en varios casos^{60, 120}. En el caso que nos ocupa, asumiendo el 50% de grupos amino protonados, hemos podido estimar una distancia media entre centros NH₃⁺ de aproximadamente 1.2-1.4 nm. Las consiguientes interacciones electrostáticas localizadas ayudarían a reducir las distancias entre las nanopartículas de sílice y facilitarían, además, la precipitación de la sílice en forma de clusters construidos por agregación de nanopartículas.

Con la finalidad de profundizar en el estudio de las síntesis de biosílices porosas y el papel de los grupos amino, se realizan nuevas experiencias de acuerdo a las condiciones de la muestra 16, pero en lugar de utilizar quitosán como catalizador en fase heterogénea se utilizan otros compuestos químicos con grupos amino más simples como son amoniaco, dodecilamina y octadecilamina, en fase homogénea (especies en disolución). En todos los casos se emplea la misma concentración de TEOS que la muestra 16 (0.1M) y baja concentración de aditivo (1.07·10⁻⁹ C12/C18/ NH₃ : 1 Si), con el objetivo de mantener en nuestro medio homogéneo, una concentración de grupos amino similar a la existente en la superficie de la escama de quitosán.

Para el caso del NH₃ se observa una ligera turbidez en la disolución tras 5-7 días, mientras que en los casos en que se emplean alquil aminas, se observa una gran cantidad de precipitado blanco tras 24-48h. En todos los casos, los sólidos obtenidos están formados por agregación de nanopartículas, como demuestran las imágenes de SEM que se muestran a continuación para las muestras en las que se empleó dodecilamina. En este caso se obtienen agregados de nanopartículas de aproximadamente 50-60nm (ver fig. 2.53).

Pero en ningún caso, incluso aumentando considerablemente la concentración de aditivo (0.6 C12/C18 ; 1Si), se observa la obtención de materiales mesoporosos de acuerdo con las micrográficas de TEM (muestra con dodecilamina (figura 2.54.a) y con octadecilamina (figura 2.54.b)).

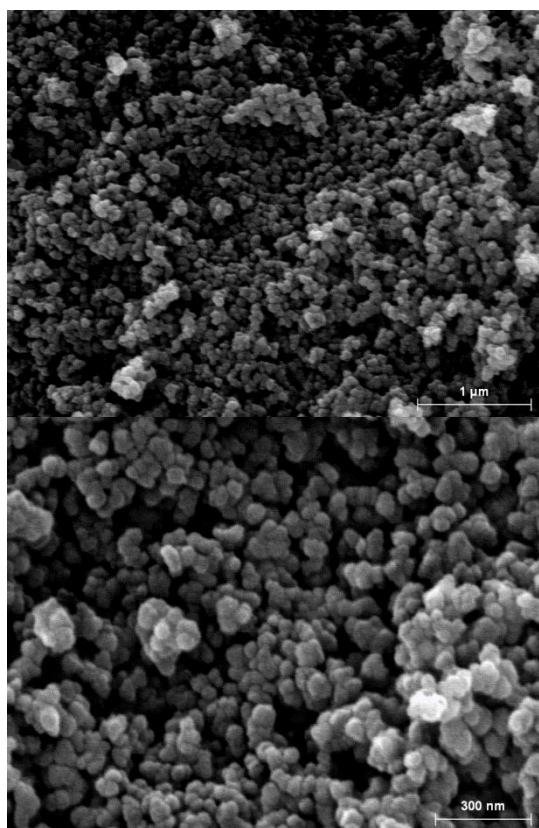


Figura 2.53. Resultados de la muestra 16, pero sustituyendo el quitosán por dodecilamina

Las diferencias en tiempos de reacción entre el amoniac (semana) y las alquilaminas (1 o 2 días) puede ser debida a la tendencia de las alquilaminas a asociarse en forma de entidades pre-micelares que podrían favorecer una mayor concentración local de grupos amino, suficiente para mediar de forma eficaz en los procesos de agregación entre nanopartículas de sílice y así formar un precipitado que se separe por gravedad. Este comportamiento cooperativo de los grupos activos nitrogenados no puede tener lugar en las síntesis con NH_3 .

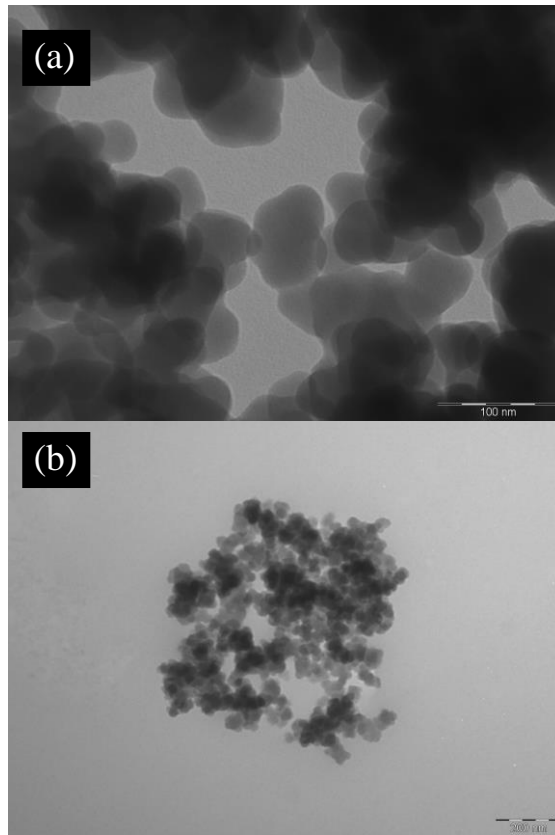


Figura 2.54. Resultados de la muestra 7, pero sustituyendo el quitosán por dodecilamina (a) y octadecilamina (b).

2.4.2.4. SÍNTESIS BIOINSPIRADAS

Una vez hemos entendido, la posible función del quitosán empleado como aditivo en síntesis biomiméticas, se pueden continuar desarrollando estrategias bioinspiradas para la síntesis de materiales silíceos bajo condiciones suaves. Por tanto, para alcanzar mejores rendimientos y menores tiempos de reacción se ha trabajado incrementando tanto la concentración de quitosán (x100) como la concentración de TEOS (0.5-1M). Las experiencias realizadas en estas condiciones muestran que la turbidez y posterior precipitación ocurre en pocos segundos, en el

caso de las sílices porosas tipo MCM-41, hasta pocas horas en el caso de las sílices nanoparticuladas amorfas.

Respecto a la experiencia en la que se aumenta la concentración de TEOS a 0.5M, se observa como la precipitación es casi inmediata (ver figura 2.57).



Figura 2.57. Precipitación inmediata ($< 1\text{sec}$) para una biosilice tipo MCM-41 empleando una concentración de TEOS de 0.5M.

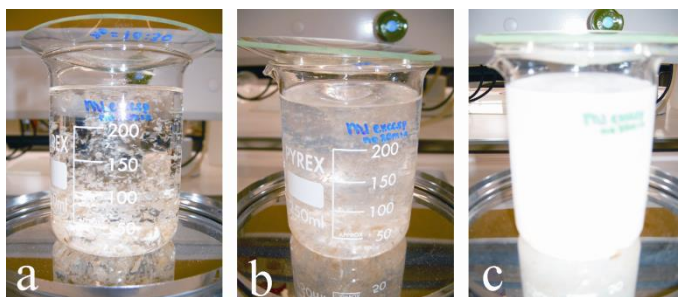


Figura 2.58. Test realizado empleando cantidades de quitosán en exceso (se aumenta de 0.012g en los tests anteriores a 1g) y $[\text{TEOS}] = 0.1\text{M}$. Las imágenes muestran la evolución a diferentes tiempos (a) $t = 0\text{h}$. (b) $t = 5\text{h}$. (c) $t = 15\text{h}$.

En el caso de la experiencia llevada a cabo en exceso de quitosán, se ha incrementado su cantidad desde 0.012g (empleados en las síntesis biomiméticas)

hasta 1g (síntesis bioinspirada), pero manteniendo la concentración de precursor de Si relativamente baja, 0.1M. El aumento en la cantidad de quitosán acelera de forma considerable la formación de las nanopartículas de sílice, se pasa de varios días, como ocurre en las muestras 10 y 12, a pocas horas como se ve en las diferentes imágenes realizadas a diferentes tiempos. La figura 2.58 muestra la evolución a distintos tiempos.

En comparación con las síntesis previamente descritas en la bibliografía, el hecho de poder trabajar con un aditivo sólido como es el quitosán, presenta varias ventajas:

- Los sólidos nanoparticulados sintetizados en estas condiciones estarán libres de grupos amino, serán 100% silíceos (100% puros).
- El quitosán se puede eliminar del medio por una sencilla filtración.
- El quitosán se puede reutilizar.

2.4.3. Biosilices funcionalizadas

Como se ha comentado en la introducción estas nanopartículas de sílice uniformes y porosas, funcionalizadas y sin funcionalizar, obtenidas por estrategias de síntesis biomiméticas pueden ser de interés en diversas aplicaciones, como por ejemplo en fotónica, fibra óptica, sensores, recubrimientos, catálisis y biocatálisis, encapsulación de enzimas, liberación de medicamentos, regeneración de huesos, materiales híbridos y escalables^{1-4,22, 68-72, 74}.

En muchos casos, es necesario funcionalizar dichas nanopartículas para conferirles propiedades específicas, que dependerán de la aplicación final. En concreto, en las nanopartículas de sílice pueden incorporarse nanopartículas de magnetita dotándolas de funcionalidad magnética. Estos composites de sílice y óxidos de hierro resultantes pueden ser utilizados como catalizadores^{122,123}, absorbentes para eliminación de metales¹²⁴, absorbentes porosos para aislamiento de DNA genómico¹²⁵, aislamiento de proteínas¹²⁶, sensores de humedad¹²⁷, partículas coloidales magnéticas¹²⁸, soportes para el crecimiento de nanotubos de carbono¹²⁹ y drug delivery¹³⁰.

En la bibliografía se encuentran muchos ejemplos de nanocomposites de nanopartículas de Si y Fe. En la mayor parte de los trabajos descritos, la fuente principal de Fe es de Fe₂O₃ amorfo, en fase α (hematite) o en fase β (maghemite) y SiO₂^{123-128, 131, 132,133, 134}.

Las estrategias de síntesis descritas para la obtención de estos nanocomposites de óxidos de hierro y silicio son muy variadas y en ocasiones

complejas o de alto coste. Por ejemplo, se han preparado nanopartículas de óxido de hierro dentro de fases mesoporosas de MCM-48 utilizando síntesis en múltiples pasos de impregnación húmeda, secado y calcinaciones¹³⁵. También se han empleado métodos directos donde se han depositado nanopartículas de óxido de hierro en el interior y en el exterior de poros de sílice mesoporosa hexagonal¹²⁹ y mediante pirolisis por aerosol se han obtenido composites que consisten en nanocristales de γ -Fe₂O₃ (4-10nm) dispersos en partículas de sílice esféricas submicrométricas. La preparación de nanocomposites Fe₂O₃/SiO₂ mediante el proceso sol-gel resulta ser una exitosa estrategia de síntesis ampliamente utilizada, de hecho se han llevado a cabo a partir de muchos precursores inorgánicos como FeSO₄·7H₂O¹³⁶, FeCl₂·4H₂O¹³⁷, FeCl₃·6H₂O¹³⁸ y siendo el más utilizado el Fe(OC₂H₅)₃^{123-125, 127, 128, 139}, aunque también se han utilizado distintos precursores metalorgánicos como por ejemplo Fe(OC₂H₄OCH₃)¹²⁷, Fe(OC₂H₅)₃¹⁴⁰, acetilacetato de Fe(III)¹⁴¹ y pentacarbonilo de hierro (Fe(CO)₅)¹³².

En contraste con la gran cantidad de precursores de hierro empleados, como fuente de SiO₂ se han utilizado solo unos pocos alcóxidos como TMOS, MTEOS y principalmente TEOS^{135, 136, 139, 142, 138}.

En nuestro caso, y siguiendo la misma línea de trabajo descrita hasta ahora nos decantamos por estrategias preparativas simples, que conduzcan a rendimientos elevados y que puedan ser escalables. El método que se ha elegido, por su simplicidad y bajo coste, es un proceso sencillo que consta de dos etapas. Por un lado se sintetizan las nanopartículas de sílice, siguiendo la metodología descrita anteriormente, y por otro lado, se sintetizan las nanopartículas de hierro. Finalmente, la mezcla se realiza mediante una única impregnación que de forma rápida permite la obtención del composite final. Al sintetizar de forma independiente cada uno de los reactivos, se asegura que la estructura y la morfología de las nanopartículas de sílice y/o magnetita no varíe respecto al material de partida. Esto sí podría ocurrir trabajando en una sola operación sintética (proceso “one-pot”).

Las nanopartículas silíceas que vamos a emplear serán las biosílices, descritas en este capítulo, así como otros materiales, que también hemos citado, como son MCM41, nanopartículas tipo Stöber y tierra de diatomeas entre otros. De manera que el procedimiento resulta no solo escalable sino también transferible a otros sólidos basados en sílice.

Dichas nanopartículas serán impregnadas con magnetita, Fe₃O₄, que es un óxido de Fe (II) y Fe (III) (valencia mixta) con actividad magnética. Además cuando su tamaño alcanza la escala nanométrica presenta propiedades ópticas, mecánicas y químicas de interés.

La síntesis de magnetita se realiza de forma rápida y sencilla a partir de óxido de Fe (II) 0.25M y óxido de Fe (III) 0.5M en relación 1:1 y se añade NaOH 0.5M a la disolución negra resultante que precipita a partir de pH = 12. El sólido negro resultante se seca a 50°C y se muele.

Las imágenes de SEM muestran la existencia de agregados de partículas. Una información más detallada se logra mediante TEM, donde se aprecia una distribución uniforme de nanopartículas esféricas que presentan tamaños de partícula estimados de (15 ± 2) nm (ver figura 2.59).

Para la preparación del nanocomposite, el procedimiento empleado es una sencilla impregnación, que consiste en mezclar las nanopartículas de sílice y magnetita, en relación 1:2, ambas dispersas previamente en etilenglicol, tras lo cual se aplica un tratamiento con sonda de ultrasonidos durante 5'. En concreto en el equipo de ultrasonidos empleado es de Branson y está equipado por una sonda de titanio para inmersión directa que funciona a 20 kHz, con una intensidad de $100\text{W}/\text{cm}^2$. Posteriormente, la mezcla resultante se mantiene en agitación suave a 45°C durante 2h.

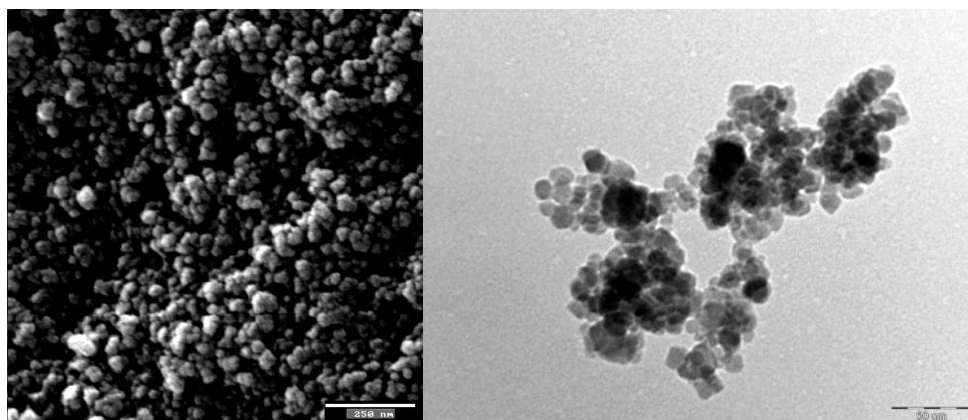


Figura 2.59. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) de nanopartículas de magnetita de tamaño de partícula medio = 15 ± 2 nm.

El sólido obtenido se caracteriza mediante SEM y TEM, para por un lado confirmar que se mantiene la morfología y tamaños de las nanopartículas de partida, y por otro lado, para poder evaluar la homogeneidad de la dispersión de magnetita en la biosílice. Como se puede ver en la figura 2.60, la morfología, estructura y distribución tanto de las nanopartículas de magnetita (tamaño medio = 15nm) y las nanopartículas de sílice (tamaño medio = 120nm) son preservadas y no se observa ningún cambio debido al proceso de síntesis del nanocomposite.

Además como se puede ver en la imagen de la figura 2.61, el material resultante de la impregnación de la sílice con magnetita sigue manteniendo las propiedades magnéticas, las cuales son clave para determinadas aplicaciones, como por ejemplo para el tratamiento de aguas mediante procesos de separación magnética en fangos activos, como se verá a continuación.

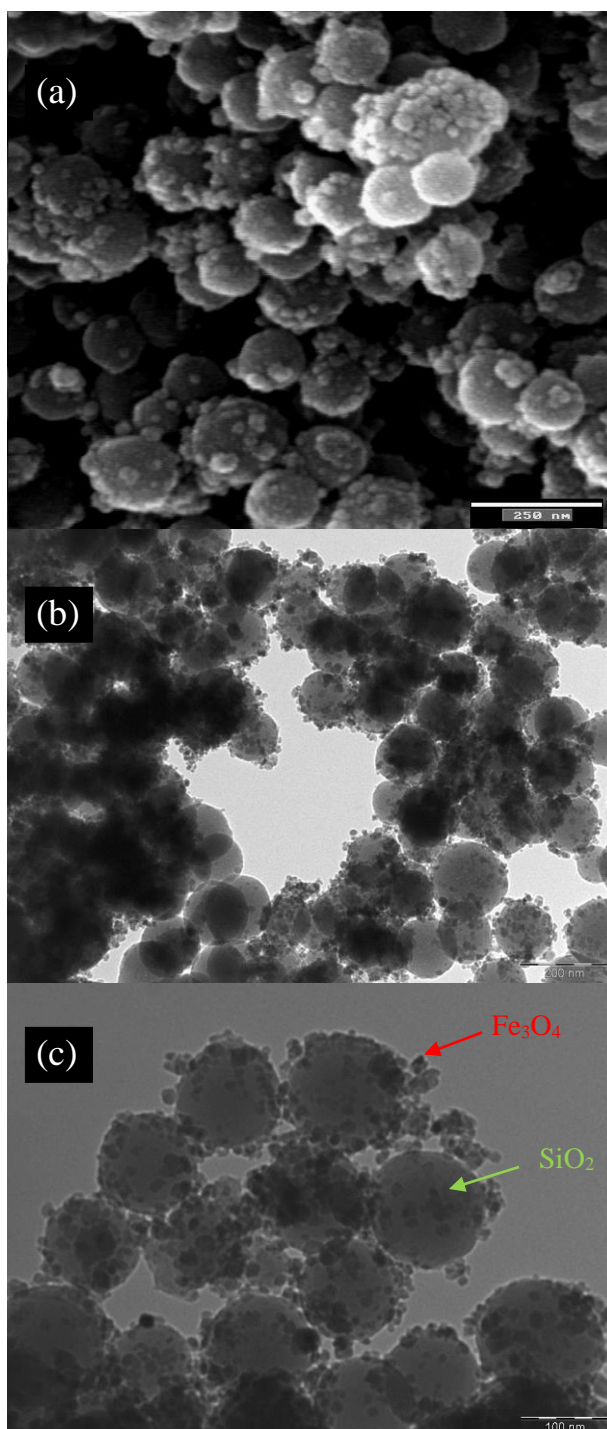


Figura 2.60. Imágenes de biosílices (tamaño de partícula 120nm) impregnadas con magnetita (tamaño de partícula 15nm): (a) imagen de SEM y (b) y (c) imágenes de TEM.

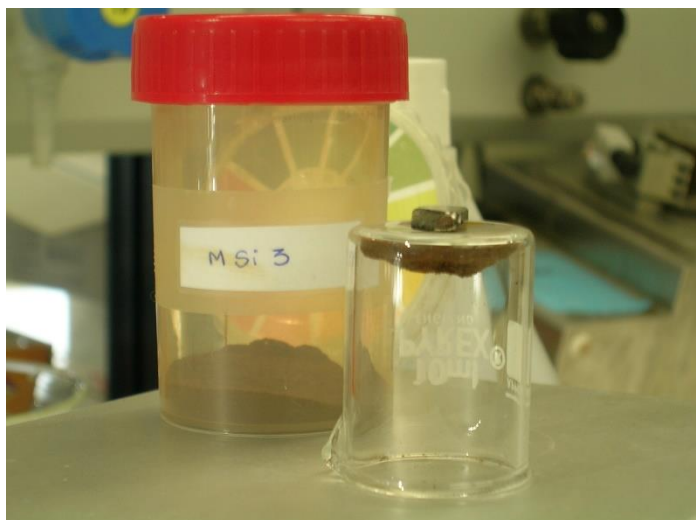


Figura 2.61. Imagen del sólido obtenido a partir de biosílice (tamaño de partícula 120nm) impregnada con magnetita (tamaño de partícula 15nm) y demostración de las propiedades magnéticas del producto resultado de la impregnación.

Como se comentó previamente el procedimiento es transferible a otros sólidos. Así, no solo se magnetizan con éxito las biosílices descritas a lo largo de este capítulo, sino también otros sólidos silíceos como tierra de diatomeas (ver figura 2.62 c), nanopartículas de sílice tipo Stober con distribuciones de tamaños de partícula de (428 ± 3) nm (ver figura 2.62 a y b), MCM-41, UVM-7 (ver figura 2.62 d), así como fuentes de sílice comerciales como el *litosol* y la *silica fumed*.

En todas ellas, se verifica que se preserva el tamaño y forma de las partículas de magnetita. Independientemente del sustrato silíceo empleado, las imágenes de microscopia muestran que se alcanza una buena dispersión de nanopartículas de magnetita de tamaño siempre inferior a 20nm. La decoración superficial con Fe_3O_4 responde a un proceso de condensación entre grupos silanol y Fe-OH de la superficie de sílice y magnetita, respectivamente. Dado que todas las sílices presentan superficies similares, con mayor o menor densidad de grupos silanol por nm^2 , el mismo mecanismo de funcionalización debe ser operativo. Probablemente, el grado de incorporación de magnetita pueda depender de la densidad de grupos silanol. No obstante, este parámetro es modulable, pues los materiales silíceos se pueden calcinar a altas temperaturas (generando sílices con poco grupos silanol), o se pueden activar en medio básico (favoreciendo la ruptura de puentes siloxano con el consiguiente aumento de los centros Si-OH).

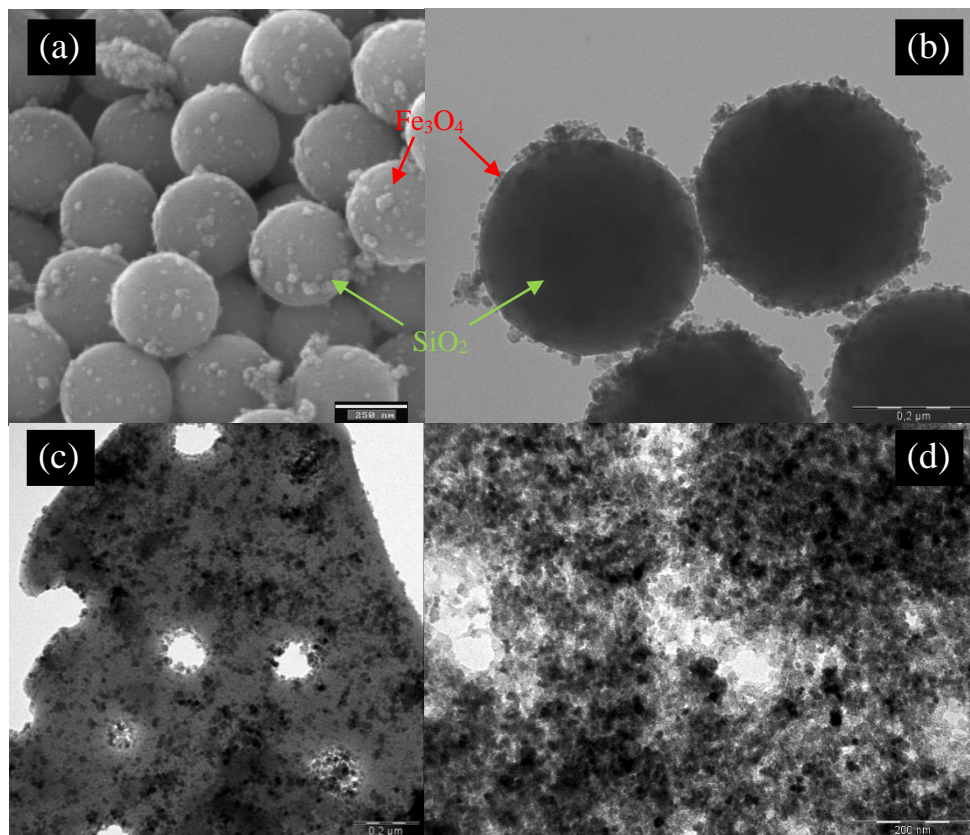


Figura 2.62. Microimágenes de SEM(a) y de TEM (b) de nanopartículas de sílice tipo Stober impregnadas con magnetita, y microimágenes de TEM de tierra diatomeas (c) y UVM7 (d) ambas también impregnadas con magnetita.

Por otra parte, debido a las condiciones suaves del proceso de funcionalización, no se puede descartar la existencia de partículas débilmente conectadas a la sílice (simplemente depositadas sobre su superficie sin formación de enlaces Si-O-Fe). Con el objeto de evaluar la adhesión de la magnetita a las matrices de nanopartículas de sílice, se realizan unos sencillos estudios, analizando la pérdida de nanopartículas magnéticas en función del tiempo (10', 2h, 5h y 24h) y bajo diferentes tratamientos (sonda ultrasonidos, baño ultrasonidos, baño con temperatura y agitación, agitación con palas industriales). Se estiman pérdidas entre el 5-40% de magnetita, observándose la mayor pérdida para el tratamiento

más energético, con sonda de ultrasonidos durante 24h, y la menor para los tratamientos más suaves (10^7 con agitación).

Aunque como se puede ver en las microimágenes de SEM de tierra de diatomeas con magnetita, antes y después de aplicar el tratamiento con sonda ultrasonidos (ver imagen 2.63), el recubrimiento de nanopartículas de hierro, continua siendo efectivo, además de que conserva las propiedades magnéticas. Esto último se verificó con un imán y el comportamiento era el mismo que el que se aprecia en la figura 2.61.

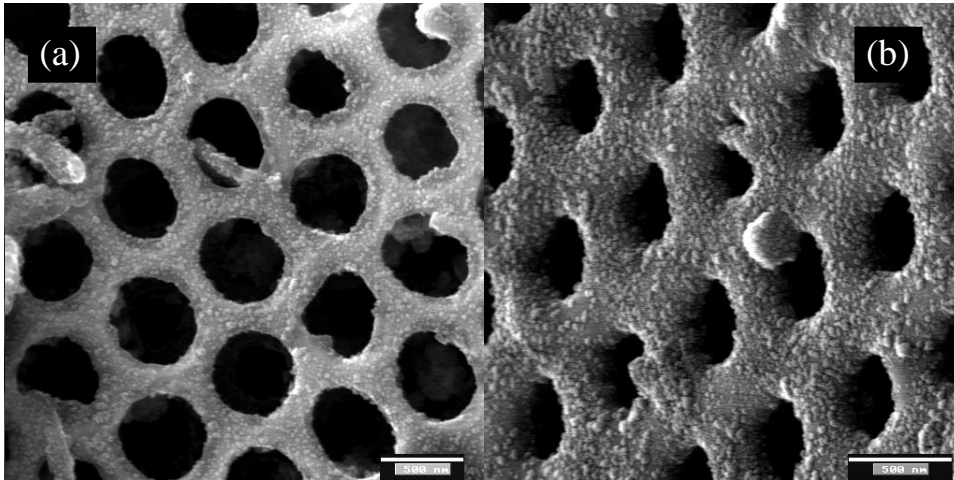


Figura 2.63. (a) Imágenes de SEM de diatomea impregnada con magnetita y (b) imágenes de SEM de diatomea impregnada con magnetita, tras 24h de agitación en disolución.

El proceso de depuración mediante fangos activos consiste en el empleo de microorganismos en las cubas de aguas residuales para eliminar los contaminantes orgánicos agrupándose con ellos y formando “flocs” (“ovillos”), que acaban sedimentando en los fondos de los tanques de tratamiento y de esta forma se eliminan. Este proceso tiene dos desventajas: (1) las bacterias filamentosas forman aglomerados imposibles de sedimentar y esto es difícil de solucionar ya que hay que vaciar todo el tanque de aguas residuales con el consiguiente gasto que esto implica y (2) algunas bacterias pueden multiplicarse gracias a la materia orgánica, hasta que exista un exceso y se tenga que descontaminar el tanque, lo que supone también pérdidas económicas.

Estos inconvenientes se solucionan de forma fácil a partir de fangos activos magnéticos, que se pueden separar mediante un imán que puede ser estático o giratorio en el tanque de lavado. Algunos autores aseguran que esta separación magnética es 100 veces más rápida que la gravitacional.

Para verificar las propiedades en depuración, se hacen pruebas con la bacteria *Gordonia Amarae* y se observa, a pequeña escala, como la adición de sílice magnetizada permite que parte de las mismas quedan atrapadas sobre el composite y sean arrastradas con ayuda de un pequeño imán, como se puede observar en la figura 2.64.

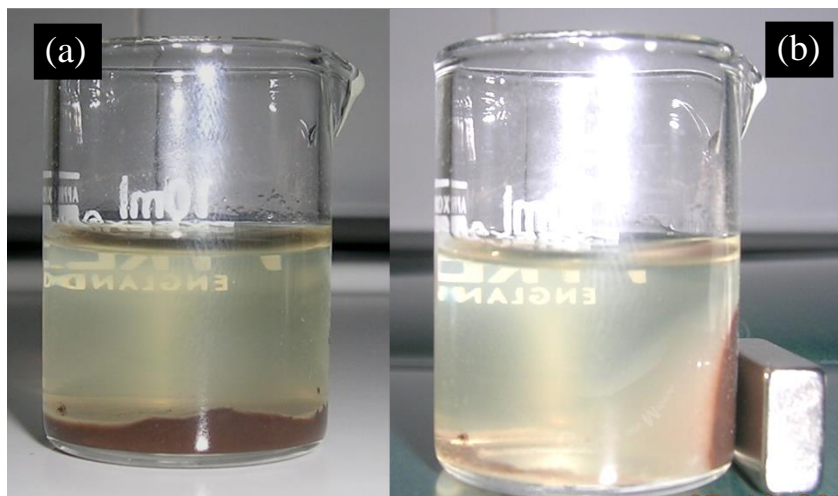


Figura 2.64. (a) Imágenes de muestra de biosílice magnetizada y bacterias (b) imágenes de biosílice magnetizada y bacterias en presencia de imán.

2.5. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se han descrito las síntesis de biosílices uniformes y porosas, funcionalizadas y sin funcionalizar, trabajando tanto en fase homogénea como en fase heterogénea (en presencia de escamas sólidas de quitosán). Además, también se ha descrito un ejemplo sencillo de impregnación de las biosílices con magnetita para conferirles propiedades magnéticas al composite resultante, para de esta forma ampliar el espectro de posibles aplicaciones.

En todas las síntesis de nanopartículas silíceas se han empleado condiciones biomiméticas. Si bien, se trabaja primero en condiciones muy próximas a las estrictamente biomiméticas, temperatura ambiente, concentraciones de poliamina bajas y pH neutro, es en las síntesis en presencia de quitosán, donde se ha trabajado en condiciones rigurosamente biomiméticas: temperatura ambiente, concentraciones de aditivo y precursor de Si bajas y pH neutro. Además se han realizado de acuerdo a un procedimiento experimental, “bioinspirado” en el proceso de biosilificación de las diatomeas, en el cual una navicilla de vidrio sería el SDV de los microorganismos, donde se inician los procesos de formación de la sílice y el quitosán sería el silafin, que es el responsable de promover los procesos de hidrólisis y condensación de la sílice.

Se ha observado también como se puede modular el tamaño de partícula, cuando se utiliza el tampón Na-fosfato (para controlar el pH) los tamaños son ligeramente mayores que cuando se emplea agua artificial marina. La concentración de fosfato se ha identificado previamente¹¹⁰ como un promotor del aumento de tamaño de partícula ya que favorece el tamaño de los agregados de poliamina en disolución. En el caso de las síntesis en fase heterogénea, en presencia de quitosán en forma de escamas sólidas, donde se debería descartar esta hipótesis, si se ha observado que la fuerza iónica del medio (que proviene bien del tampón de fosfato o del agua artificial marina) es la responsable de las diferencias observadas, como también se han encontrado referencias bibliográficas que ratifican esta hipótesis para sílices en las cuales se emplean dendrímeros como plantillas¹¹¹. Por lo que para las soluciones de tampón Na-fostato concentrada (1M) empleadas, en las que hay presente una alta concentración de relativamente pequeños cationes de Na^+ , estas pueden neutralizar de forma efectiva la carga negativa de los grupos SiO^- terminales, lo cual puede resultar en una importante disminución de las repulsiones electrostáticas entre partículas, facilitando un mayor crecimiento de las mismas.

En presencia de CTAB apenas se observan diferencias en tamaño de partícula. En estos casos, el proceso global está dominado por las interacciones iónicas entre los oligómeros de sílice y los agregados de surfactante (mecanismo S+I-) que limitan la posible modulación del tamaño o la forma. Se confirma por difracción de RX y por TEM la síntesis de nanopartículas mesoporosas, y presentan área superficial alta (valores de área Bet de 566 m^2/g) y distribuciones de poro estrechas, centradas en 2.9 nm.

Si comparamos estas biosílices mesoporosas con la MCM-41 se observa que presentan menores áreas y espesores de pared de poro significativamente mayores. A pH aproximadamente neutro existe una baja proporción de especies de silicio cargadas en disolución. Lo cual implica que para alcanzar la mínima densidad de carga negativa en la superficie para interaccionar con las micelas de surfactante debe ser necesario un mayor grado de polimerización, es decir paredes de mayor grosor. Esto garantiza una mayor estabilidad térmica, hidrotermal y mecánica.

Si las síntesis se realizan sin la presencia de quitosán o poliaminas a pH neutro no se observa formación de precipitado sólido, después de largos tiempos de reacción (aproximadamente una semana), ya que en estas condiciones la hidrólisis del TEOS, y como ocurre para todos los silicatos y alcóxidos de silicio, es extremadamente lenta^{13, 83,143}. Se ha verificado, por tanto, como el papel de los grupos amino de los aditivos, tanto en fase homogénea como en fase heterogénea, es vital para poder alcanzar rendimientos notables en el caso de las síntesis biomiméticas.

2.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Lopez P.J., G. C., Livage J. & Coradin T., *Curr. Nanosci.*,**2005**, 1, 73-83.
- ² Onda T.S., S. N., Tsuji K., *Langmuir*,**1996**, 12, 2125.
- ³ Aizenberg J., S. V. C., Yablon A. D., Weaver J.C., Chen.G., *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*,**2004**, (101), 3358.
- ⁴ Berthier, S., Charron E., Da Silva A., *Optics Commun.*,**2003**, 228-349.
- ⁵ Hansen WR, A. K., *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*,**2005**, 102, (2), 385-389.
- ⁶ Mann, S., *Biom mineralization: Principles and concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
- ⁷ Baeurlein, E., *Biom mineralization: Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, Wiley-VCH, 2004.
- ⁸ Estroff, L. A.; Hamilton, A. D., *Chem. Mater.*,**2001**, 13, 3227-3235.
- ⁹ Perry, C. C., *Biom mineralization*,**2003**, 54, 291-327.
- ¹⁰ Thamatrakoln, K., *J. Phycol.*,**2006**, 42, 10-10.
- ¹¹ Harrison, C. C.; Loton, N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,**1995**, 91, (23), 4287-4297.
- ¹² Vrieling, E. G.; Gieskes, W. W. C.; Beelen, T. P. M., *J. Phycol*,**1999**, 35, 548-559.
- ¹³ Brinker, C. J.; Scherer., G. W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990.
- ¹⁴ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck., J. S., *Nat.*,**1992**, 359, 710-714.
- ¹⁵ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker., J. L., *J. Am. Chem. Soc.*,**1992**, 114, 10834.
- ¹⁶ Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard., E. W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*,**1994**, 84, 53.
- ¹⁷ Cabrera, S.; Haskouri, J. E.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltrán-Porter, A.; Beltrán-Porter, D.; Marcos, M. D.; Amorós., P., *Solid State Sci.*,**2000**, 2, 405-420.
- ¹⁸ Haskouri, J. E.; Cabrera, S.; Caldes, M.; Alamo, J.; Beltran-Porter, A.; Marcos, M. D.; Amoros, P.; Beltran-Porter., D., *Int. J. Inorg. Mat.*,**2001**, 3, 1157-1163.
- ¹⁹ Haskouri, J. E.; Cabrera, S.; Guillem, C.; Julio Latorre; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Marcos, M. D.; Amorós, P., *Chem. Mater.*,**2002**, 14, 5015-5022.
- ²⁰ Haskouri, J. E.; Zárata, D. O.; Guillem, C.; Beltrán-Porter, A.; Caldés, M.; Marcos, M. D.; Beltrán-Porter, D.; Latorre, J.; Amorós., P., *Chem. Mater.* ,**2002**, 14, 4502-4504.
- ²¹ Haskouri, J. E.; Zárata, D. O.; Guillem, C.; Latorre, J.; Caldés, M.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Descalzo, A. B.; Rodríguez-López, G.; Martínez-Máñez, R.; Marcos, M. D.; Amorós, P., *Chem. Commun.*,**2002**, 4, 330 - 331.
- ²² Drum, R. W.; Gordon, R., *Trends Biotechnol.*,**2003**, 21, (8), 325-328.
- ²³ Reinman, B. E. F.; Lewin, J. C.; Volcani, B. E., *J. Cell Biol.*,**1965**, 4.
- ²⁴ Sun, Q.; Vrieling, E. G.; Santen, R. A. v.; Sommerdijk, N. A. J. M.,**2004**, 8, 111-120.
- ²⁵ Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S., *Nat.*,**1997**, 385.
- ²⁶ Davis, S. A.; Dujardin, E.; Mann, S., *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*,**2003**, 7, 273-281.
- ²⁷ Siddharth V. Patwardhan; Mukherjee, N.; Steinitz-Kannanb, M.; Clarson, S. J., *Chem. Commun.*,**2003**, 1122-1123.
- ²⁸ Brandstadt, K. F., *Curr. Opin. Biotechnol.*,**2005**, 16, 393-397.
- ²⁹ J.Lopez, P.; Gautier, C.; Livage, J.; Coradin, T., *Curr. Nanosci.*,**2005**, 1, 73-83.
- ³⁰ J.C.Lewin, *J.Gen. Physiol.*,**1955**, 39, 1-10.

- ³¹ E.Paasche, *Mar. Biol.*,**1973**, 19, 262-269.
- ³² Martin-Jezequel, V.; Hildebrand, M.; Brzezinski, M., *J. Phycol.*,**2000**, 36, 821-840.
- ³³ Peters, F.; Arin, L.; Marrasé, C.; Berdalet, E.; Sala, M. M., *J. Marine Syst.*,**2006**, 61, 134-148.
- ³⁴ Battacharyya, P., *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*,**1980**, 77, 6386-6390.
- ³⁵ Volcani, B. E.; Olsen, S.; Paasche, E., *Eur. J. Phycol.*,**1986**, 21, 183-190.
- ³⁶ Riedel, G. F.; Nelson, D. M., *J. Phycol.*,**1985**, 21, 168-171.
- ³⁷ Amo, Y. D.; Brzezinski, M. A., *J. Phycol.*,**1999**, 35, 1162-1170.
- ³⁸ Pamirsky, I. E.; Golokhvast, K. S., *Mar. Drugs*,**2013**, 11, 3155-3167.
- ³⁹ Pamirsky, I. E.; Golokhvast, K. S., *Marine Drugs*,**2013**, 11, 3155-3167.
- ⁴⁰ Kröger, N.; Deutzmann, R.; Sumper, M., *Science*,**1999**, 286, 1129-1132.
- ⁴¹ Sumper, M.; Kröger, N., *J. Mater. Chem.*,**2004**, 14, 2059-2065.
- ⁴² Sun, Q.; Vrieling, E. G.; Santen, R. A. v.; Sommerdijk, N. A. J. M., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8, 111-120.
- ⁴³ Javaheri, N.; Dries, R.; Burson, A.; Stal, L. J.; Sloop, P. M. A.; Kaandorp, J. A., *Scientific Reports*,**2015**, 5, 11652.
- ⁴⁴ Patwardhan, S. V.; Tilburey, G. E.; Perry, C. C.,**2011**, 27, 15135-15145.
- ⁴⁵ Baio, J. E.; Zane, A.; Jaeger, V.; Roehrich, A. M.; Lutz, H.; Pfaendtner, J.; Drobny, G. P.; Weidner, T., *J. Am. Chem. Soc.*,**2014**, 136, 15134-15137.
- ⁴⁶ Mituzani, T.; Nagase, H.; Ogoshi, H., *Chemical Letters*,**1998**, 133-134.
- ⁴⁷ Nils Kroger, R. D. a. M. S., *The Journal of Biological Chemistry*,**2001**, 276, (13), 26066-26070.
- ⁴⁸ Coradin, T.; Marchal, A.; Abdoul-Aribi, N.; Livage, J., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,**2005**, 44, 191-196.
- ⁴⁹ Foo, C. W. P.; Patwardhan, S. V.; Belton, D. J.; Kitchel, B.; Anastasiades, D.; Huang, J.; Naik, R. R.; Perry, C. C.; Kaplan, D. L., *PNAS*,**2006**, 103, 25.
- ⁵⁰ Kroger, N.; Deutzmann, R.; Bergsdorf, C.; Sumper, M., *PNAS*,**2000**, 97, (26), 14133-14138.
- ⁵¹ Noll, F.; Sumper, M.; Hampp, N., *Nano Letters*,**2002**, 2, (2), 91-95.
- ⁵² Sumper, M.; Brunner, E., *Adv. Func. Mater.*,**2005**, 16, 17.
- ⁵³ Patwardhan, S. V.; Mukherjee, N.; Clarson, S. J., *Silicon Chemistry*,**2002**, 1, 47-55.
- ⁵⁴ Patwardhan, S. V.; Clarson, S. J., *Materials Science and Engineering C*,**2003**, 23, 495-499.
- ⁵⁵ Patwardhan, S. V.; Clarson, S. J., *Polymer*,**2005**, 46, 4474-4479.
- ⁵⁶ Tomczak, M. M.; Glawe, D. D.; Drummy, L. F.; Lawrence, C. G.; Stone, M. O.; Perry, C. C.; Pochan, D. J.; Deming, T. J.; Naik, R. R., *JACS*,**2005**, 127, 12577-12582.
- ⁵⁷ Belton, D.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C., *Chem. Commun.*,**2005**, 3475-3477.
- ⁵⁸ Belton, D. J.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C., *J. Mater. Chem.*,**2005**, 15, 4629-4638.
- ⁵⁹ Coradin, T.; Roux, C.; Livage, J., *J. Mater. Chem.*,**2002**, 12, 1242.
- ⁶⁰ Coradin, T.; Durupthy, O.; Livage, J., *Langmuir*,**2002**, 18, 2331.
- ⁶¹ Ortiz de Zárate, D., *Nuevos materiales mesoporosos jerárquicos: Híbridos, xerogeles y capas delgadas*, Universidad de Valencia, 2005.
- ⁶² Brinker, C. J.; Y. Lu, A. S.; Fan, H., *Adv. Mater.*,**1999**, 11, 579-585.
- ⁶³ Hildebrand, M., *Prog. Org. Coat.*,**2003**, 47, (3-4), 256-266.
- ⁶⁴ Vrieling, E. G.; Gieskes, W. W. C.; Beelen, T. P. M., *J. Phycol.*,**1999**, 35, 548-559.
- ⁶⁵ Pickett-Heaps; Schimdt, A. M., *Progress Phycol. Res.*7, 1-169.
- ⁶⁶ Hazelaar, S.; Strate, H. J. v. d.; Gieskes, W. W. C.; Vrieling, E. G., *J. Phycol.*,**2005**, 41, 354-358.
- ⁶⁷ Gordon; Drum, *Int. Rev. Cytol.*,**1994**, 150, 243.

- ⁶⁸ Patwardhan, S. V., *Chem. Commun.*,**2011**, 47, 7567-7582.
- ⁶⁹ Wang, X.; Schroder, H. C.; Wiens, M.; Ushijima, H.; Muller, W. E., *Current Opinion in Biotechnology*,**2012**, 23, 570–578.
- ⁷⁰ Yang, W.; Lopez, P. J.; Rosengarten, G., *Analyst*,**2011**, 136, 42-53.
- ⁷¹ Giret, S.; Man, M. W. C.; Carcel, C., *Chem. Eur. J.*,**2015**, 21, 1-17.
- ⁷² Wang, Y.; Cai, J.; Jiang, Y.; Jiang, X.; Zhang, D., *Appl Microbiol Biotechnol*,**2013**, 97, 453-460.
- ⁷³ Luckarift, H. R.; Spain, J. C.; Naik, R. R.; Stone, M. O., *Nat. Biotechnology*,**2004**, 22, 211-213.
- ⁷⁴ Forsyth, C.; Yip, T. W. S.; Patwardhan, S. V., *Chem. Commun.*,**2013**, 49, 3191--3193.
- ⁷⁵ Zhao, W.; Ni, Y.; Fu, R.; Huang, X.; Shen, J., *Biosensors and Bioelectronics*,**2013**, 44, 1-5.
- ⁷⁶ Sowjanya, J. A.; Singh, J.; Mohita, T.; Sarvanan, S.; Moorthi, A.; Srinivasan, N.; Selvamurugan, N., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,**2013**, 109, 294-300.
- ⁷⁷ Croisier, F.; Jérôme, C., *European Polymer Journal*,**2013**, 49, 780-792.
- ⁷⁸ Zhang, Y.; Su, B.; Ramakrishna, S.; Lim, C., *Biomacromolecules* **2008**, 9, 36-41.
- ⁷⁹ Duan, B.; Yuan, X.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Li, X., *Eur Polym J*,**2006**, 42, 2013–2022.
- ⁸⁰ Li, L.; Hsieh, Y. L., *Carbohydr Res*,**2006**, 81, 341:374.
- ⁸¹ Venkatesan, J.; Ryu, B.; Sudha, P. N.; Kim, S.-K., *International Journal of Biological Macromolecules*,**2012**, 50, 393-402.
- ⁸² Jeffryes, C.; Agathos, S. N.; Rorrer, G., *Current Opinion in Biotechnology*,**2015**, 33, 23-31.
- ⁸³ Andre, R.; Tahir, M. N.; Natalio, F.; Tremel, W., *FEBS Journal*,**2012**, 279, 1737-1749.
- ⁸⁴ Silva, T. H.; Alves, A.; Ferreira, B. M.; Oliveira, J. M.; Reys, L. L.; Ferreira, R. J. F.; Sousa, R. A.; Silva, S. S.; Mano, J. F.; Reis, R. L., *International Materials Reviews*,**2012**, 0, 1-32.
- ⁸⁵ Wysokowski, M.; Behm, T.; Born, R.; Bazhenov, V. V.; Meißner, H.; Richter, G.; Szwarc-Rzepka, K.; Makarova, A.; Vyalikh, D.; Schupp, P.; Jesionowski, T.; Ehrlich, H., *Materials Science and Engineering C*,**2013**, 33, 3935-3941.
- ⁸⁶ Ehrlich, H.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Bazhenov, V. V.; Botting, J. P.; Ilan, M.; Ereskovsky, A. V.; Muricy, G.; Worch, H.; Mensch, A.; Born, R.; Springer, A.; Kummer, K.; D.V.Vyalikh; Molodtsov, S. L.; Kurek, D.; Kammer, M.; Paasch, S.; Brunner, E., *Chem. Mater.*,**2010**, 22, 1462-1471.
- ⁸⁷ Chang, J.-S.; Kong, Z.-L.; Hwang, D.-F.; Chang, K. L. B., *Chem. Mater.*,**2006**, 18, 702-707.
- ⁸⁸ Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., *Journal of colloid and interface science*,**1968**, 26, 62-69.
- ⁸⁹ Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J., *J. Mater. Chem.*,**2006**, 16, (11), 1013-1030.
- ⁹⁰ Nassif, N.; Livage, J., *Chem. Soc. Rev.*,**2011**, 40, 849-859.
- ⁹¹ Rosenholm, J. M.; Meinander, A.; Peulhu, E.; R. Niemi; Eriksson, J. E.; Sahlgren, C.; M. Linden, *ACS Nano*,**2009**, 3, 197.
- ⁹² Yong, K. T.; Roy, I.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., *J. Mater. Chem. Commun.*,**2009**, 19, 4655.
- ⁹³ Couleaud, P.; V.Morosini; Frochot, C.; Richeter, S.; Raehm, L.; Durand, J. O., *Nanoscale*,**2010**, 2, 1083.
- ⁹⁴ Gautier, C.; Abdoul-Aribi, N.; Roux, C.; Lopez, P. J.; Livage, J.; Coradin, T., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,**2008**, 65, 140-145.
- ⁹⁵ Allouche, J.; Boissiere, M.; Helary, C.; Livage, J.; Coradin, T., *J. Mater. Chem.*,**2006**, 16, 3120-3125.
- ⁹⁶ Mohammed, J. S., *Progress in Oceanography*,**2015**, 134, 451-473.

- ⁹⁷ J.C.Lewin, *J.Gen. Physiol.*,**1954**, 37, 589-599
- ⁹⁸ F.Azam; Hemmingsen, B. B.; B.E.Volcani, *Arch. Microbiol.*,**1974**, 97, 103-114.
- ⁹⁹ Snow, C. P., *Cambridge University Press*,**1964**.
- ¹⁰⁰ Gordon, R.; Sterrenburg, F. A. S.; Sandhage, K. H., *Journal Nanoscience and Nanotechnology*,**2005**, 5, 1-4.
- ¹⁰¹ Hildebrand, M., *Chem. Rev.*,**2008**, 108, (11), 4855-4874.
- ¹⁰² Hildebrand, M., *Biomineralization*, Wiley-VCH, New York,2004; p 159.
- ¹⁰³ Kosmulski, M.; Maczka, E.; Marczevska-Boczkowska, K.; Rosenholm, J. B., *Mar. Pollut. Bull.*,**2003**, 46, 120-122.
- ¹⁰⁴ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature*,**1992**, 359, 710.
- ¹⁰⁵ Kim, S.-S.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J., *Chem. Commun.*,**2000**, 1661.
- ¹⁰⁶ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*,**1938**, 60, 309-319.
- ¹⁰⁷ Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*,**1951**, 73, (1), 373-380.
- ¹⁰⁸ Iller, R. K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons, 1979.
- ¹⁰⁹ Chandran, S. P.; Hotha, S.; Prasad, B. L. V., *Curr. Sci.*,**2008**, 95, (9), 1327-1333.
- ¹¹⁰ Brunner, E.; Lutz, K.; Sumper, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*,**2004**, 6, 854.
- ¹¹¹ Knecht, M. R.; Sewell, S. L.; Wright, D. W., *Langmuir*,**2005**, 21, 2058
- ¹¹² Patwardhan, S. V.; Clarson, S. J.; Perry, C. C., *Chem. Commun.*,**2005**, 1113.
- ¹¹³ Tilburey, G. E.; Patwardham, S. V.; Huang, J.; Kaplan, D. L.; Perry, C. C., *J. Phys. Chem. B*,**2007**, 111, 4630.
- ¹¹⁴ Belton, D. J.; Deschaume, O.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C., *J. Phys. Chem. B*,**2010**, 114, 9947-9955.
- ¹¹⁵ Sahebi, M.; Hanafi, M.; Akmar, A. S. N.; Rafii, M. Y.; Azizi, P.; Tengoua, F. F.; Azwa, J. N. M.; Shabanmofrad3, M., *BioMed Research International*,**2015**, 1-16.
- ¹¹⁶ Belton, D.; Paine, G.; Patwardham, S. V.; Perry, C. C., *J. Mater. Chem.*,**2004**, 14, 2231.
- ¹¹⁷ Delak, K. M.; Sahai, N., *J. Phys. Chem. B*,**2006**, 110, 17819.
- ¹¹⁸ Payne, G. F.; Raghavan, S. R., *Soft Matter.*,**2007**, 3, 521.
- ¹¹⁹ Krajewska, B., *Enzyme Microb. Technol.*,**2004**, 35, 126.
- ¹²⁰ Chang, J. S.; Kong, Z. L.; Hwang, D. F.; Chang, K. L. B., *Chem. Mater.*,**2006**, 18, 702.
- ¹²¹ Payne, G. F.; Raghavan, S. R., *Soft Matter.*,**2007**, (3), 521.
- ¹²² Szegedi, A.; Konya, Z.; Mehn, D.; Solymar, E.; Pal-Borbely, G.; Horvath, Z. E.; Biro, L. P.; Kiricsi, I., *Appl. Catal. A*,**2004**, 272, 257.
- ¹²³ Bachari, K.; Millet, J. M. M.; Bonville, P.; Cherifia, O.; Figueras, F., *J. Catal.*,**2007**, 249, 52.
- ¹²⁴ Unob, F.; Wongsiri, B.; Phaeon, N.; Puanngam, M.; Shiwatana, J., *J. Hazard. Mater.*,**2007**, 142, 455.
- ¹²⁵ Zhang, Z.; Zhang, L.; Chen, L.; Chen, L.; Wan, Q.-H.,**2006**, 22, 514.
- ¹²⁶ Ma, Z. Y.; Liu, X. Q.; Guan, Y. P.; H.Z., L., **2006**, 275, 87-91.
- ¹²⁷ Tongpool, R.; Jindasuwan, S., *Sens. Actuators, B*,**2005**, 106, 523.
- ¹²⁸ Tartaj, P.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., *J. Phys. Chem. B*,**2003**, 107, 20.
- ¹²⁹ Barreca, D.; Blau, W. J.; Croke, G. M.; Deeney, F. A.; Dillon, F. C.; Holmes, J. D.; Kufazvinei, C.; Morris, M. A.; Spalding, T. R.; Tondello, E., *Microporous Mesoporous Mater.* ,**2007**, 103, 142.
- ¹³⁰ Yang, J.; Lee, J.; Kang, J.; Lee, K.; Suh, J. S.; Yoon, H. G.; Huh, Y. M.; Haam, S.,**2008**, 24, 3417-3421.
- ¹³¹ Machala, L.; Zboril, R.; Gedank, A., *J. Phys. Chem. B*,**2007**, 111, 4003.
- ¹³² Ramesh, S.; Prozorov, R.; Gedanken, A., *Chem. Mater.*,**1997**, 9, 2996.

- ¹³³ Cannas, C.; Gatteschi, D.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Sangregorio, C., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7721.
- ¹³⁴ Ennas, G.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Zedda, D.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Stanger, J. L.; Concas, G.; Spano, G., *Chem. Mater.* ,**1998**, 10, 495.
- ¹³⁵ Froba, M.; Kohn, R.; Bouffaud, G.; Richard, O.; van Tendeloo, G., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2858.
- ¹³⁶ Predoi, D.; Crisana, O.; Jitianub, A.; Valsangiacoma, M. C.; Raileanuc, M.; Crisanc, M.; Zaharescu, M., *Thin Solid Films*,**2007**, 24, 1037-1043.
- ¹³⁷ Zaharescu, M.; Crisan, M.; Jitianu, A.; Crisan, D.; Meghia, A.; Rau, I., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* ,**2000**, 19, 631.
- ¹³⁸ Clapsaddle, B. J.; Gash, A. E.; Satcher, J. H., Jr.; Simpson, R. L., *J. Non-Cryst. Solids*,**2003**, 331, 190.
- ¹³⁹ Szegedi, A.; Konya, Z.; Mehn, D.; Solymar, E.; Pal-Borbely, G.; Horvath, Z. E.; Biro, L. P.; Kiricsi, I.,**2004**, 272, 257.
- ¹⁴⁰ Guglielmi, M.; Principi, G., *J. Non-Cryst. Solids*,**1982**, 48, 161.
- ¹⁴¹ Tanaka, K.; Kamiya, K.; Matsuoka, M.; Yoko, T. J., *Non-Cryst. Solids* **1987**, 94, 356.
- ¹⁴² Solinas, S.; Piccaluga, G.; Morales, M. P.; Serna, C., *J. Acta Mater.*,**2001**, 49, 2805.
- ¹⁴³ Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., *J. Am. Chem. Soc.*,**1950**, 72, (12), 5705-5712.

CAPITULO 3
MATERIALES CARBONOSOS MACROPOROSOS
ORDENADOS SINTETIZADOS POR *REPLICACIÓN*

Un científico en su laboratorio, no es solo un técnico, es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.
Marie Curie.

3.1. INTRODUCCIÓN

3.1.1. Método de replicación o “templating” para la síntesis de materiales

El método de replicación o *templating* es uno de los más empleados para sintetizar materiales con dimensiones nanométricas, caso de las zeolitas o con dimensiones micrométricas, como son los cristales fotónicos. Como plantilla o *template* se pueden emplear una gran variedad de formas/especies que incluyen moléculas, agregados moleculares, nanopartículas, coloides e incluso materiales biológicos como virus. Los agregados moleculares y las moléculas orgánicas son los más empleados para inducir porosidad a los sólidos y se denominan plantillas blandas (traducción literal del término inglés *soft-template*). Por otro lado, los sólidos porosos que obtenemos en el caso anterior se pueden emplear como *hard-templates* o plantillas duras para obtener réplicas, a menudo replicas inversas, de los mismos.

La clave para realizar con éxito una síntesis de replicación es seleccionar adecuadamente la plantilla que nos permita la obtención de la estructura deseada y que a su vez esta plantilla sea fácil de eliminar.

Una buena manera de explicar lo que es un proceso de replicación empleando plantillas rígidas o semi-rígidas es comparándolo con la milenaria técnica de fundición de metales. En los procesos de *hard-template*, primero se ha de elegir un objeto poroso rígido y este será nuestra plantilla o “molde” en el símil del metal y luego hay que encontrar un precursor, generalmente líquido, el cual bien se adhiera a la superficie de la plantilla o rellene los espacios huecos de la misma. Después de una serie de procesos, el precursor se transforma en un material sólido. Si comparamos con el proceso de fundición, el sólido sería el fundido en el molde y una vez se eliminara la plantilla o molde se liberaría el fundido. En caso de que el precursor estuviera recubriendo la superficie de la plantilla, lo que se obtendría sería una réplica hueca de la plantilla, pero en cambio, si el precursor hubiera rellenado por completo los espacios huecos en el interior de la plantilla, lo que se obtendría sería el negativo de la plantilla.

En el proceso de replicación en el que se emplean plantillas blandas, un ejemplo muy ilustrativo es el de la formación de materiales con mesoporos ordenados, que se fabrican a partir de surfactantes, moléculas anfifílicas formadas por regiones hidrofóbicas e hidrofílicas, como *soft-templates*. En agua o disolventes polares, estos surfactantes pueden organizarse en agregados supramoleculares denominados micelas. Si se alteran ciertas variables (temperatura, presión, concentración de surfactante), es posible que las micelas se organicen aún más, experimentando una transición de fase a un estado de cristal líquido liotrópico que significa que por un lado presenta orden y orientación tipo cristal y por otro lado presenta movilidad de sus componentes como si se tratara de

un líquido¹. Además, ciertos precursores inorgánicos pueden generar estructuras sólidas y ordenadas bien condensando de forma cooperativa con moléculas de surfactante, o polimerizando alrededor de una fase cristal líquido. Es este caso y a diferencia del proceso de replicación mediante plantillas rígidas, el precursor también participa activamente en la organización de la plantilla blanda. Después de procesar y eliminar el cristal líquido, se obtiene un material poroso mesoestructurado que es la réplica cristalina de la plantilla empleada.

Investigaciones posteriores han llevado a una gran versatilidad de procesos que no se quedan en los primeros materiales mesoporosos de SiO₂ descubiertos en la década de los 90. Incluso hay nuevas síntesis que combinan plantillas rígidas y blandas².

3.1.1.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE REPLICACIÓN DE PLANTILLAS RÍGIDAS

Una vez se ha seleccionado la plantilla rígida, el siguiente paso es sintetizar el material réplica. Los métodos generales empleados en el caso de plantillas réplica, que también son adecuados para el caso de cuando se combinan plantillas rígidas y blandas, son los siguientes:

- Replicación de estructuras macroscópicas

Como se puede ver en la figura 3.1, cuatro pasos son necesarios para sintetizar un material poroso a partir de una plantilla rígida. Los precursores más empleados suelen ser especies en disolución, aunque partículas sólidas o moléculas de gases también pueden utilizarse. Para la formación del material inorgánico réplica, el precursor empleado más sencillo es una sal disuelta en un disolvente polar, unos de los más comunes son los alcóxidos disueltos en alcoholes alifáticos. En presencia de alcóxidos de metales, generalmente se necesita un medio ácido o básico para favorecer la formación del material inorgánico final. Cuando se utiliza un precursor de silicio, uno de los reactivos más comunes, como ya vimos en el capítulo anterior, es el TEOS, en mezcla con ácido clorhídrico y etanol. Para la síntesis del material carbonáceo se pueden emplear oligómeros de fenol-formaldehído de bajo peso molecular en disolvente polar. En este caso, es necesario añadir como catalizador un ácido para favorecer la polimerización de los oligómeros³.

El siguiente paso, consiste en la impregnación de la plantilla con el precursor, bien por infiltración o por recubrimiento, como se puede ver en la figura 3.1. En esta etapa es crítico que la impregnación sea uniforme y para ello hay que tener en cuenta varios aspectos, como que la disolución del precursor tenga afinidad por la superficie de la plantilla, por ejemplo que sean de similar polaridad y que tenga la suficiente baja viscosidad para poder rellenar o cubrir fácilmente la plantilla. En ocasiones, es necesario emplear disolventes adicionales sin diluir demasiado la mezcla o aditivos (por ejemplo reductores de tensión superficial o humectantes) para favorecer esta etapa. También se pueden utilizar, aunque es menos frecuente, técnicas de vacío para por un lado mejorar la infiltración en caso

de precursores de baja viscosidad o para eliminar el exceso de disolvente. Otro aspecto importante a considerar es que hay que observar que el precursor no afecte ni química ni físicamente a la plantilla, es decir, que no llegue a disolver la plantilla o a producir cambios de encogimiento o deformación en la misma.

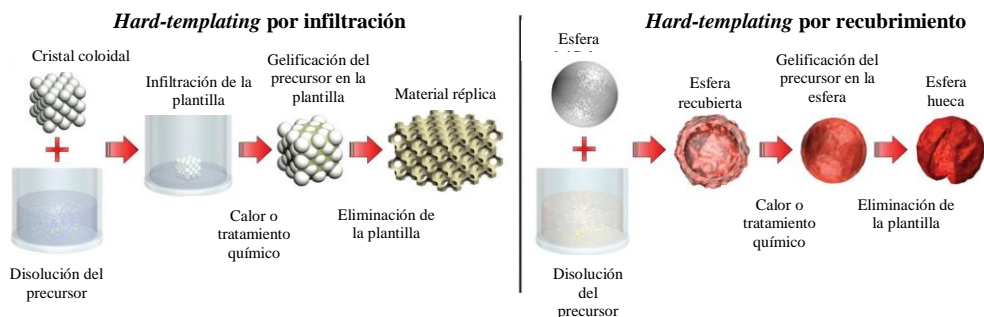
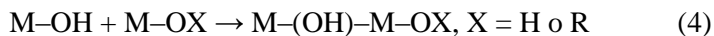
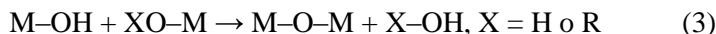


Fig. 3.1.- Esquemas que resumen los procesos de replicación mediante plantillas rígidas: por infiltración y por recubrimiento.

Una vez el precursor ya ha impregnado la plantilla, es necesario que se transforme en un material sólido, para ello se emplearán tratamientos físicos o químicos. En el caso de utilizarse óxidos inorgánicos, las estrategias de química sol-gel son las más empleadas. Primero se produciría la hidrólisis de la sal (1) o el alcóxido (2) y después por catálisis ácida o básica se iniciarían los procesos de condensación que formarían los enlaces oxo- (3) o hidroxio- (4) entre los átomos de los metales o metaloides.



Para consolidar la estructura del material réplica, a menudo se necesitan altas temperaturas (>300°C), que por una lado aumentan el grado de condensación y por otro lado ayudan a eliminar residuos que queden en la plantilla, por ejemplo de los disolventes empleados. El paso final, aunque a veces es opcional, siempre es la eliminación de la plantilla. El ataque químico, suele ser una de las vías más comunes que se aplica por ejemplo para plantillas de óxidos. Para el caso, por ejemplo, de plantillas que contienen SiO₂ el ataque químico se suele realizar en caliente y con hidróxidos alcalinos concentrados o con ácido fluorhídrico (HF)⁴.

Por el contrario, cuando se han empleado plantillas poliméricas, el método más común para eliminarlas es por tratamiento térmico en atmósfera rica en O₂.

- Replicación empleando plantillas por vía *in situ*

En los procesos de este tipo no es necesaria la etapa de infiltración o recubrimiento sino que la plantilla se forma durante el tratamiento térmico o químico. En este caso aspectos determinantes en la morfología de poros de la réplica final son el control de la cantidad de la plantilla y su localización. El contenido de la plantilla es por ejemplo fácil de controlar, en principio, dado que se podría aumentar la cantidad de precursor en caso de ser necesario, aunque es preciso haber estudiado bien previamente la compatibilidad de todos los componentes del precursor así como evitar que un exceso del mismo pueda dar lugar a estructuras-réplica frágiles que colapsen en la etapa de eliminación de la plantilla. También hay que evitar una baja cantidad de precursor que podría no rellenar bien la plantilla y producir poros cerrados. Otros parámetros a tener en cuenta son la temperatura de reacción, concentración de los precursores y presencia o no de catalizadores.

- Replicación con partículas discretas

En este tipo de proceso, los pasos básicos son muy similares a los mostrados en la figura 3.1 (en el esquema de la derecha). Aunque se plantea un reto importante si se compara con el *hard-templating* por recubrimiento, y es el tamaño reducido de las partículas discretas. Cuando las partículas que actúan de plantilla se dispersan en el precursor, éste debe de ser compatible con la superficie de las partículas y atraparlas con facilidad. Problemas que se podrían observar es que el precursor precipitara sin haber recubierto la plantilla o habiendo precipitado en otras superficies del medio de reacción. Para conseguir llevar a cabo con éxito la replicación se pueden modificar a nivel superficial las partículas, pero para ello se deben tener en cuenta las reacciones o interacciones intermoleculares que se producen. En muchos casos, interacciones electrostáticas pueden dirigir al precursor hacia la superficie a tratar y dirigir el proceso de recubrimiento. En el caso de emplear esferas poliméricas, a menudo pueden llevar una carga del iniciador empleado en su síntesis o pueden ser funcionalizadas con carboxilatos. O en el caso de emplear esferas de SiO₂, como hemos visto en otros capítulos de la presente tesis, debido a la presencia de grupos hidroxilo superficiales, ofrecen muchas opciones de funcionalización, por ejemplo con aminas alifáticas.

Una vez, se han optimizado todas las variables anteriores y se han definido las modificaciones más apropiadas, tiene lugar el proceso de recubrimiento. Los precursores, la sal o el alcóxido, se añaden a la solución y éstos precipitan o condensan en la superficie de las partículas empleadas como plantillas, bajo un control estricto del grado y localización de la precipitación/condensación como se ha mencionado.

3.1.1.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE REPLICACION MEDIANTE PLANTILLAS BLANDAS

Las síntesis de materiales réplica mediante plantillas blandas, las cuales se resumen en la figura 3.2, son las siguientes:

- Ensamblaje cooperativo

Muchas síntesis hidrotermales de materiales ordenados mesoporosos ocurren vía el ensamblaje simultáneo entre el precursor y el surfactante. Durante este proceso de unión cooperativa o precipitación, se forman inicialmente pequeños *clusters* de precursores inorgánicos (u orgánicos) en disolución que se unen mediante interacciones electrostáticas a los surfactantes iónicos. Conforme la síntesis progresa, los híbridos precursor-surfactante van generando estructuras cada vez más grandes hasta que finalmente se forma una fase cristal-líquido entorno al precursor y precipita. Es esencial que la condensación del precursor no ocurra rápidamente porque en ese caso se podría formar una mesoestructura desordenada o incluso no llegar a formarse.

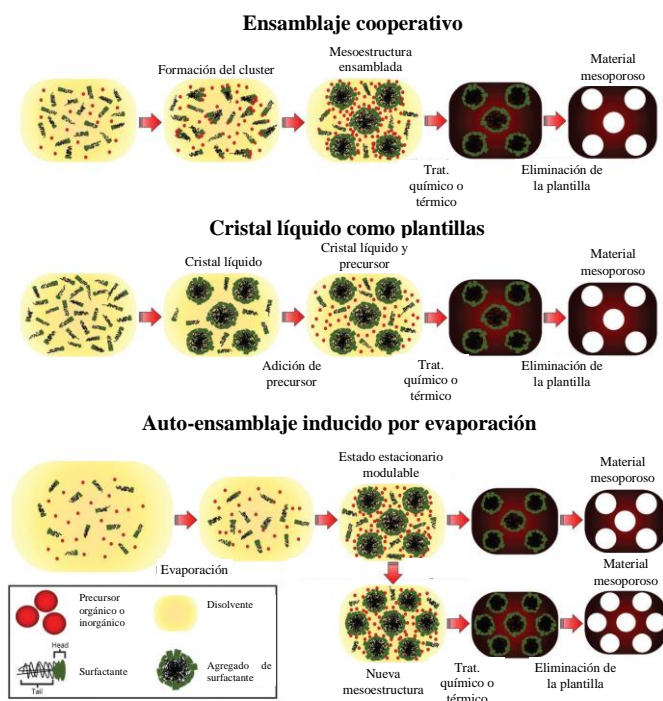


Fig. 3.2.- Esquemas que resumen los diferentes procesos de replicación mediante plantillas blandas.

- Cristal líquido como plantilla

A mediados de los 90, se demostró una ruta alternativa para la síntesis de materiales mesoporosos mediante plantillas blandas², el proceso de replicación mediante verdaderos cristales líquidos (LCT, “true liquid crystal templating”). En este proceso antes de la condensación de la red inorgánica se forma una fase de cristal líquido que actuaría de plantilla. Como en el símil empleado para el proceso de réplica de plantillas rígidas, el fundido sería el material inorgánico y el molde sería el cristal líquido. Aunque es muy similar al *hard-templating*, son necesarias unas condiciones especiales, ya que es necesario trabajar a concentraciones altas de surfactante. Al aumentar la concentración del surfactante, la viscosidad de la disolución del precursor aumenta de forma considerable, lo que complica su utilización como multi-plantillas. Pero si lo hace compatible con ciertos precursores de metales nobles, como el ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6 y lo hace una método de síntesis muy apropiado para la preparación de materiales mesoporosos de metales.

Al igual que ocurre en el ensamblaje cooperativo, es vital que el precursor no condense demasiado rápido o interfiera en el proceso de autoensamblaje de los surfactantes en fases tipo cristal líquido.

- Auto-ensamblaje inducido por evaporación

Este proceso, conocido por sus siglas en inglés como EISA (“Evaporation-induced self-assembly”) es ampliamente empleado para la síntesis de films mesoporosos delgados y en procesos de plantillas múltiples. Es un proceso que se puede entender de forma muy similar al proceso de réplica mediante plantillas de cristal líquido pero con interacciones adicionales como aquellas que ocurren en la interfase sólido-líquido. En este caso, se parte de una disolución diluida que contiene un disolvente volátil, como puede ser etanol, un precursor inorgánico/orgánico y un surfactante. Esta disolución se extiende sobre una superficie grande que permita la evaporación. Durante la evaporación la solución se va concentrando cada vez más y se alcanza el valor de cmc del surfactante. En este punto, o después de la pérdida del disolvente, el contenido en agua alcanza el equilibrio con el medio y se forma la fase cristal-líquido. Muchos precursores no condensan completamente en esta fase y la humedad relativa del medio podría de forma significativa cambiar la mesoestructura. Esta condición es lo que se llama estado estacionario modulable. Después de la condensación del precursor alrededor de la fase de cristal líquido se define la mesoestructura. Al igual que en los casos anteriores, si la condensación ocurre demasiado pronto, se podría no llegar a generar una estructura mesoporosa réplica o se podría obtener una estructura mesoporosa desordenada *tipo gusano*.

3.1.2. Método de replicación o “templating” para la obtención de materiales mesoporosos ordenados

Los materiales obtenidos por el método de replicación a partir de plantillas tienen aplicaciones en campos muy diversos y emergentes como es el caso de la electrónica molecular y la fotónica. Mientras que las zeolitas, sintetizadas empleando plantillas moleculares, se vienen utilizando ampliamente desde hace bastantes décadas en la industria química, con un consumo anual del orden de miles de toneladas por año, los sólidos mesoporosos ordenados, sintetizados utilizando como plantillas agregados supramoleculares, están comenzando a utilizarse mucho más recientemente.

Las zeolitas llevan siendo investigadas más de 150 años. La primera zeolita se descubrió en 1756 por A.F.Cronstedt, que le dio el nombre, tomado del griego “piedra que hierve” debido a su propiedad de perder agua al ser calentadas. En 1920 ya se conocían sus propiedades de adsorción selectiva de sustancias por lo que se denominaron “tamices moleculares”, y en la década de los 40 se inician los estudios encaminados a la preparación de zeolitas sintéticas debido a que ya existía una gran demanda comercial y escasez de materias primas. Pero es en 1960, con la introducción de los cationes de amonio cuaternarios como agentes directores estructurales (a escala molecular), cuando se produce un resurgimiento en la química de las zeolitas.

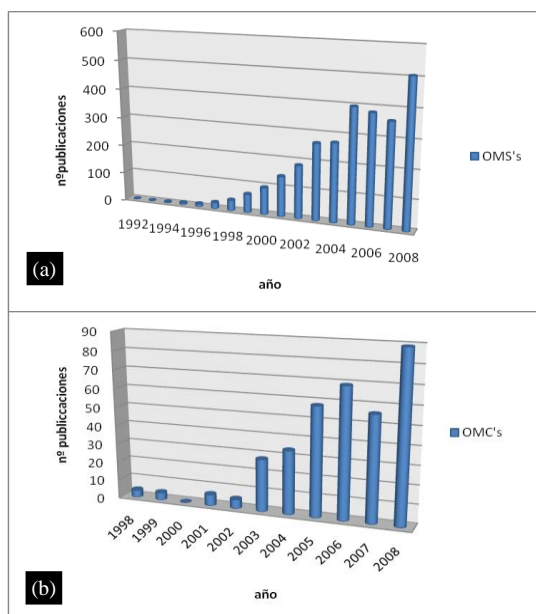


Fig. 3.3.- Evolución del número de publicaciones por año de los OMS's, materiales silíceos mesoporosos ordenados (a) y OMC's, materiales carbonáceos mesoporosos ordenados (b).

No es hasta 30 años más tarde, cuando se inicia una verdadera revolución en ciencia y química de materiales⁵ (figura 3.3.a) con el descubrimiento en 1992, por parte de los investigadores de la compañía Mobil,⁵ de una nueva familia de sílices mesoporosas ordenadas (OMS), denominadas M41S.

El uso de plantillas orgánicas y, en especial, su aumento de tamaño hasta una escala supramolecular, les permitió expandir el intervalo de diámetros de poro en sílices y silicoalúminas a la zona de los mesoporos. Así, describieron y caracterizaron la familia de sólidos mesoporosos ordenados M41S gracias al uso de micelas de surfactante como plantillas (figura 3.4).

Los materiales mesoporosos con geometrías regulares tienen un gran interés debido al gran potencial que tienen en una gran variedad de aplicaciones prácticas como son catálisis, adsorción, separación, usos médicos, sensores, ecología y nanotecnología⁶⁻⁸. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los materiales mesoporosos son aquellos materiales que presentan tamaños de poros en el rango entre 0.2-2.0 nm. Aunque Kuroda fue el primero, en 1990, en describir la preparación de sílices mesoporosos con distribución uniforme de poros, y más en concreto la kanemita laminar (FSM-16). Es dos años más tarde cuando se produce el gran descubrimiento de la familia de las M41s⁵, con estructuras de poros uniformes, altas áreas específicas y volúmenes de poro, que incluye a las sílices MCM-41 hexagonal⁹, MCM-48 cúbica¹⁰ y MCM-50 laminar¹¹.

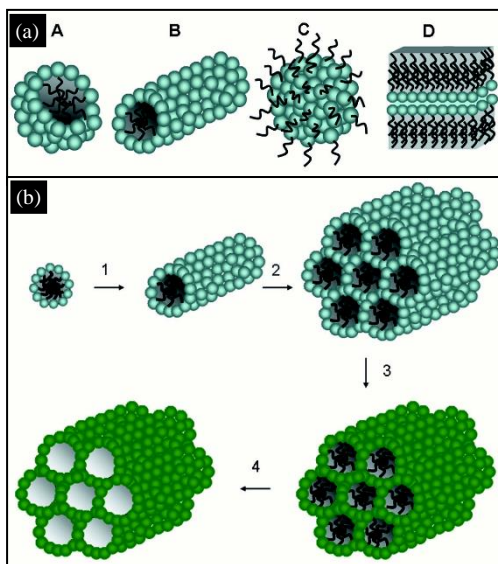


Fig. 3.4.¹²- a) Estructuras micelares características de los surfactantes: A) esfera, B) cilindro, C) micela inversa y D) laminar; b) Esquema del mecanismo de síntesis de MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido. 1) Formación de micelas cilíndricas de surfactante, 2) organización hexagonal de micelas cilíndricas, 3) formación de la capa de sílice y 4) eliminación del surfactante.

Como se puede observar en la figura 3.5, los materiales mesoporosos se forman básicamente a partir de la condensación de la sílice alrededor de las micelas de la plantilla y seguida de una efectiva eliminación de la plantilla por un método apropiado como puede ser la calcinación o la extracción química.

Tras estos descubrimientos pioneros, una gran variedad de nuevos materiales mesoporosos fueron descritos. Por ejemplo, sílices mesoporosas hexagonales (HMS),¹³ preparadas empleando aminas neutras como plantillas y que presentan una estructura hexagonal ligeramente desordenada, paredes de poro gruesas, alta estabilidad térmica tras la calcinación en aire y tamaño de cristalito más pequeño (lo cual genera una mesoporosidad textural adicional que favorece un mejor acceso a la red de mesoporos). La Universidad del Estado de Michigan sintetizó el material MSU-1¹⁴ a partir de óxido de polietileno (PEO) como agente director estructural y presenta una estructura desordenada de canales. Este material tiene grandes espesores de pared y tamaño de partícula pequeño con una importante porosidad textural debido a los poros que se forman entre partículas relativamente pequeñas. Un ejemplo de material ampliamente utilizado, es la SBA-15^{15, 16} (Santa Barbara Amorphous-15), que es una sílice mesoporosa con poros grandes y ordenados, paredes de poro gruesas y estructura hexagonal en dos dimensiones, que se obtiene a partir de Pluronic P123 (copolímero anfífilo tribloque de óxido de polietileno) y óxido de propileno como agente director estructural en medio ligeramente ácido. Los poros de los materiales tipo SBA presentan diámetros de poros modulables en el rango entre 5 y 30nm y presentan estabilidades hidrotermales superiores a otros materiales mesoporosos.

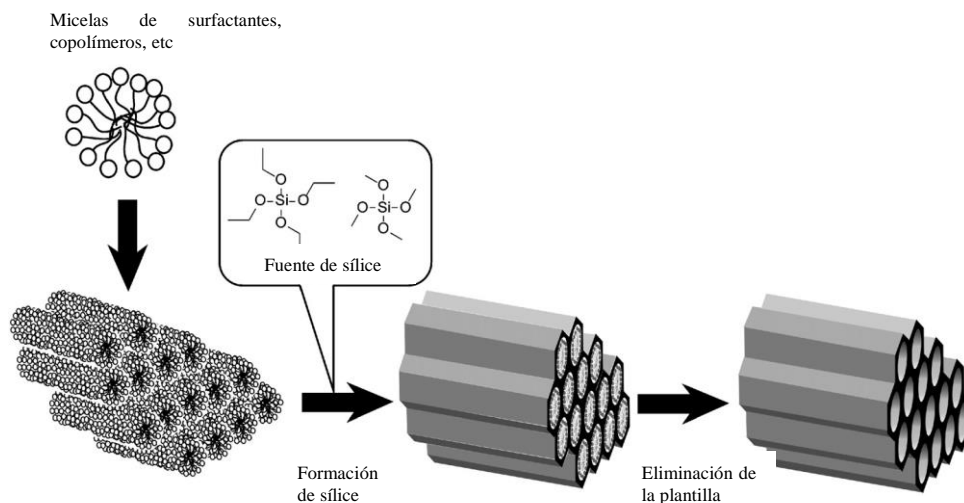


Fig. 3.5. - Concepto general de la síntesis de sílice mesoporosa a partir de una plantilla⁸.

Los materiales mesoporosos no solo son en base a silicio. No solo se han descrito ampliamente la preparación de sílices mesoporosas que incorporan heteroátomos como Cu, Zn, Al, B, Ga, Fe, Cr, Ti, V y Sn, en la red de sílice mesoporosa, sino también otros tipos de materiales que no son sílices como es el caso de óxidos metálicos (TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 y V_2O_5), así como aluminofosfatos.

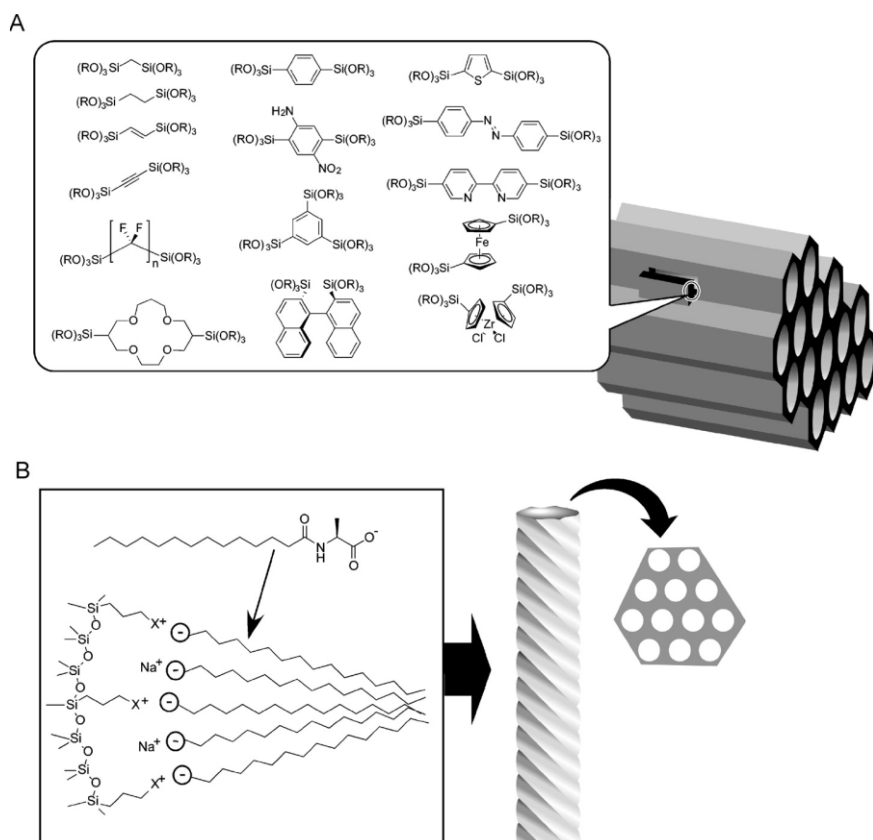


Fig. 3.6. - Ejemplos de síntesis modificadas de materiales mesoporosos: (A) organosílices mesoporosas periódicas a partir de varias fuentes de silicio multi-funcionalizadas; (B) sílices mesoporosas con formas quirales sintetizadas a partir de surfactantes quirales.

Otras investigaciones han revelado que al emplear plantillas diseñadas como resultado de síntesis orgánicas o precursores inorgánicos conteniendo grupos funcionales, se obtienen materiales mesoporosos con propiedades estructurales únicas, como por ejemplo los mostrados en la figura 3.6. Por un lado, los materiales tipo PMO (periodic mesoporous organosilicates), que son organosilicatos mesoporosos periódicos, y que fueron descubiertos por tres grupos

independientes en 1999, los equipos de Inagaki¹⁷, Ozin¹⁸ y Stein¹⁹. El método consiste en emplear moléculas orgánicas que tienen múltiples grupos de alcóxi-silano como precursor de sílice de forma que se introducen varios grupos orgánicos en la estructura final (figura 3.6.a). Por otro lado, la quiralidad fue introducida por primera vez en los materiales mesoporosos empleando plantillas de surfactante quirales²⁰ (ver fig. 3.6.b), donde el agente director estructural es un nuevo surfactante basado en alanina que produce estructuras con cilindros helicoidales regulares de diámetro 130-180nm y longitud de 1-6mm, en cuyo interior se alinean hexagonalmente canales mesoscópicos de 2.2nm enrollados juntos en una dirección particular.

Como se ha resumido brevemente en estos últimos párrafos se han sintetizado muchos materiales mesoporosos a partir de tecnologías innovadoras que son básicamente sílices mesoporosas. Pero principalmente en el siglo XXI se han desarrollado materiales mesoporosos basados en otros tipos de materiales no silíceos como son por ejemplo la familia de los carbones, nitruros de carbono, nitruros de boro y nitruros de boro y carbono. Además, cabe destacar investigaciones más recientes que van encaminadas a la obtención de compuestos híbridos de materiales mesoporosos y estructuras relacionadas con materiales biológicos.

3.1.3. Obtención de carbones porosos empleando plantillas

En los últimos años la investigación intensiva en el área de materiales mesoporosos ordenados (OMM) ha llevado a importantes descubrimientos. En 1986 Knox et al.²¹ descubrieron que tras impregnar, polimerizar y carbonizar los precursores poliméricos con los que habían impregnado gel de sílice habían obtenido, previa disolución de la plantilla de sílice empleada, un carbón mesoporoso con una estructura rígida que exhibía también microporosidad, con 500 m²/g de área superficial y un volumen de poro grande de 2 cm³/g. Además este carbón puede ser grafitizado con un grado de grafitización considerable y preservando un área superficial de 150 m²/g. A partir de la obtención de este carbón que retenía la morfología de las partículas de la plantilla se obtuvo carbón grafitizado con forma de partículas esféricas de tamaño apropiado para cromatografía de alta eficiencia (HPLC). Estudios posteriores mostraron que el gel de sílice²² es una plantilla apropiada para la síntesis de carbones con áreas específicas elevadas y volúmenes de mesoporo grandes. Tras estos trabajos se sintetizaron carbones microporosos empleando materiales laminares²³, membranas de alúmina anodinadas,²⁴ y zeolitas con estructuras de poro tridimensionales²⁵. Los primeros carbones que se obtuvieron utilizando como plantilla zeolitas con estructuras porosas tridimensionales retenían la morfología de las partículas de zeolita pero no reproducían la estructura periódica interna de éstas. Por el contrario

cuando se utilizaron ópalos silíceos sintéticos con estructuras ordenadas²⁶⁻²⁸ se obtuvieron con éxito carbones macroporosos ordenados.

Los carbones porosos son materiales indispensables en muchas aplicaciones científicas modernas. Son por ejemplo ampliamente utilizados como electrodos en baterías, super-condensadores, pilas de combustible, como adsorbentes en procesos de separación, como soporte en procesos importantes catalíticos y en almacenamiento de gases. Sus usos en tan diversas aplicaciones están directamente relacionados, no solo con sus magníficas propiedades físicas y químicas, tales como conductividad eléctrica y térmica, estabilidad química y baja densidad, sino también por su amplia disponibilidad²⁹⁻³³. Y más en concreto estos materiales de carbono, con tamaños de poro dentro de la nanoescala y preparados a partir de plantillas inorgánicas silíceas periódicas, están recibiendo cada vez más atención debido a su gran versatilidad y selectividad de formas que hacen que sean de gran utilidad en sistemas de separación por cromatografía, catalizadores, nanoreactores, condensadores, electrodos de baterías, dispositivos de almacenamiento de energía y dispositivos biomédicos.

Muchos avances se han alcanzado en la tecnología del Carbón en los últimos años, gracias a la mejora continua de los métodos de fabricación existentes y al desarrollo e introducción de nuevos métodos de síntesis.

Los materiales de carbón porosos pueden clasificarse de acuerdo a sus diámetro de poro como microporosos (tamaño de poro <2nm), mesoporosos (2nm < tamaño de poro < 50nm) y/o macroporosos (tamaño de poro >50nm). Los materiales de Carbono convencionales, tales como el Carbón activo o los tamices moleculares de Carbón, son sintetizados mediante pirolisis a temperaturas elevadas y activación química o física de precursores orgánicos como carbón mineral, cáscara de fruta, lana, o polímeros. Estos materiales presentan distribuciones de poro relativamente amplias, en la escala de los micro y mesoporos, se producen en cantidades industriales y son ampliamente empleados en adsorción, separación y catálisis³³. A pesar de su amplio uso a nivel industrial, los métodos convencionales de síntesis presentan ciertas limitaciones debido por ejemplo a que se pueden colapsar las estructuras porosas durante los tratamientos a alta temperatura o que presenten baja conductividad debido a la presencia de defectos. Es por estas limitaciones que se han y están realizando grandes esfuerzos hacia otros métodos de síntesis los cuales incluyen los siguientes procedimientos: (a) métodos físicos y químicos combinados o alto grado de activación física, (b) carbonización de precursores de carbón compuestos por un componente termoestable y otro térmicamente inestable, (c) activación catalítica de precursores de carbón con óxidos de metales o compuestos organometálicos, (d) carbonización de aerogeles o criogeles, (e) síntesis mediante procesos de replicación a partir de plantillas rígidas a partir de impregnación, carbonización y eliminación de la plantilla y (f) auto-ensamblaje mediante plantillas blandas a través de co-condensación y carbonización. Empleando los métodos de a) hasta d) se obtienen materiales carbonáceos mesoporosos con amplias distribuciones de poro y microporosidad significativa. Todos estos métodos son menos atractivos y están menos

relacionados con los últimos desarrollos que se centran más en el uso de plantillas, a partir de las cuales se pueden sintetizar carbones mesoporosos con gran control de la forma y tamaño de los mesoporos. Debido a la intensa investigación referente a los procesos de replicación, se ha probado que son los métodos más exitosos para la preparación de carbones mesoporosos con distribuciones de poros estrechas y estructuras de poro bien definidas.

3.1.4. Carbones mesoporosos ordenados

El reciente descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados^{5, 13, 34} proporcionó una nueva generación de plantillas de sílice, apropiadas para la obtención de carbones mesoporosos con estructuras mesoporosas ordenadas. Ryoo y colaboradores³⁵ sintetizaron por primera vez carbones mesoporosos ordenados utilizando sílice tipo MCM-48 de simetría *Ia3D* como plantilla. Fueron denominados CMK-1 y presentan estructuras porosas que consisten en dos sistemas de poros con estructura en zigzag y no conectados.

El procedimiento experimental empleado fue el siguiente: se impregnó en primer lugar la MCM-48 con sucrosa en presencia de ácido sulfúrico, se secó a 100°C y 160°C y después se repitió de nuevo tanto la impregnación como el secado por segunda vez. La muestra obtenida se carbonizó a vacío a 900°C y se eliminó la plantilla silíceica con una disolución de NaOH en medio etanol/agua. Otros precursores apropiados para la síntesis de CMK-1 son: glucosa, xilosa y alcohol furfurílico. Para el caso del alcohol furfurílico no es necesario el uso de ácido sulfúrico, pero si la presencia de sitios de Al con carácter ácido (en forma de especies tipo aluminosilicato) incluidos en la propia plantilla para asegurarse una correcta carbonización (ver figura 3.7.). Por tanto, previo a la impregnación con alcohol furfurílico, hay que modificar la superficie de la plantilla creando centros ácidos con especies de Al, para que puedan actuar como centros activos en la polimerización del alcohol furfurílico.

La sílice mesoestructurada SBA-15 presenta una estructura de canales de 5-30 nm interconectados por microporos (diámetro < 1 nm). Estos microporos son los que facilitan la fiel reproducción e integridad de la plantilla de sílice por parte del carbón (como demostraron tanto por DRX como por microscopía electrónica). El carbón resultante presenta una gran capacidad de adsorción, al igual que ocurría con la CMK-1, y altos valores tanto de área superficial (1500m²/g) como de volumen de poro (1.3 cm³/g).

Más recientemente, Vinu y coautores han descrito la síntesis de nanocarbones que se obtienen a partir de materiales de sílice mesoporosas tipo jaula, KIT-5, como se ilustra en la figura 3.7.d.

También se han descrito varios trabajos^{32, 36-38} en los que mediante una cuidadosa infiltración del precursor de carbón se consigue mantener el orden del microporo en el carbón poroso final, empleando zeolita Y, zeolita β y zeolitas EMC-2 como plantillas.

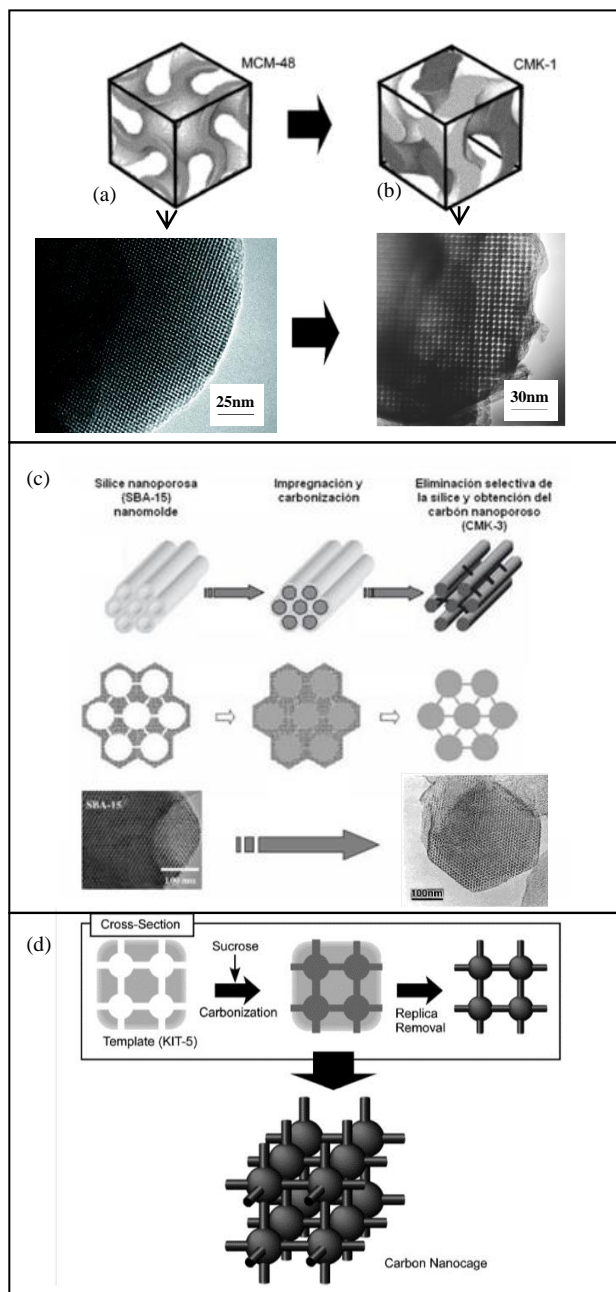


Fig. 3.7. a) Sílice con mesoporosidad ordenada de forma cúbica conocida como MCM-48¹²; b) carbón³⁵ obtenido a partir de la MCM-48 como template; c) carbón³⁹ mesoporoso ordenando (CMK-3) obtenido a partir de la sílice mesoestructurada SBA-15; d) Síntesis de nanojaula de carbón y vista en 3D de una sección simplificada.

Los primeros OMC's se obtuvieron por tanto por llenado, con precursores de carbono adecuados, de los poros de las nanoestructuras de sílice empleadas como plantillas, seguido de la carbonización y posterior disolución de la plantilla: Así, en general la preparación de un carbón poroso empleando "templates" o plantillas, consta de cinco etapas:

1. Síntesis de la plantilla inorgánica
2. Impregnación de la plantilla con otra plantilla orgánica, tales como alcohol furfúrico, acetonitrilo o fenol-formaldehído
3. Polimerización del precursor
4. Carbonización de la materia orgánica
5. Eliminación de la materia inorgánica

Otra estrategia ampliamente descrita en la bibliografía, aunque poco usada en la preparación de OMCs, es el método de *chemical vapor deposition* (CVD), que se ha empleado con éxito en el ICMUV⁴⁰ para la obtención de réplicas carbonosas mesoporosas de las sílices tipo UVM-7^{41, 42}. *Perez-Cabero, M. y co-autores* utilizan por primera vez este método con *templates* de sílice mesoporosa bimodal, como es la UVM-7, que puede ser considerada como una versión nanométrica de la MCM-41, miembro más estudiado de la familia de materiales M41S^{5, 10} y que presenta como característica más destacable su estructura continua formada por nanopartículas mesoporosas agregadas que generan un sistema no ordenado de poro grande. A partir de CVD de acetileno sobre la plantilla de UVM-7 dopada con Fe obtienen un material carbonoso bimodal que mantiene el mesoporo intra-partícula y la porosidad textural inter-partícula de la plantilla y que presenta una elevada área superficial y un sistema de poros altamente accesible.

Durante la última década se ha observado un creciente interés^{30, 43} (ver fig.3.3.b) en el estudio de carbones mesoporosos ordenados debido a la naturaleza hidrófoba de sus superficies, alta área superficial, volumen de poro grande, inercia química y buena estabilidad tanto térmica como mecánica, por lo que han sido extensamente usados como adsorbentes industriales⁴⁴. Las áreas de aplicación son amplias desde la separación de gases, purificación de agua, soporte catalítico, cromatografías, almacenamiento de gas natural y empleo como electrodos en condensadores eléctricos de doble capa^{32, 43, 45}.

3.1.3. Obtención de carbones macroporosos

Como se ha descrito, en función de la plantilla empleada se pueden obtener **carbones microporosos ordenados**^{32, 36-38}, como réplicas de zeolitas, con altas superficies específicas, porosidad formada por microporos de tamaño uniforme (< 2 nm) y que mantienen el orden de la plantilla aunque presentan una baja accesibilidad a la porosidad; **carbones mesoporosos altamente ordenados**^{35, 39, 46}, a partir de sílices mesoestructuradas como SBA-15 y MCM-48 y **carbones mesoporosos desordenados**^{47, 48}, a partir de sílices mesoestructuradas: HMS, SBA-11, SBA-16, MSU-1,...(en ambos casos presentan altas superficies

específicas, sistemas de poros accesibles y un control preciso de las propiedades del material réplica final en función de la selección del *template*); y **carbones macroporosos**⁴⁹⁻⁵³ que presentan sistemas de poros accesibles pero bajas superficies específicas y que en la mayoría de los casos se trata de materiales desordenados.

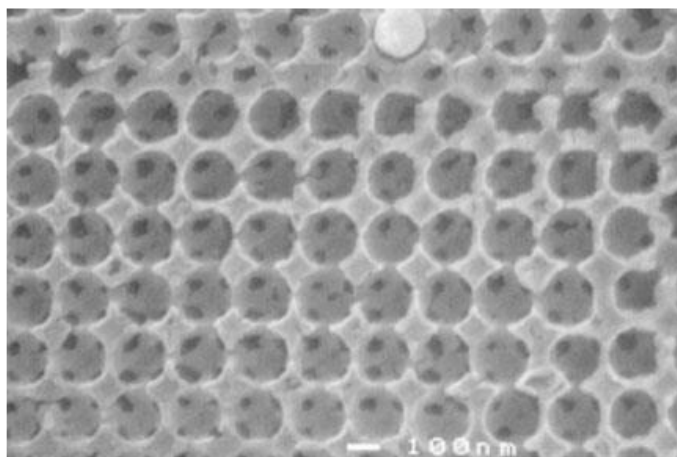


Fig. 3.8. Imagen de SEM de un carbón macroporoso sintetizado a partir de plantillas de ópalos de 200nm.

Para la obtención de estos carbones macroporosos hay una gran variedad de plantillas inorgánicas de sílice empleadas en la bibliografía, desde partículas de sílice coloidales^{26,54}, que dan lugar a carbones con poros desordenados que recuerdan a los agregados originales de los que parten, cristales coloidales^{26, 55} que permiten la obtención de carbones con mesoporos o macroporos ordenados hasta monolitos de sílice que generan monolitos de carbón con estructura porosa trimodal⁵⁶. Woo y colaboradores⁵⁷ obtuvieron carbones macroporosos con paredes formadas por esferas mesoporosas empleando un composite formado por coloides poliméricos de 450nm de diámetro y partículas de sílice de tamaños comprendidos entre 10 y 100 nm. Cuando se emplean las partículas de sílice mayores se obtienen carbones con superficie específica de $492 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que cuando se emplean las partículas de sílice menores obtienen carbones de $974 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Peng y colaboradores⁵⁸ describen por primera vez la síntesis de nanotubos de carbono macroporosos altamente alineados empleando como plantilla composites de nanotubos de carbono y polímeros. Gundiah y co-autores²⁷ obtienen carbones mesoporosos con tamaños de poros modulables a partir de nanopartículas de sílice macizas y mesoporosas de un amplio intervalo de diámetros. Si bien la estructura carbonosa final es desordenada cuando se emplean nanopartículas porosas, si consiguen un mejor orden en la réplica final cuando utilizan nanopartículas silíceas

macizas. El tamaño de poro de la estructura macroporosa final depende del tamaño de las partículas de sílice empleadas. Zakhidov y colaboradores²⁶ sintetizaron varios materiales macroporosos de carbón a partir de ópalos de sílice artificiales, a partir de auto-ensamblaje de esferas coloidales de sílice de tamaño uniforme que se emplearon como plantillas. Como precursor emplearon una resina fenólica y tras la eliminación de la plantilla con HF, obtuvieron una réplica inversa de las estructuras del ópalo como se puede ver en la micrografía de la figura 3.8.

En el presente capítulo, nosotros planteamos la posibilidad de preparar carbones macroporosos ordenados empleando especies concretas de diatomeas, cuyas paredes celulares presentan estructuras porosas altamente ordenadas, como *hard-template* y carbones jerárquicos empleando como plantilla tierra de diatomeas comercial formada por una gran variedad de especies distintas de diatomeas con altos niveles de organización espacial.

3.1.4. Obtención de materiales nanoestructurados empleando plantillas biológicas

El descubrimiento de los carbones mesoporosos ordenados (OMC's) en 1999³⁵ abrió un nuevo camino de síntesis dentro de la investigación de materiales mesoporosos ordenados. A pesar de la versatilidad del uso de plantillas moleculares o supramoleculares para la preparación de materiales con porosidad controlada, esta estrategia de síntesis presenta el inconveniente de la complejidad en la etapa de eliminación de la plantilla orgánica ya que durante este proceso puede deteriorarse la porosidad del sólido final. Como se ha descrito anteriormente, para evitar esto se pueden emplear moldes inorgánicos para la obtención de réplicas en negativo de la estructura de los mismos; y ya una vez eliminado el molde los nanomateriales réplica obtenidos pueden utilizarse directamente o modificarse para mejorar sus propiedades.

Dado que en la naturaleza hay una gran y sorprendente variedad de nanoestructuras, como hemos visto en el capítulo 2, el uso de plantillas biológicas es una estrategia de investigación emergente y que está siendo activamente explorada en los últimos años para la fabricación de nuevas nanoestructuras inorgánicas con propiedades mejoradas y arquitecturas bien definidas. Publicaciones referentes a la bionanofabricación⁵⁹ y al biomimetismo⁶⁰ han contribuido de manera significativa a establecer definiciones y a aportar nuevos aspectos dentro del campo de la nanobiotecnología. La utilización de bioplantillas en la síntesis de nanomateriales, en una, dos y tres dimensiones y en forma tanto de nanopartículas, como de nanotubos o nanofibras, proporciona nuevos materiales que presentan aplicaciones potenciales como componentes en dispositivos electrónicos, sistemas catalíticos, etc.

Las plantillas biológicas se pueden organizar en tres categorías principales en función de su naturaleza biológica: (1) microorganismos, en este grupo se incluyen las diatomeas, los virus, las bacterias y otros organismos vivos; (2)

biomacromoléculas, como por ejemplo péptidos, lípidos naturales o sintéticos y oligonucleótidos de DNA y (3) proteínas. En la figura 3.9 se muestran diferentes tipos de plantillas biológicas, con algunos ejemplos representativos, en función de sus dimensiones.

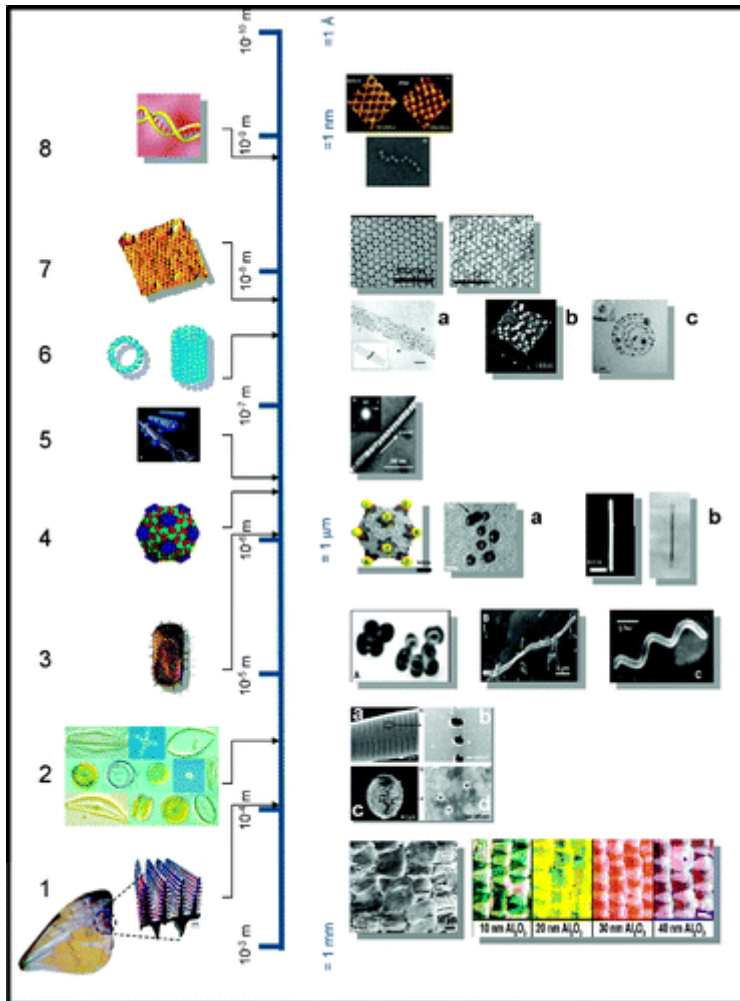


Fig. 3.9. Resumen de algunas plantillas biológicas en función de su escala de dimensiones. En la parte izquierda se muestran las estructuras biológicas mientras que en la parte derecha se muestran las correspondientes réplicas de las mismas.

El proceso de replicación implica la generación de una réplica directa o inversa de la plantilla empleada. Como plantillas biológicas se han utilizado diferentes especies como bacterias, papel, cabello, células, alas de insectos,

madera, lana y seda de araña. Dependiendo del tipo de plantilla, el material réplica final presentará una estructura característica. Por ejemplo, en el caso de utilizar diatomeas se obtendrá una estructura nanoporosa, en el caso de emplear virus, se obtendrán canales y en el caso de emplear alas de mariposa, el material réplica final exhibirá otras arquitecturas jerárquicas complejas.

En la bionanofabricación de materiales carbonáceos porosos hay pocos trabajos en la bibliografía que utilicen tierra de diatomea^{61, 62} como plantilla⁶³⁻⁶⁶. No obstante, han sido empleadas para la fabricación de nanomateriales. Así, Mirkin y colaboradores⁶⁷ fueron los primeros en funcionalizar con aminosilano las paredes silíceas de las diatomeas para luego hacerlas reaccionar con moléculas de DNA y emplearlas como plantillas para dirigir la organización de partículas de oro funcionalizadas con DNA. Las nanopartículas de Au forman así una monocapa con la morfología y forma de la plantilla de la diatomea. El mismo grupo de investigadores sintetizó con éxito⁶⁸ réplicas metálicas idénticas a las diatomeas con arquitecturas nanoestructurales conteniendo poros menores de 200nm.

Si nos centramos en los antecedentes bibliográficos anteriores a los materiales que se van a describir en el presente capítulo, básicamente habían solo dos grupos que habían documentado materiales carbonosos obtenidos a partir de réplicas inversas de tierra de diatomeas, el grupo de Holmes⁶³ y el grupo de Cai⁶⁴, y en ambos casos impregnaban la plantilla con sucrosa como precursor de carbono. En los últimos años, se han encontrado dos trabajos realizados a posteriori del aquí descrito, en los que emplean, como en nuestro caso, alcohol furfúrico^{65, 69} como precursor.

El emplear tierra de diatomeas tiene muchas ventajas^{70, 71} siendo las principales su abundancia, bajo coste, variedad de morfologías y estructuras porosas, y que es de fácil uso como plantilla para la preparación de materiales réplica.

3.2. OBJETIVOS

Preparación de réplicas carbonosas con un sistema de poros ordenado empleando como agentes plantilla bio-materiales inorgánicos.

En concreto se empleará como plantilla una especie específica de diatomea, la *Thalassiosira Pseudonana*, que es un alga cosmopolita ya que abunda en todos los mares y océanos del mundo. También se utilizará como plantilla otras especies de diatomeas y tierra de diatomea comercial, que es un material presente en la naturaleza, abundante, barato, con sistemas jerárquicos de poro, y su utilización como agente plantilla apenas ha sido explorada, como se ha visto en el apartado anterior.

Se empleará para la preparación de las réplicas carbonosas el método más general descrito que incluye tres etapas fundamentales: i) infiltración de un precursor de carbón en los poros de la plantilla porosa, ii) carbonización del precursor y finalmente iii) disolución química de la plantilla inorgánica.

Se optimizarán las condiciones de síntesis, centrándonos principalmente en parámetros como el precursor de carbón, la temperatura de carbonización y los métodos de disolución de la plantilla empleada.

Este procedimiento de obtención de carbones mesoporosos ordenados empleando diatomeas como *bio-templates*, que es sencillo y de bajo coste, servirá de modelo a escala micro/macro para estudiar y comprender el proceso de replicación directa empleando sílices mesoporosas ordenadas como es la MCM-41 (escala nano). Además, la plantilla seleccionada, la *Thalassiosira Pseudonana*, presenta una arquitectura porosa muy similar al sistema de poros ordenado y hexagonal que presenta la MCM-41, pero a mayor escala.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Diagrama de flujo

A continuación se muestra, de forma esquemática, las principales etapas del procedimiento de síntesis empleado (fig.3.10):

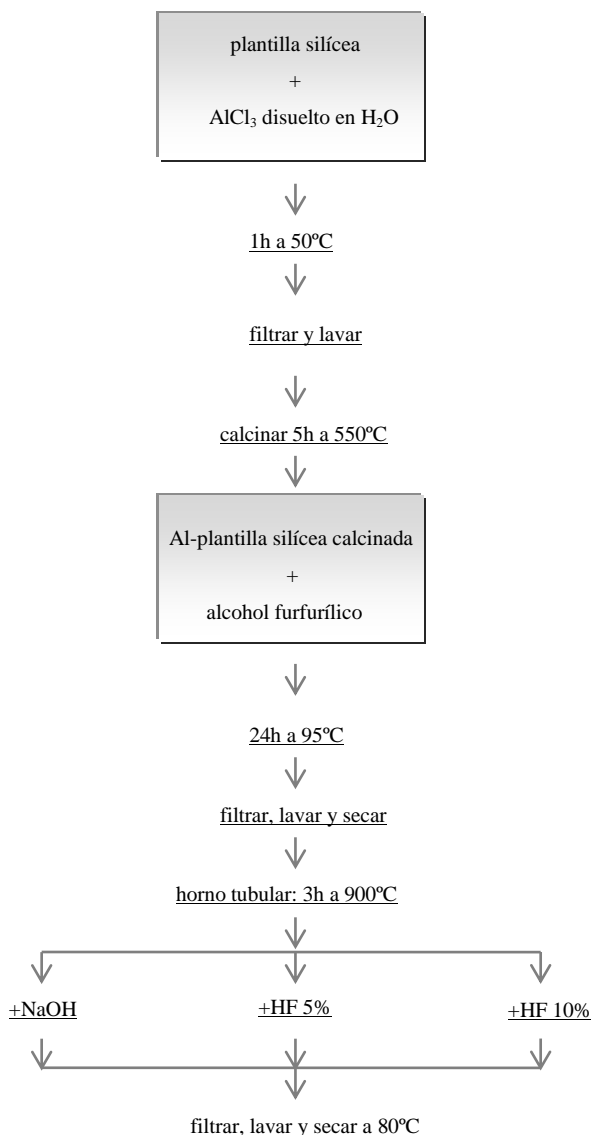


Fig. 3.10. Diagrama de flujo que resume el procedimiento experimental.

3.3.2. Descripción del procedimiento experimental

La preparación de las réplicas de carbón se puede desglosar en las siguientes etapas:

1. Incorporación de centros ácidos en la superficie de la plantilla inorgánica
2. Impregnación de la plantilla con el precursor de Carbono
3. Polimerización del precursor de Carbono
4. Carbonización de la materia orgánica
5. Eliminación de la plantilla inorgánica

A estas cinco etapas hay que añadir, obviamente, una etapa previa que consiste en la selección o síntesis de la plantilla inorgánica. En este caso seleccionamos como plantilla una diatomea debido principalmente a dos motivos. Por un lado, porque puede aportar información a escala macro de lo que ocurre en el proceso de replicación cuando se emplean plantillas de sílice mesoporosas (tipo MCM-41) y por otro lado, porque la utilización de *bio-templates* supone un procedimiento sencillo y de bajo coste para sintetizar carbones macroporosos, además que nos puede permitir un gran control del tamaño de poro y de la morfología del material final. Se elige una especie concreta de diatomea con la finalidad de obtener materiales carbonáceos con sistemas de macroporos y morfologías homogéneas y regulares. En concreto, se selecciona la especie *Thalassiosira pseudonane* por su topología porosa similar a la que presenta la sílice mesoporosa MCM-41 y por tanto, nos puede servir como modelo microscópico para poder estudiar en 3D el proceso de la formación de réplicas carbonosas de la MCM-41.

La especie *Thalassiosira pseudonane* nos la suministra la *UTEX Culture Collection of Algae* (UTEX#LB FD2), que es un servicio de la Universidad de Tejas destinado al crecimiento, mantenimiento y estudio de aproximadamente 3000 cepas distintas de algas vivas. El cultivo de la especie *Thalassiosira pseudonane* se realizó en medio GSE⁷², que es un medio en el cual se mezclan los nutrientes con agua marina y agua destilada a 20°C, empleando ciclos de 12 h de luz y 12 h de oscuridad, según métodos ampliamente descritos^{73, 74}. Tras 3 semanas de cultivo la completa eliminación de la matriz orgánica que recubría las frústulas silíceas se realizó mediante tratamientos con peróxido de hidrógeno, que permiten conservar una cantidad significativa de frústulas intactas. Es en esta etapa cuando el color de las diatomeas cambia de un amarillo-verdoso a blanco, asegurando así una correcta disolución de la matriz orgánica. Tras este tratamiento se realizan varios lavados con agua y etanol.

Dado que se utiliza en la síntesis alcohol furfúrico como precursor orgánico en la segunda etapa (impregnación), es necesario incorporar centros ácidos de aluminio en la superficie de la plantilla. Es bien conocido que el alcohol

furfurílico polimeriza en medio ácido y por tanto serán los centros de Al sobre la superficie los que actúen como centros ácidos capaces de catalizar la polimerización del alcohol furfurílico. Así, la preparación de los materiales seguirá la siguiente secuencia:

1 – En una primera etapa se introduce Al como heteroelemento partiendo de una disolución acuosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1g de diatomea suspendida en agua. Aunque es posible estimar la concentración superficial de centros de aluminio para garantizar la completa polimerización del precursor, tal y como se recomienda en la bibliografía introduciremos un ligero exceso que corresponde a la siguiente relación molar:

Si	Al
20	1

En un vaso de precipitados se introduce 1g de tierra diatomeas con la correspondiente disolución de AlCl_3 y se mantiene agitando a una temperatura de 50°C durante 1h, transcurrido este tiempo se recupera el sólido por filtración, se lava con etanol y se calcina a 550°C durante 5 h (con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

En esta primera etapa es crítico obtener una buena dispersión del Al, para tener una buena réplica final. Por tanto, se caracteriza el material por EDAX para verificar por un lado que la homogeneidad del Al en la plantilla es la correcta y para comprobar que la relación Si/Al es próxima al valor nominal.

2 – En la etapa de la impregnación se emplea un volumen de la disolución precursora de alcohol furfurílico igual al volumen de poro del sólido para garantizar la completa invasión del reactivo en el interior de la microestructura de la diatomea al mismo tiempo que para evitar una cierta segregación del reactivo que pudiera conducir a la formación final de carbón como fase secundaria.

Las relaciones molares de los reactivos que optimizan las características finales de los materiales son:

Si	alcohol furfurílico
1	1.4

3 – En la etapa de polimerización, el material impregnado de alcohol furfurílico se procesa durante 24h a 95°C para favorecer la polimerización del mismo.

4 – En la etapa de carbonización, el producto resultante de la etapa anterior se introduce en una navicilla de alúmina, que a su vez se introduce en un tubo de alúmina dentro de un horno tubular (ver figura 3.11 donde se muestra un esquema del mismo) y se calcina la muestra a 900°C durante 3h con una rampa de

calentamiento de 1°C/min, bajo atmósfera de Argón. Previamente a la calcinación de la muestra se purga el reactor con Argón varias veces.

5 – En una última etapa, es necesario eliminar la plantilla, después de dejar enfriar el sólido negro obtenido en la etapa de carbonización. Esta etapa consiste en la disolución química de la plantilla inorgánica, es decir, de la diatomea o de la tierra de diatomeas.

Con el fin de estudiar la disolución progresiva de la sílice y la formación controlada de la réplica de C se utilizan tres tratamientos distintos:

- ataque suave con NaOH
- ataque moderado con HF al 5% a distintos tiempos (6, 12 y 24h) sin agitación
- ataque fuerte con HF al 10% con agitación vigorosa

Posteriormente las muestras se filtran, se lavan con H₂O y EtOH, se secan en estufa a 80°C y se guardan para su posterior caracterización.

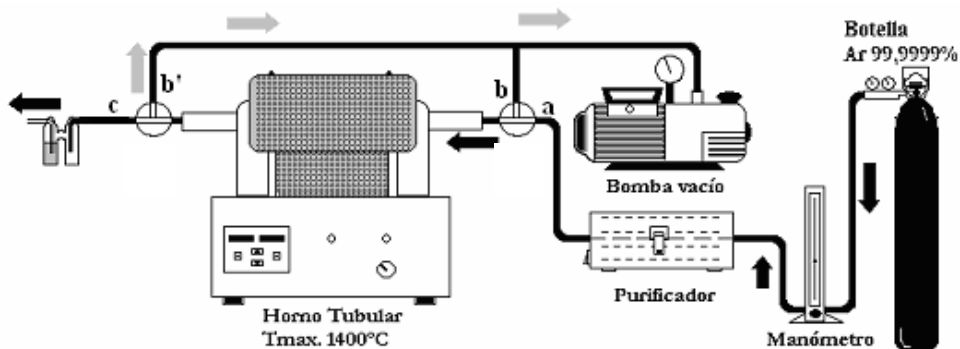


Figura 3.11. Dibujo representativo del montaje del horno tubular utilizado

3.3.3. Caracterización de las muestras (Equipos y técnicas de caracterización empleados)

Se realiza microanálisis de las muestras utilizando un detector EDAX (energía dispersiva de rayos X) acoplado al microscopio electrónico de barrido PHILIPS mod. XL 30 ESEM del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia, ver fig.3.12.a. Se analiza el contenido en Si, Al y C y las relaciones molares de Si/Al y Si/C, realizando 20 medidas por cada muestra y en diferentes zonas con una resolución de ventana de 5µm.



Figura 3.12. (a) microscopio electrónico de barrido PHILIPS mod. XL 30 ESEM con microanálisis EDAX, (b) termobalanza Setaram Setsys 16/18.

Las muestras fueron también analizadas por fluorescencia de RX empleando un espectrómetro Pico Tax TXRF.

Todas las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X, empleando un difractor de polvo Seifert 3000TT y radiación $\text{CuK}\alpha$, tomando las muestras en pasos de 0.05° , 5 s por paso y entre valores de 2θ de 5 y 50° .

Las muestras de carbón purificadas se caracterizaron por análisis termogravimétrico utilizando la Termobalanza Setaram Setsys 16/18 que permite registrar simultáneamente la pérdida de peso (TG) y la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (ATD), trabajando a temperaturas superiores de 900°C y bajo atmósfera de O_2 , ver fig 3.12.b.

Todas las muestras han sido caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Para estudiar la morfología y porosidad de las muestras se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE AURATA, sistema de captación de imágenes EMIP 3.0 y sistema de microanálisis RONTEC y las condiciones de trabajo empleadas fueron: una distancia de aproximadamente 6mm y un voltaje de aceleración de 20KeV. Para verificar la naturaleza y la porosidad de las replicas carbonosas, se ha realizado un estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, JEOL JEM-1010 a 100kV). La preparación de las muestras se realizó de la misma manera que se explicó en el capítulo 2.

Por último, se caracterizan las muestras con un Analizador ASAP2010 de Micromeritics, que ya se describió más detalladamente también en el capítulo 2.

3.4. RESULTADOS

3.4.1. Estudio de la plantilla inorgánica

Se empleó *Thalassiosira pseudonane* como plantilla porque el dominio y topología de sus poros predominantes se asemeja en gran medida al sistema de poros hexagonal ordenado que presentan las sílices MCM-41⁷⁵, con la diferencia de la escala, ya que la especie de diatomea empleada en este trabajo presenta tamaños de poro en el rango comprendido entre 300 y 1500nm, a diferencia de los mesoporos de aproximadamente 2-3nm que tienen los materiales tipo MCM-41. Además, al igual que las sílices tipo MCM-41, las frústulas de la diatomea no presentan interconexión entre los canales. Por tanto se puede considerar a las frústulas de la *Thalassiosira pseudonane* como un modelo a escala micrométrica para poder entender el procedimiento de obtención de carbones porosos como réplicas de sílices mesoporosas. En las figuras 3.14 a) y b) se muestran micrografías de la diatomea *Thalassiosira pseudonane* donde se observa el ordenamiento hexagonal de los macroporos.

3.4.2. Estudio de la etapa de la impregnación de la plantilla inorgánica

La naturaleza del carbón sintetizado depende por un lado de la simetría de la plantilla empleada y por otro lado de variables experimentales relacionadas principalmente con la etapa de impregnación del precursor de Carbono.

Para favorecer la polimerización del precursor de Carbono (ver figura 3.13) en la plantilla seleccionada, se incorporan centros ácidos en la misma.

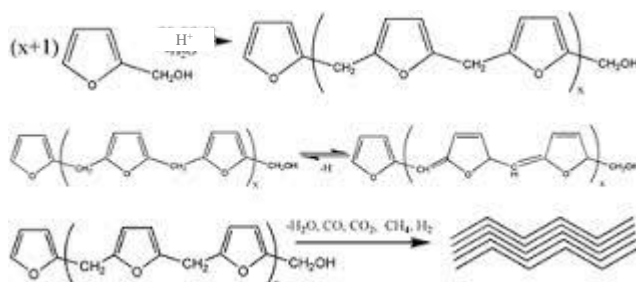


Fig. 3.13. Reacciones que ocurren en el proceso de polimerización del alcohol furfurílico.

Se analizan las relaciones molares de Si/Al mediante EDAX (ver figura 3.12) para comprobar principalmente **la homogeneidad en la distribución de los centros ácidos en la plantilla**. Se realizan 20 medidas en diferentes zonas de las frústulas de las diatomeas con una resolución de ventana de 5 μ m, obteniéndose una relación Si/Al de 33.5. La distribución de centros de Al es homogénea y la disminución respecto al valor nominal (Si/Al = 20) es razonable teniendo en cuenta el procedimiento preparativo: impregnación. Probablemente durante la etapa de lavado se pierde una cierta proporción de centros de Al débilmente conectados al biotemplate. En cualquier caso, como se describió en el apartado de síntesis, empleamos un ligero exceso nominal de reactivo de aluminio para garantizarnos una densidad superficial suficiente de centros ácidos en el material, previamente a la etapa de impregnación con el precursor de carbón.

Otra variable de las más importantes en el proceso de replicación es el grado de llenado del precursor de carbón en el sistema de poro. De manera que si el precursor es suficiente para llenar los poros de la plantilla se obtendrán réplicas inversas cuya porosidad no será debida al poro original de la plantilla empleada sino que será debida a las intercavidades que se generarán entre los tubos de carbono que se han obtenido de rellenar los poros (*réplica inversa*). Por otro lado, si el sistema de poro solo se recubre superficialmente por el precursor sin llenar completamente los poros, el resultado será un sistema de tubos de carbón huecos, más o menos interconectados, con lo que si se reproduce razonablemente los poros de la plantilla (*réplica directa*).

Dado que la finalidad del presente trabajo es preparar réplicas directas, la etapa más importante y donde hay que tener un mayor control es en el proceso de la impregnación con carbón. Se ha elegido como precursor alcohol furfurílico que es una fuente de carbón de bajo coste, ampliamente empleada en procesos de replicación porque es de fácil impregnación y presenta un gran control del grado de llenado de los poros^{35, 46, 76}.

Para evitar que ocurra una excesiva polimerización sobre la superficie de sílice y poder asegurar que se obtiene una réplica directa, se realiza una **única impregnación con el alcohol furfurílico**.

Para asegurar una **óptima polimerización** del alcohol furfurílico, tras la etapa de impregnación, se deja en estufa durante un tiempo relativamente prolongado, 24h a 95°C.

La resina termoestable de poli(furfuril alcohol) presenta **un alto grado de carbonización** lo que permite obtener un material carbonoso bien estructurado y rígido tras su calcinación en ausencia de oxígeno en el horno tubular de la figura 3.11.

En las figuras 3.14 c) y d) se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido después de haber añadido el alcohol furfurílico y tras su polimerización y carbonización sobre el material silíceo. Se puede observar la formación de un recubrimiento homogéneo, en forma de film de carbón sobre la superficie de la diatomea, que no se observa en las figuras 3.14 a) y b) donde se muestra la *Thalassiosira pseudonane* antes de iniciar el proceso de replicación. El

recubrimiento de las caras internas de los poros no se apreciará hasta que se elimine la plantilla en la etapa de purificación.

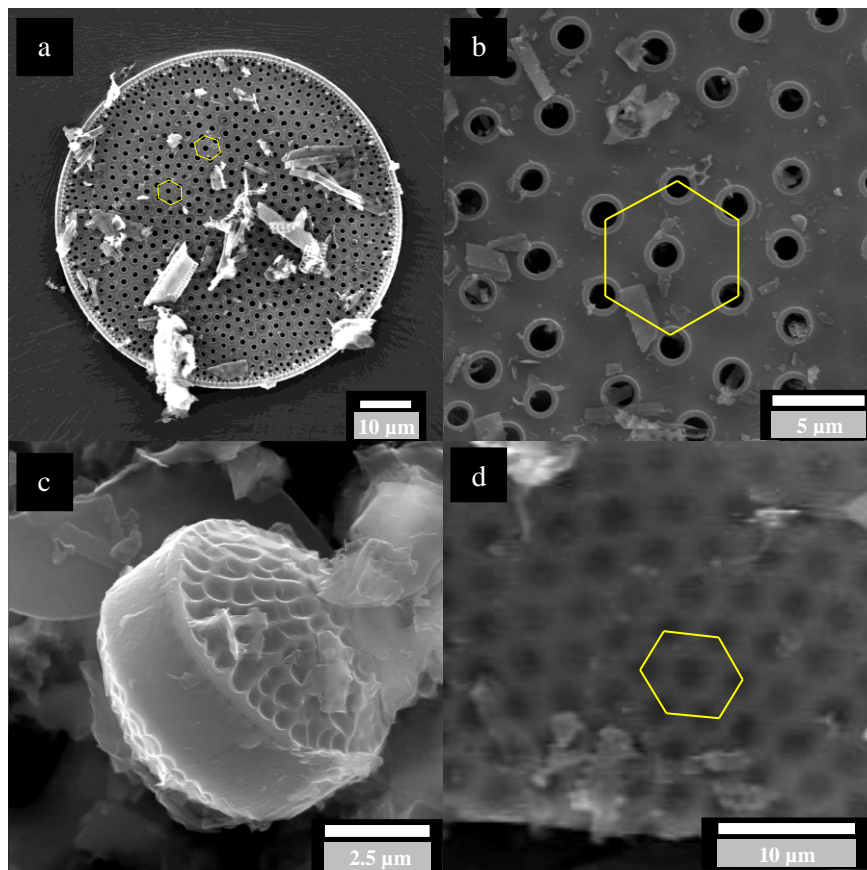


Figura 3.14. a) y b) Microimágenes de *Thalassiosira pseudonane* en ausencia de Carbono; c) y d) microimágenes de los composites de carbón y la diatomea.

3.4.3. Estudio de la etapa de purificación

En todo proceso de replicación, la última etapa es **la eliminación de la plantilla**. Para ello, tras dejar enfriar el producto calcinado, éste es tratado con disoluciones de NaOH y HF a diferentes concentraciones y condiciones para evaluar el % de pérdida de la plantilla inorgánica en cada caso.

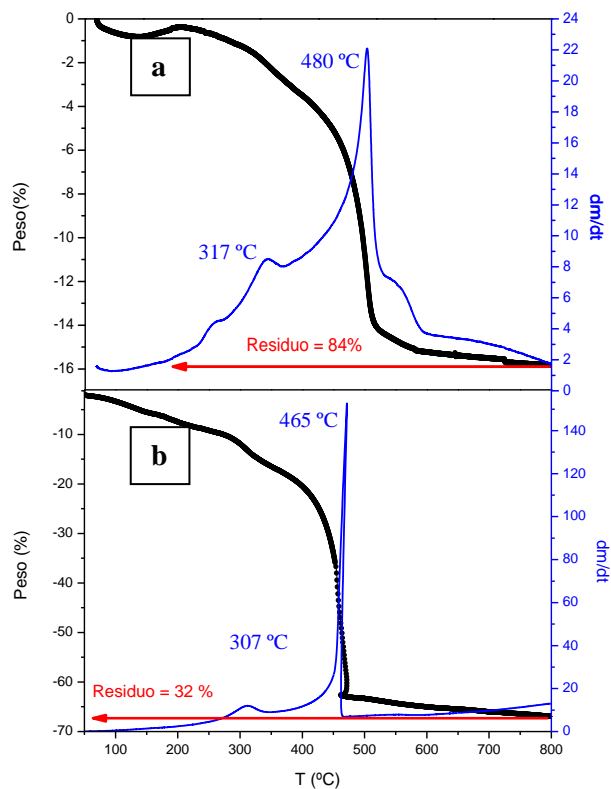


Figura 3.15. a) Composite purificado con NaOH y b) composite purificado al 10% con HF.

El sólido obtenido purificado se caracteriza por análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en aire con una rampa de temperatura controlada entre RT y 800°C para estudiar la composición del residuo inorgánico que queda después de la etapa de eliminación de la plantilla sílicea, así como para estudiar la estabilidad térmica y composición de la muestra. Analizando la curva de análisis térmico gravimétrico (TGA), figura 3.15, que representa la variación de la masa en función de la temperatura, y las curvas que se obtienen derivando las curvas del análisis termogravimétrico, que presentan una serie de picos cuyos máximos son los puntos de inflexión de las curvas del TG, se puede observar que el proceso de combustión tiene lugar en dos etapas exotérmicas a aproximadamente 317°C y 470°C, lo cual podría indicar una cierta heterogeneidad en la naturaleza del material carbonáceo final.

Si se comparan los distintos tratamientos de eliminación de la plantilla inorgánica que hemos empleados, se observan diferencias significativas en la cantidad de residuo inorgánico final. En el caso del método más suave, en presencia de NaOH (figura 3.15.a), una cantidad significativa de sílice del 80% en peso no se elimina tras el tratamiento en medio básico. Pero por el contrario, cuando se emplea HF (figura 3.15.b), se obtienen materiales más ricos en carbón y con un menor residuo inorgánico, entre el 25 y 35 % en peso. La presencia de esta cantidad importante de residuo inorgánico podría deberse a un recubrimiento denso y homogéneo de carbón que puede haber atrapado ciertas porciones silíceas de la diatomea. Esta aceptado que, como cabe esperar, para una buena eliminación (completa) de la plantilla es necesario que el recubrimiento de carbón presente algunos defectos a través de los cuales las disoluciones de NaOH y/o HF puedan infiltrarse y disolver el esqueleto silíceo, y así poder obtener unos buenos materiales réplica con bajo residuo inorgánico.

El análisis mediante EDAX también confirma una disminución gradual del contenido en sílice dependiendo de procedimiento de purificación empleado. Para las muestras tratadas con NaOH se obtiene una relación de Si/C = 0.65, mientras que para las muestras tratadas con HF al 5% y al 10% se obtienen relaciones de 0.03 y 0.01, respectivamente.

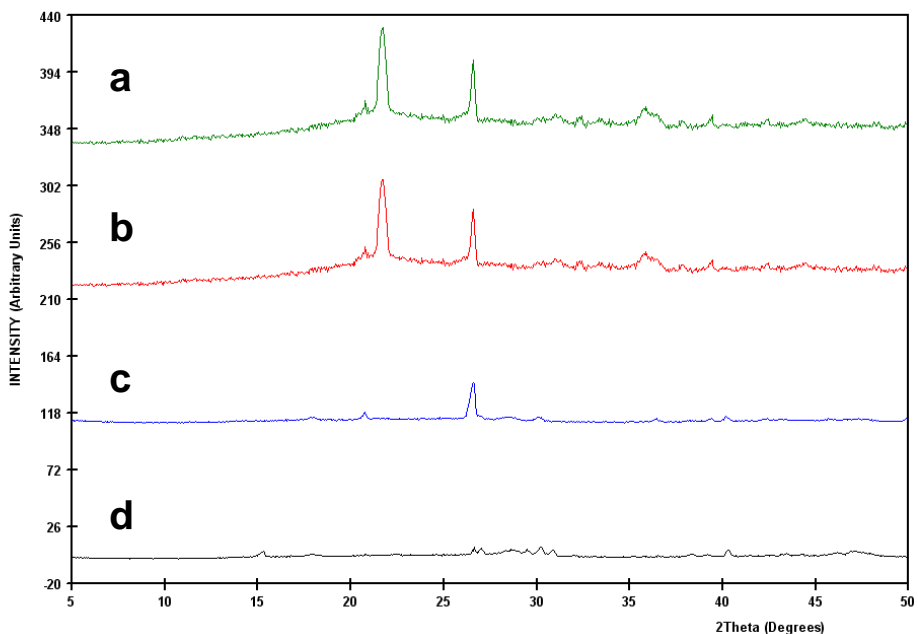


Figura 3.16. a) Composite *Thalassiosira pseudonane* -carbon sin purificar, b) purificado con NaOH, c) purificado al 10% con HF y d) purificado con HF al 25%.

El análisis por DRX confirma también la efectividad del tratamiento de purificación en presencia de HF frente al tratamiento con NaOH. Pese a que las frústulas de las diatomeas están formadas por agregados de partículas de sílice amorfa en este caso se observa cierto grado de cristalización debido a la alta temperatura (900°C) empleada en la carbonización, por lo que las muestras presentan picos de difracción que nos permite verificar la efectividad de la etapa de purificación. Algunos de estos picos, ver figura 3.16, se pueden atribuir a una cristalización inicial de cuarzo (señal que se observa entorno a valores de 2θ de 27°) y cristobalita (valores de 2θ de 21°). En los distintos difractogramas se observa la disminución en intensidad de los picos de difracción en las muestras purificadas respecto al composite de partida sin purificar. Para el caso de la muestra purificada con NaOH (ver figura 3.16b) se mantienen prácticamente inalterados los picos presentes en el composite sin purificar (Fig. 3.16a), mientras que casi desaparecen para las muestras purificadas con HF (Fig. 3.16c y d).

Las imágenes de microscopía electrónica permiten visualizar el progreso en la disolución de la sílice. Las muestras purificadas con NaOH muestran una eliminación parcial de la plantilla inorgánica. En la figura 3.17 se puede observar que la estructura macroporosa de la frústula se mantiene y como demuestran los resultados de microanálisis se trata de un sólido rico en sílice. El ataque químico en este caso ha sido suave y se evidencia principalmente en los bordes de grano de la muestra. Por ejemplo, en la micrografía ampliada de un borde de grano de la frústula se observa una buena replicación de un macrotubo rico en carbón pero embebido aun en una matriz de sílice. La disolución de esta matriz de sílice se observa en los distintos tratamientos con HF variando los tiempos de contacto. Como se puede ver en la figura 3.18a y b cuando se emplea HF al 5% durante tiempos de contacto cortos (6h) tanto la morfología del composite como el grado de disolución de la sílice no se diferencia mucho respecto al nivel alcanzado en las muestras tratadas con NaOH. En cambio, a medida que se van aumentando los tiempos de contacto, a 12 y 24 h (figura 3.18 c-f), se hace evidente la progresiva disolución de la plantilla dejando cada vez más al descubierto los cilindros de carbón que observábamos con anterioridad.

En estas imágenes se puede observar claramente la formación de cilindros de carbono que se han generado como replicas positivas de las caras internas de los poros de la diatomea. En las Fig 3.18.e y 3.18.f se observan réplicas precisas y completas del template que mantienen la estructura original de la diatomea, con una buena reproducción tanto de las dos valvas que constituyen las frústulas de las diatomeas como de los macroporos que las interconectan. Como se puede ver en las imágenes la longitud de estos cilindros es de aproximadamente 1000nm, lo que está de buen acuerdo con la distancia media observada entre la hipoteca y la epiteca de esta especie de diatomea empleada como plantilla. Parece probable que esta arquitectura en forma de pilares paralelos esté mantenida por el film de carbón que recubre las entradas de los poros, sin descartar el posible efecto de cohesión que pueda asociarse a los restos de sílice. Hay que tener en cuenta que la polimerización y posterior carbonización del ácido furfúrico se produce tanto en

el interior de los macroporos de la diatomea como en la superficie externa de las frústulas. En cualquier caso, los dos posibles fenómenos evitan tanto la coalescencia de los macrotubos de carbón como su disgregación, lo que se traduce en la preservación de la organización del biotemplate.

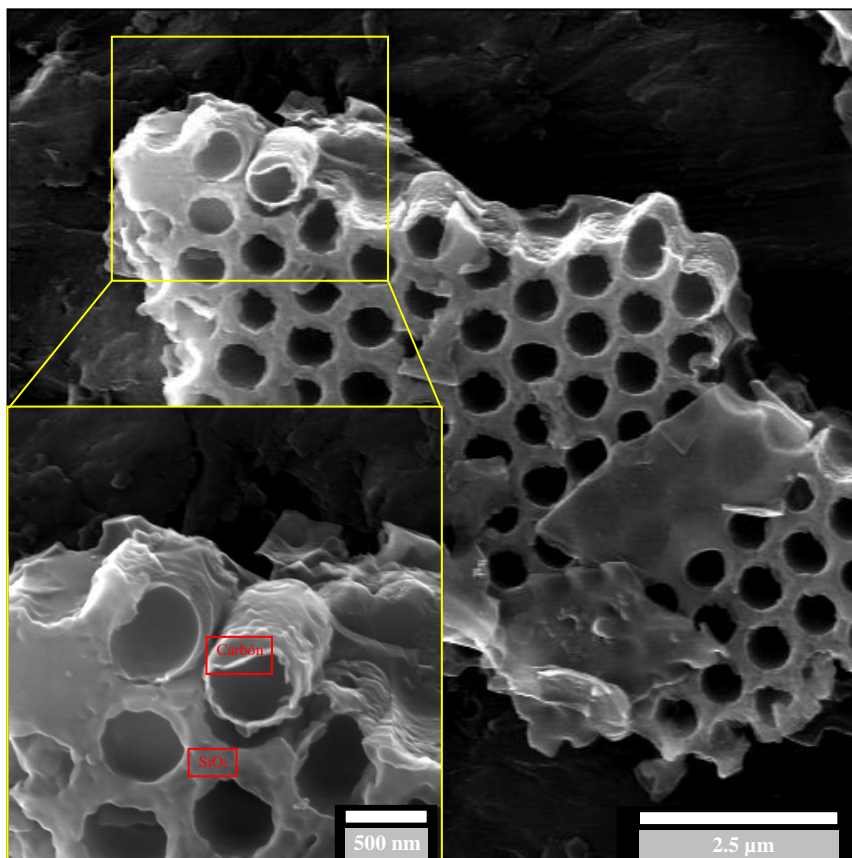


Figura 3.17. Microimágenes de SEM de los carbones sintetizados a partir *Thalassiosira pseudonane* como plantilla, después del tratamiento con NaOH

Esta morfología de macrotubos de carbón bien organizados genera una porosidad adicional debida a los huecos que quedan entre tubos contiguos. Para analizar esta porosidad se realizan medidas de adsorción-desorción de N_2 , ver figura 3.19.

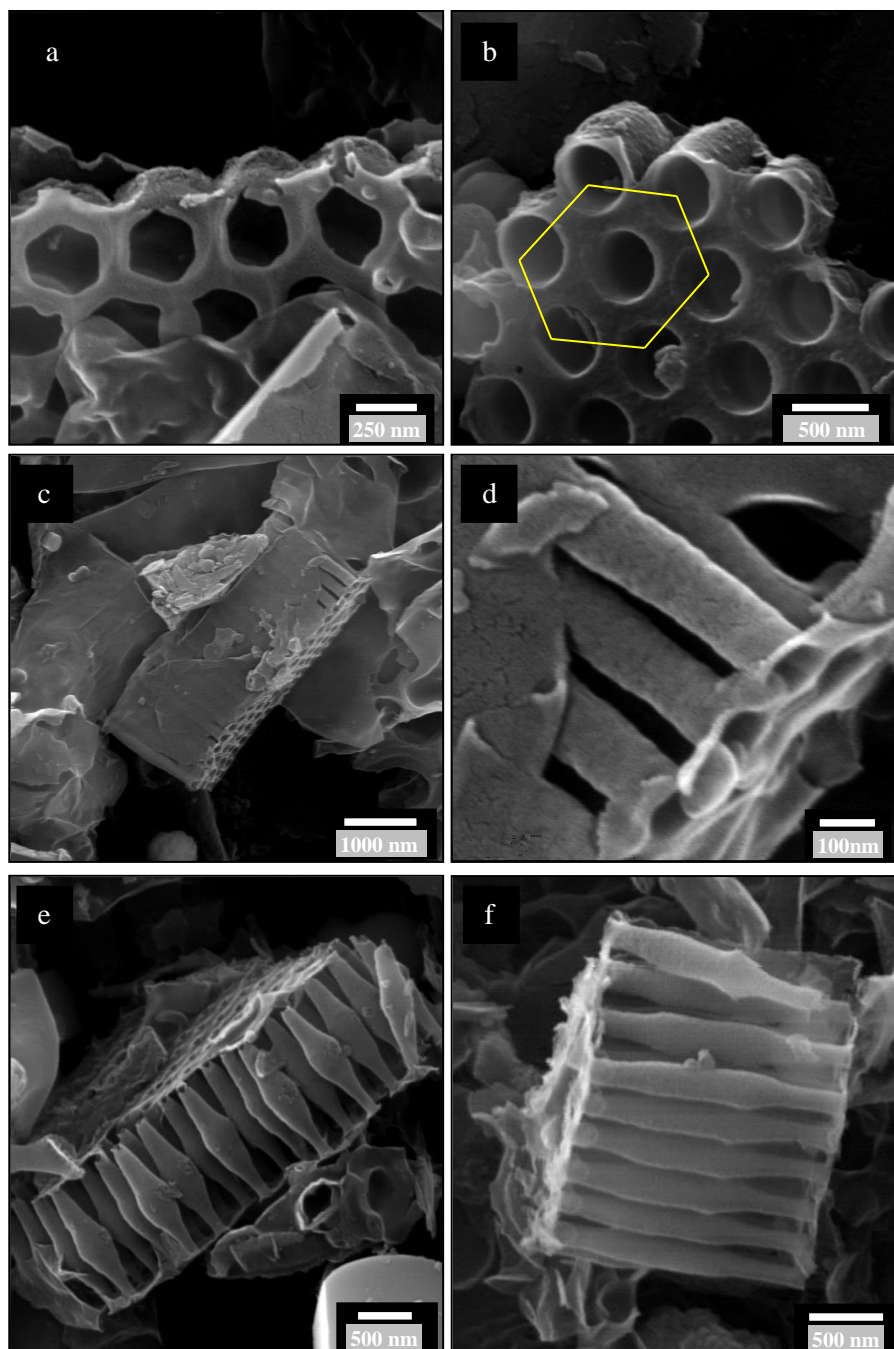


Figura 3.18. Microimágenes de SEM de los carbones sintetizados después del tratamiento con HF (5%) a tiempos de contacto diferentes, a) y b) a $t = 6$ h y c) y d) $t = 12$ h y e) y f) $t = 24$ h.

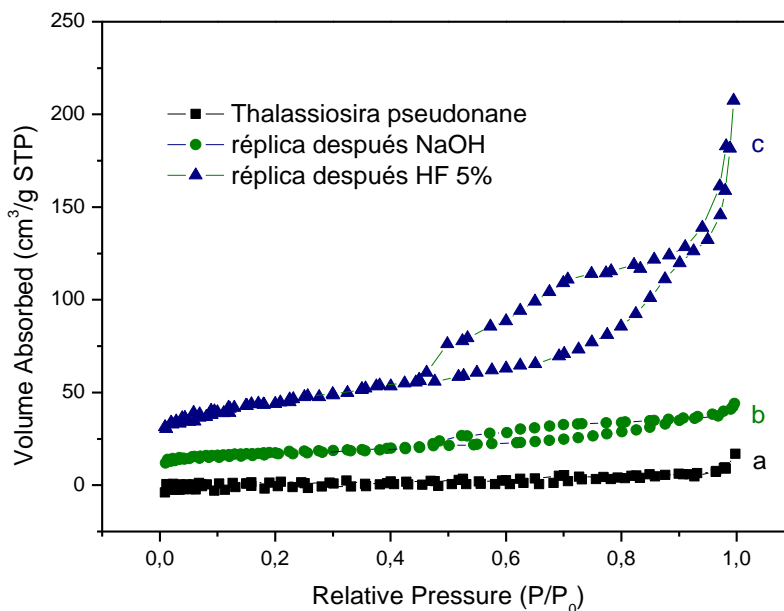


Figura 3.19. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de (a) (b) composite carbón-*Thalassiosira pseudonane* después del tratamiento con NaOH y (c) composite carbón-tierra diatomea después del tratamiento con HF al 5%

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para el biotemplate, la diatomea *Thalassiosira pseudonane* (fig. 3.19 a), muestra una adsorción muy baja de N_2 que se produce principalmente a valores de presión relativa (P/P_0) próximos a la unidad. No se observa adsorción significativa a valores de presión relativa entre 0 y 1 ($P/P_0 \leq 1$) ni ciclo de histéresis alguno. Esta ausencia de adsorción de N_2 se debe a que la ventana de tamaños de poro capaz de ser evaluada mediante esta técnica se extiende desde microporos ($< 2\text{nm}$) hasta macroporos máximos de entorno a 100nm . Sin embargo, es bien conocido que las diatomeas presentan macroporosidad caracterizada por diámetros de poro inter-partícula de $2\text{-}4\mu\text{m}$ e intra-partícula de aproximadamente $0.2\mu\text{m}$. Estas cavidades generan volúmenes de poro en el rango $1.0\text{-}1.7\text{ cm}^3/\text{g}^{77, 78}$, dependiendo de la especie y/o especies de estudio concretas. Claramente, la mayor parte de esta macroporosidad excede el límite de detección de la técnica de caracterización empleada. Solo el incipiente aumento en la adsorción que se observa a valores de presión relativa $P/P_0 > 0.9$, podría corresponder a los macroporos de menor tamaño presentes en la diatomea.

En la isoterma de la muestra purificada con NaOH, en la cual como se ha visto en el difractograma anterior todavía queda una proporción significativa de sílice (no disuelta por la disolución de NaOH), se observa como comienza a apreciarse una cierta adsorción y un ciclo de histéresis a presiones relativas entre 0.4 y 0.9 ($0.4 < P/P_0 < 0.9$), como se puede ver en la figura 3.19b. En el caso de la isoterma de la réplica purificada con HF al 5% durante 24 h, figura 3.19c, se observa mayor adsorción y un ciclo de histéresis mucho más pronunciado y complejo para los mismos valores de presión relativa ($0.4 < P/P_0 < 0.9$). En este caso, tal y como se ha comprobado mediante difracción de RX, hay poca sílice presente en la réplica y por esto el ciclo aumenta en intensidad de forma significativa respecto al que se observa para la muestra purificada con NaOH. Sin embargo, esta adsorción en el rango de presiones $0.4 < P/P_0 < 0.9$ sólo puede atribuirse a meso o macroporos con diámetros inferiores a 100nm. De acuerdo con las imágenes de TEM de las réplicas carbonosas, tanto los diámetros internos de los tubos de carbón como los espacios mínimos entre estos se encontrarían próximos a este valor límite. Por ello, solo la cola de la curva a altas presiones ($P/P_0 > 0.9$) podría atribuirse a este tipo de macroporosidad (directamente relacionada con la arquitectura de la diatomea), que como cabría esperar, se encuentra algo desplazada hacia valores más bajos de presión como consecuencia de una ligera disminución del tamaño del macroporo original al replicarlo con carbón (como se puede ver en la figura 3.20).

La porosidad restante, y ausente en la diatomea, se genera durante las diferentes etapas del proceso de formación de la réplica. Esta porosidad que se detecta a presiones menores de 0.9 puede deberse a: (1) un recubrimiento algo heterogéneo del alcohol furfurílico y/o (2) a irregularidades que se originarían durante la etapa de purificación del composite, es decir, al eliminar químicamente el template. En ambos casos, se trataría de porosidad asociada a una superficie rugosa. El resultado de combinar los macroporos típicos de las frústulas (correspondientes al interior de los tubos de carbón), los macroporos (de menor tamaño) debidos a los espacios entre tubos y la micro-mesoporosidad asociada a la rugosidad de la superficie de carbón conduce a un material con porosidad jerárquica multimodal ausente en la diatomea de partida.

Esta porosidad multimodal proporciona al producto réplica resultante valores relativamente altos de superficie específica (un orden de magnitud superior a los de la diatomea de partida). Tanto el área superficial estimada mediante el método BET⁷⁹ como el volumen de poro ($< 100\text{nm}$) calculado por el método BJH⁸⁰ aumentan significativamente cuando se comparan con los valores de la diatomea de partida, como se puede ver en la tabla 3.1.

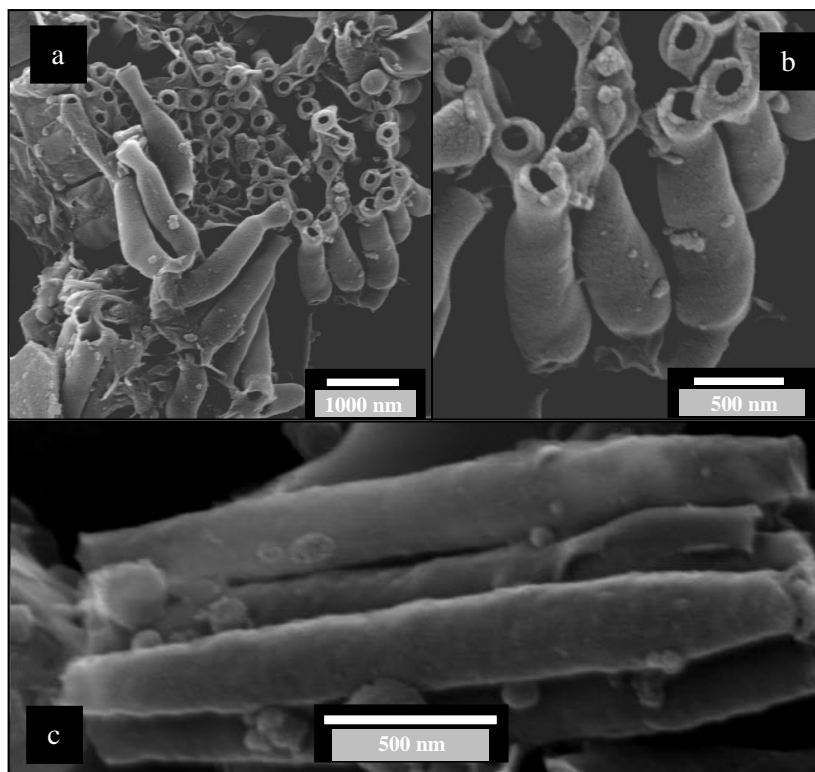


Figura 3.20. Microimágenes de los carbones sintetizados a partir de *Thalassiosira pseudonane* como plantilla después del tratamiento con HF al 10%.

muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{PORO} (cm^3/g) ($P/P_0 \leq 1$)
<i>Thalassiosira pseudonane</i>	13	0.03
Réplica después NaOH	60	0.05
Réplica después HF 5%	160	0.28

Tabla 3.1. Resultados de la caracterización de las muestras por isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

En una publicación reciente⁸¹, posterior al trabajo aquí descrito, los autores consiguen también sintetizar con éxito carbones amorfos con orden jerárquico de poros (amorphous hierarchical porous carbons, HPCs) por tratamiento hidrotérmico previo a la carbonización. En concreto el método empleado es el de *chemical vapor deposition* (CVD), ya comentado previamente en la introducción. En esta publicación también se describe la generación de mesoporosidad y macroporosidad al emplear alcohol furfúrico como precursor de Carbono, mientras que describen una microporosidad adicional cuando emplean glucosa como precursor de Carbono. Esta porosidad a escala micro no es originada por la presencia de poros sino más bien es debida a una rugosidad originada por las pequeñas moléculas de glucosa. Los valores de S_{BET} y de volumen de poro que obtienen son mayores cuando emplean alcohol furfúrico que cuando utilizan glucosa y además son mayores que los mostrados en la tabla 3.1. Esta diferencia puede ser debida al método de replicación empleado y a la combinación de dos especies precursoras.

Esta metodología, que hemos descrito para una diatomea específica como es la *Thalassiosira pseudonana*, se puede aplicar a otras especies de diatomeas. Lo que nos permitiría obtener carbones macroporosos ordenados con diferentes morfologías y distribuciones de poros, y tantas estructuras diferentes como especies de diatomeas hay.

Así, seleccionando diatomeas con arquitecturas complejas jerárquicas que incluyan diferentes sistemas de poro (en escalas distintas), se pueden obtener carbones réplicas de las mismas que mantengan el orden de la plantilla, como se puede ver en la figura 3.24, donde se muestran imágenes de una réplica de carbón que combina macroporosidad (poros de aproximadamente 200nm) y mesoporosidad (poros de 20nm) en una misma frústula.

Por otro parte, se ha realizado otro estudio, siguiendo el mismo procedimiento descrito, pero en este caso se ha utilizado como plantilla tierra de diatomeas comercial con el fin de obtener una amplia variedad de materiales macroporosos de una forma más económica y rápida (no es necesario comprar la especie de diatomea concreta ni cultivarla) que puede ser útil para aplicaciones menos selectivas en las que no se requiera un único tipo de estructura. De esta forma, se pueden diseñar a la carta, diferentes estructuras con formas de lo más variadas, desde microtubos, microcálices, etc., o combinaciones de ellas. En las imágenes que se muestran en las figuras 3.21 y 3.22 se puede apreciar una muestra de la gran variedad de carbones con morfologías, tamaños y estructuras de poro diferentes que es posible obtener.

Además, es posible aplicar un post-tratamiento adicional de tipo mecánico a la réplica de carbón. El tratamiento consiste en irradiar con ultrasonidos una dispersión de la réplica de la diatomea una vez purificada. El estímulo mecánico induce una rotura de las frústulas carbonosas por las zonas más débiles con la consiguiente dispersión de los fragmentos. Así, controlando el grado de carbonización (con la adición de mayor o menor cantidad de alcohol furfúrico, entre otros parámetros), con la potencia del cañón de ultrasonidos (mayor o menor capacidad de fragmentación) se pueden obtener distintos *micro-objetos* carbonosos

(aislados o poco agregados), para emplearlos por ejemplo en aplicaciones biotecnológicas (suministro controlado de fármacos). En la figura 3.23 se puede observar la variedad de *micro-objetos* que hemos podido preparar siguiendo esta metodología. Esta estrategia preparativa de materiales exige además de un buen control de los procesos químicos, un conocimiento exhaustivo de las arquitecturas de las diatomeas y un ajuste preciso de parámetros que podemos considerar más tecnológicos implicados en la etapa final de fragmentación. El objetivo final, del que todavía estamos lejos, sería la obtención de nano y/o micro objetos con alta homogeneidad tanto en tamaño como en forma.

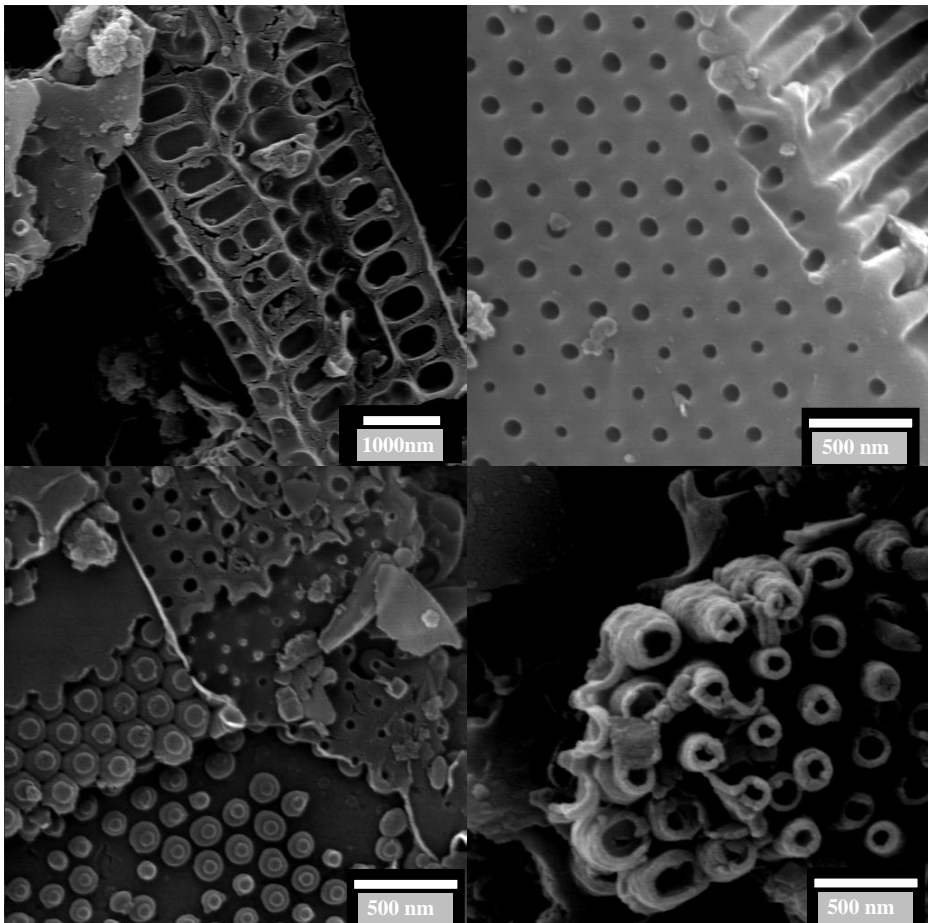


Figura 3.21. Microimágenes de los carbones sintetizados a partir de diferentes especies de diatomeas empleadas como plantillas.

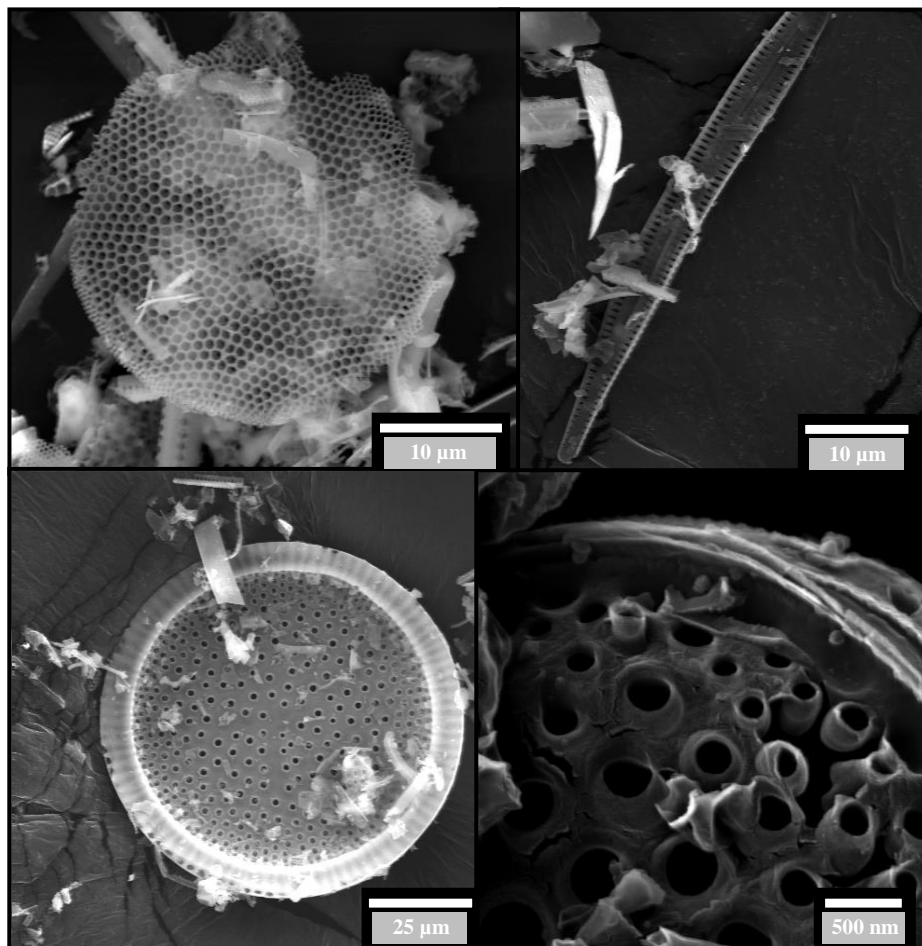


Figura 3.22. Microimágenes de las réplicas en carbón obtenidas empleando tierra diatomeas como *template*.

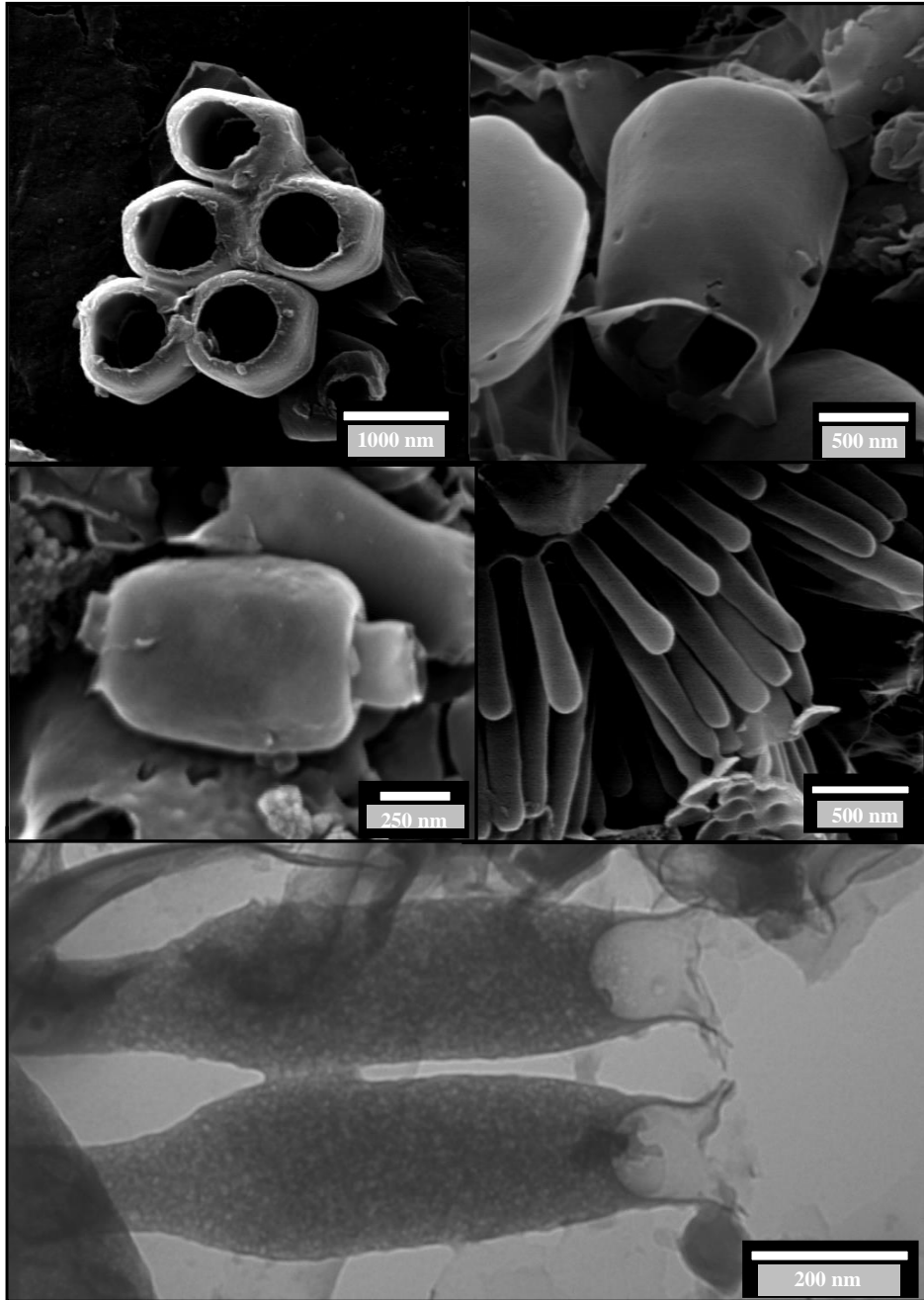


Figura 3.23. Microimágenes de los *nano-objetos* de carbono sintetizados a partir de distintas especies de diatomeas empleadas como plantillas.

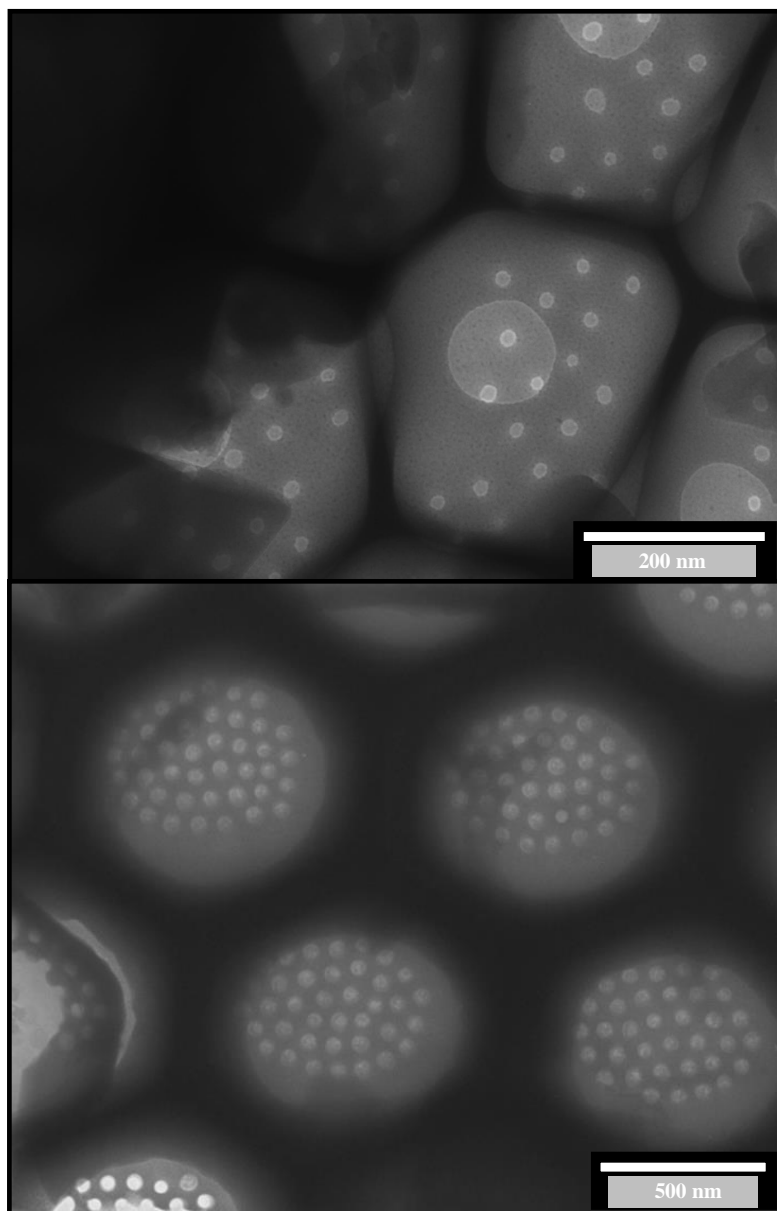


Figura 3.24. Microimágenes de los carbones réplica sintetizados y donde se puede apreciar que mantienen el orden jerárquico de la estructura empleada como plantilla.

3.5. CONCLUSIONES

La naturaleza y porosidad de los carbones obtenidos mediante replicación de plantillas inorgánicas depende en gran medida del grado de infiltración del sistema de poros por el precursor de carbón empleado. Aquí hemos descrito un proceso de replicación directa donde es importante, no llegar a llenar completamente los poros sino que simplemente se recubre toda la superficie del biotemplate, de forma que lo que se obtiene es un sistema de tubos huecos más o menos interconectados.

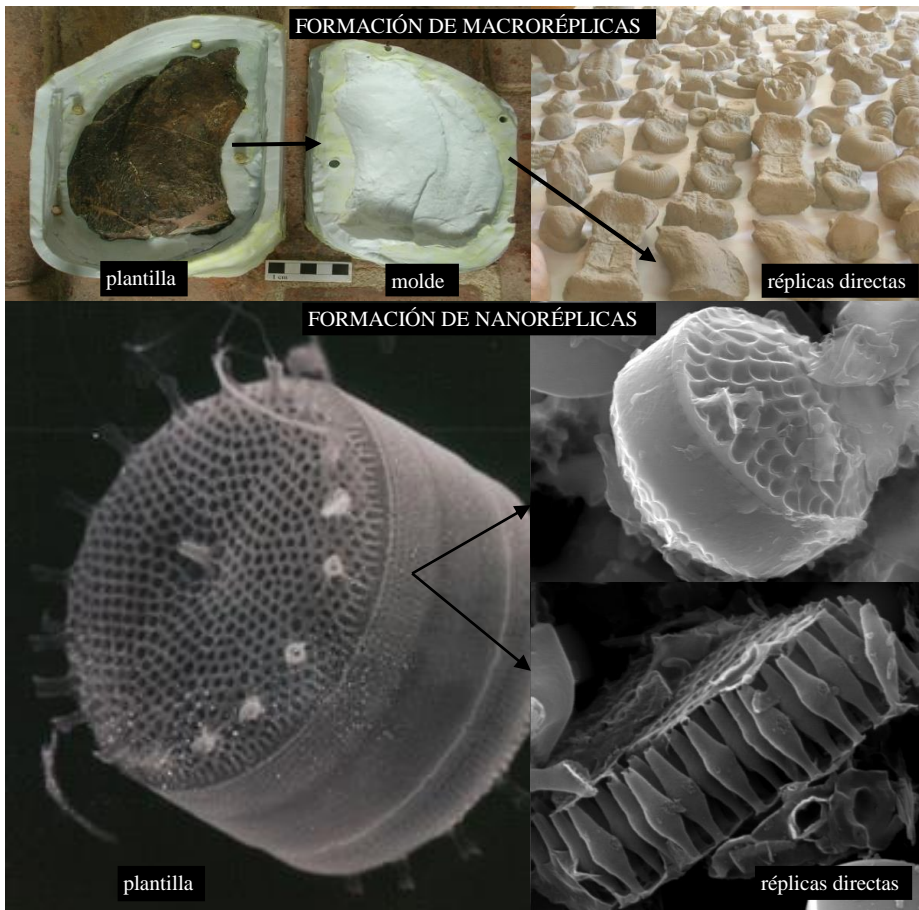


Figura 3.25. Comparación de una réplica directa de un material carbonáceo a partir de una diatomea microscópica con el proceso de réplicas de fósiles grandes de varios cm.

En el presente capítulo se ha descrito un procedimiento sencillo y de bajo coste para sintetizar carbones mesoporosos ordenados basados en el empleo de *Thalassiosira pseudonana* como plantilla. Se han obtenido nuevos materiales carbonáceos macroporosos ordenados como réplica directa de esta especie concreta de diatomea, preparados a partir de alcohol furfurílico como precursor de carbón. Los materiales réplica obtenidos presentan porosidad jerárquica: macroporosidad asociada a la diatomea empleada como plantilla y meso/macroporosidad generada durante el proceso de replicación de la plantilla (que implica tanto el recubrimiento de carbón como su eliminación), y debida también a los huecos entre tubos de carbón que generan una cierta porosidad textural.

El empleo de diatomeas específicas como bio-plantillas abre la posibilidad de seleccionar la porosidad que se desee a partir de la síntesis de réplicas, tanto directas como inversas, de carbón con una gran variedad de morfologías, formas y tamaños de macroporo, ya que existen más de 100000 especies de diatomeas con una gran variedad de estructuras jerárquicas de poros.

Por otra parte, se ha descrito la posibilidad de emplear el mismo procedimiento sencillo pero partiendo de una plantilla mucho más económica, fácil de utilizar y abundante, como es la tierra de diatomeas comercial, lo que evita todo el proceso de cultivo del alga. En este caso, ya no hay una especie específica, sino una mezcla de varias especies, que aportan una gran variedad de sistemas de poro a la réplica. Esta estrategia es útil cuando la aplicación no requiere de una alta selectividad relacionada con la forma y tamaño de los poros.

Un objetivo adicional a la preparación de materiales carbonosos ha sido la comprensión de los procesos de replicación que tienen lugar al emplear sílices de tipo MCM-41. Como se ha comentado, la *Thalassiosira pseudonana* podemos considerarla como una versión a escala micrométrica de la sílice MCM-41. Se han optimizado distintos parámetros preparativos en la etapa de purificación, empleando distintos reactivos y concentraciones, para obtener un buena réplica con bajo contenido en sílice. Si se compara con procesos de replicación de sílices tipo MCM-41 el residuo inorgánico que queda después de la etapa de purificación es mayor, pero esto se explica por la diferencia de escala entre unos materiales plantilla y otros. En el caso de emplear como plantilla sílices tipo MCM-41 se requieren cantidades más pequeñas de carbón, mientras que para replicar los nanotubos micrométricos de las diatomeas se necesitan recubrimientos de carbón más gruesos, lo que se traduce en una cierta dificultad en obtener una completa disolución de la sílice.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Petkovich, N. D.; Stein, A., *Chem. Soc. Rev.*,**2013**, 42, 3721-3739.
- ² Fan, J.; Boettcher, S. W.; Tsung, C.-K.; Shi, Q.; Schierhorn, M.; Stucky, G. D., *Chem. Mater.*,**2008**, 20, 909–921.
- ³ Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D., *Angew. Chem.*,**2005**, 44, 7053–7059.
- ⁴ Hassan, S.; Rowe, W.; Tiddy, G. J. T., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Ltd*,**2002**, vol. 1, pp. 465–508.
- ⁵ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*,**1992**, 114, 10834.
- ⁶ Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. T., *Chem. Mater.*,**1996**, 8, 1682.
- ⁷ Corma, A., *Chem. Rev.*,**1997**, 97, 2373.
- ⁸ Vinua, A.; Moria, T.; Arigab, K., *Science and Technology of Advanced Material* **2006**, 7, 753-771.
- ⁹ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature*,**1992**, 359, 710.
- ¹⁰ Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., *Chem. Mater.*,**1994**, 6, 2317.
- ¹¹ Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T.; Cabane, B., *Langmuir*,**1993**, 673.
- ¹² Martinez, J., *An. Quím.*,**2006** 102, (1), 5-12.
- ¹³ Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J., *Science*,**1995**, 267, 865.
- ¹⁴ Bagshaw, S. A.; Prouset, E.; Pinnavaia, T. J., *Science*,**1995**, 269, 1242.
- ¹⁵ Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Science*,**1998**, 279, 548.
- ¹⁶ Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*,**1998**, 120, 6024.
- ¹⁷ Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., *J. Am. Chem. Soc.*,**1999**, 121, 9611.
- ¹⁸ Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nature*,**1999**, 402, 867.
- ¹⁹ Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A., *Chem. Mater.*,**1999**, 11, 3302.
- ²⁰ Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T.; Nature, *Nature*,**2004**, 429, 281.
- ²¹ Knox, J. H.; Kaur, B.; Millward, G. R., *J. Chromatogr.*,**1986**, 352, 3.
- ²² Han, S.; Sohn, K.; Hyeon, T., *Chem. Mater.*,**2000**, 12, 3337.
- ²³ Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Putyera, K.; Schwarz, J. A., *Chem. Mater.*,**1996**, 8, 2023.
- ²⁴ Kyotani, T.; Tsai, L. F.; Tomita, A., *Chem. Mater.*,**1996**, 8, 2109.
- ²⁵ Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A., *Chem. Mater.*,**1997**, 9, 609.
- ²⁶ Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z. C., C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G., *Science*,**1998**, 282, 897.
- ²⁷ Gundiah, G.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., *Mater. Res. Bull.*,**2001**, 36, 1751-7.
- ²⁸ Lee, K. T.; Lytle, J. C.; Ergang, N. S.; Oh, S. M.; Stein, A., *Adv. Func. Mater.*,**2005**, 15, 547-56.
- ²⁹ Liang, C.; Li, Z.; Dai, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2008**, 47, 3696 - 3717.
- ³⁰ Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T., *Adv. Mater.*,**2006**, 18, (16), 2073-2094.

- ³¹ Zhai, Y.; Dou, Y.; Zhao, D.; Fulvio, P. F.; Dai, R. T. M., *Adv. Mater.*,**2011**, 23, 4828–4850.
- ³² Yang, Z. X.; Xia, Y. D.; Mokaya, R., *J. Am. Chem. Soc.*,**2007**, 129, (6), 1673-1679.
- ³³ Utgenannta, S.; Hansena, F.; Klepela, O.; Jarczewskib, S.; Wachb, A.; Kústrowski, P., *Catalysis Today*,**2015**, 249.
- ³⁴ Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*,**1998**, 120, 6024.
- ³⁵ Ryoo, R.; Joo, S. H.; S., J., *J. Phys. Chem. B*,**1999**, 103, 7743-7746.
- ³⁶ Ma, Z. X.; Kyotani, T.; Tomita, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*,**2000**, 2, (23), 2365-2366.
- ³⁷ Ma, Z. X.; Kyotani, T.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Tomita, A., *Chem. Mat.*,**2001**, 13, (12), 4413-5.
- ³⁸ Gaslain, F. O. M.; Parmentier, J.; Valtchev, V. P.; Patarin, J., *Chem. Commun.*,**2006**, (9), 991-993.
- ³⁹ Jun, S.; Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M., *J. Am. Chem. Soc.*,**2000**, 122, 10712-10713.
- ⁴⁰ Perez-Cabero, M.; Garcia-Garcia, F. R.; Vie, D.; Rodriguez-Ramos, I.; Beltran, D.; Amoros, P., *Mater. Lett.*,**2008**, 62, (17-18), 2935-2938.
- ⁴¹ Cabrera, S.; Haskouri, J. E.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltrán-Porter, A.; Beltrán-Porter, D.; Marcos, M. D.; Amorós., P., *Solid State Sci.*,**2000**, 2, 405-420.
- ⁴² Haskouri, J. E.; Cabrera, S.; Caldes, M.; Alamo, J.; Beltran-Porter, A.; Marcos, M. D.; Amoros, P.; Beltran-Porter., D., *Int. J. Inorg. Mat.*,**2001**, 3, 1157-1163.
- ⁴³ Walcarius, A., *Trends in Analytical Chemistry*,**2012**, 38, 79-97.
- ⁴⁴ Sakintuna, B.; Yurum, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*,**2005**, 44, (9), 2893-2902.
- ⁴⁵ Subramoney, S., *Adv. Mater.*,**1998**, 10, (15), 1157.
- ⁴⁶ Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M., *Adv. Mater.*,**2001**, 13, (9), 677-681.
- ⁴⁷ Fuertes, A. B.; Nevskaiia, D. M., *J. Mater. Chem.*,**2003**, 13, 1843.
- ⁴⁸ Fuertes, A. B., *J. Mater. Chem.*,**2003**, 13, 3085.
- ⁴⁹ Gundiah, G.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., *Materials Research Bulletin*,**2001**, 36, 1751-1757.
- ⁵⁰ Wang, H.; Li, X.; Hong, L.-Y.; Kim, D.-P., *J Porous Mater.*,**2006**, 13, 115-121.
- ⁵¹ Peng, H.; Suna, X., *Chem. Commun.*,**2009**, 1058–1060.
- ⁵² Woo, S.-W.; Dokko, K.; Sasajima, K.; Takeia, T.; Kanamura, K., *Chem. Commun.*,**2006**, 4099–4101.
- ⁵³ Tonanon, N.; Siyasukh, A.; Wareenin, Y.; Charinpanitkul, T.; Tanthapanichakoon, W.; Nishihara, H., *Carbon*,**2005**, 43, 2808–2811.
- ⁵⁴ Li, Z. J.; Jaroniec, M., *J. Am. Chem. Soc.*,**2001**, 123, (37), 9208-9209.
- ⁵⁵ Yu, S., J.; Yoon, S. B.; Cahí, G. S., *Carbon*,**2001**, 39, 1421.
- ⁵⁶ Xu, L. Y.; Shi, Z. G.; Feng, Y. Q., *Microporous Mesoporous Mat.*,**2008**, 115, (3), 618-623.
- ⁵⁷ Woo, S. W.; Dokko, K.; Sasajima, K.; Takei, T.; Kanamura, K., *Chem. Com.*,**2006**, 4099-4101.
- ⁵⁸ Peng, H.; Sun, X., *Chem. Com.*,**2009**, 1058-1060.
- ⁵⁹ Gazit, E., *FEBS J.*,**2007**, 274 317–322.
- ⁶⁰ Sanchez, C.; Arribart, H., *Nat. Mater.*,**2005**, 4.
- ⁶¹ Stupp, S. L.; Braun, P. V., *Science*,**1997**, 277, 1242-8.
- ⁶² Sarikaya, m.; Tamerler, C.; Jen, A. K. Y.; Schulten, K.; Baneyx, F., *Nat. Mater.*,**2003**, 2, 577-85.
- ⁶³ Holmes, S. M.; Graniel-Garcia, B. E.; Foran, P.; Hill, P.; Roberts, E. P. L.; Sakakini, B. H.; Newton, J. M., *Chem. Commun.*,**2006**, (25), 2662-2663.

- ⁶⁴ Cai, X.; Zhu, G. S.; Zhang, W. W.; Zhao, H. Y.; Wang, C.; Qiu, S. L.; Wei, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*,**2006**, (18), 3641-3645.
- ⁶⁵ Liu, D.; Yuan, P.; Tan, D.; Liu, H.; Fan, M.; Yuan, A.; Zhu, J.; He, H., *Langmuir*,**2010**, 26, (24), 18624-18627.
- ⁶⁶ Selvakumar, R.; Seethalakshmi, N.; Thavamani, P.; Naidub, R.; Megharaj, M., *RSC Adv.*,**2014**, 4, 52156-52169.
- ⁶⁷ Rosi, N. L.; Thaxton, C. S.; Mirkin, C. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2004**, 43, 5500-5503.
- ⁶⁸ Payne, E. K.; Rosi, N. L.; Xue, C.; Mirkin, C. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*,**2005**, 44, 5064-5067
- ⁶⁹ Liu, D.; Yuan, W.; Deng, L.; Yu, W.; Sun, H.; Yuan, P., *J. Colloid and Interface Science*,**2014**, 424, 22-26.
- ⁷⁰ Hlúbiková, D.; Luis, A. T.; V.Vache; Ector, L.; Hoffmann, L.; Choquet, P., *J. Micromech. Microeng.*,**2012**, 22, 115019-115030.
- ⁷¹ Liu, D.; Yuan, P.; Tan, D.; Liu, H.; Wang, T.; Fan, M.; Zhu, J.; He, H., *J. Colloid and Interface Science*,**2012**, 388, 176-184.
- ⁷² Blackburn, S. I.; Bolch, C. J. S.; Haskard, K. A.; Hallegraeff, G. M., *Phycologia*,**2001**, 40, (1), 78-87.
- ⁷³ Guillard, R. R. L.; Ryther, J. H., *J. Microbiol.*,**1962**, 8, 229-231.
- ⁷⁴ Knuckey, R. M.; Brown, M. R.; Robert, R.; Frampton, D. M. F., *Aquacultural Engineering*,**2006**, 35, 300-303.
- ⁷⁵ Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature*,**2001**, 412, 169-72.
- ⁷⁶ Kim, T.-W.; Ryoo, R.; Gierszal, K. P.; Jaroniec, M.; Solovyov, L. A.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O., *J. Mater. Chem.*,**2005**, 15, 1560-1571.
- ⁷⁷ Drake, L. C.; Ritter, H. L., *Industrial & Engineering Chemistry Research*,**1945**, 17, (12), 787-791.
- ⁷⁸ Akhtar, F.; Rehman, Y.; Bergström, L., *Powder Technology*,**2010**, 201, 253-257.
- ⁷⁹ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*,**1938**, 60, 309-319.
- ⁸⁰ Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*,**1951**, 73, (1), 373-380.
- ⁸¹ Li, D.; Chen, Y.; Wang, H.; Qiu, X.; Alshameri, A.; Ma, Y.; Liu, Y., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,**2014**, 45, 2742-2748.

CAPITULO 4
NANOCOMPOSITES DE NANOPARTÍCULAS DE
SÍLICE Y RESINAS EPOXI

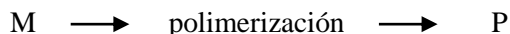
Nunca te das cuenta de lo que has hecho, solo puedes ver lo que queda por hacer.
Marie Curie.

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. Introducción a la Ciencia de los Polímeros

4.1.1.1. DEFINICIÓN DE POLÍMERO

El proceso químico por el cual ciertas moléculas de pequeño tamaño (monómeros) pueden reaccionar entre sí para dar una molécula de gran tamaño (macromolécula), con una constitución más o menos repetitiva (polímero), se conoce con el nombre de polimerización. La molécula de polímero se genera por reacción entre dos grupos funcionales que son reactivamente complementarios. Estas dos funciones pueden encontrarse en una misma molécula o en dos moléculas distintas. Un caso singular lo constituyen los enlaces múltiples (dobles y triples) que actúan por sí mismo como funciones complementarias.



Algunas definiciones básicas son las siguientes:

- i. Monómero: molécula pequeña con funcionalidad igual o superior a dos.
- ii. Polímero: macromolécula formada por unidades constitucionales que se repiten de una manera más o menos ordenada
- iii. UCR: unidad constitucional repetitiva característica de un polímero.
- iv. Homopolímero: polímero constituido por una única unidad repetitiva.
- v. Copolímero: polímero constituido por dos o más unidades repetitivas.

La estructura química de un polímero incluye la composición, la constitución molecular y el tamaño molecular.

La **composición** viene definida por la composición atómica y se expresa mediante el análisis elemental. Los polímeros orgánicos se caracterizan por la presencia inevitable de átomos de carbono e hidrógeno. Otros átomos frecuentes, denominados heteroátomos, son el oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

La **constitución molecular** determina de forma inequívoca la identidad de un polímero y comprende la constitución química, la arquitectura de la molécula y la configuración.

Una molécula de polímero consiste en una cadena ininterrumpida de átomos (esqueleto o cadena principal) a la que por lo general, se unen otros átomos o grupos de átomos (grupos laterales). El segmento de la cadena que con tamaño mínimo puede representar exactamente la estructura del polímero, se conoce como unidad constitucional repetitiva (UCR). Los extremos de la cadena principal se apartan de la constitución química del polímero pero por lo general se ignora su

existencia y sólo se toman en consideración cuando las cadenas contienen un número moderado de UCR.

El **tamaño molecular** se define mediante valores promedio, dado el carácter polidisperso que invariablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios millones, y en el caso de los polímeros fuertemente entrecruzados, se puede considerar que el peso molecular es infinito.

Por otro lado, la conformación se define como las diversas formas espaciales que puede tomar una molécula de polímero.

4.1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Existen varias formas posibles de clasificar los polímeros, sin que sean excluyentes entre sí, que se describen a continuación.

A. Clasificación de los polímeros según su origen:

- Polímeros naturales: de origen animal o vegetal, utilizados en las más diversas aplicaciones desde hace miles de años: algodón, seda, lana, madera, caucho...
- Polímeros biológicos: también naturales, con importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de la vida: proteínas, enzimas, almidón y celulosa principalmente.
- Polímeros sintéticos: desarrollados por la investigación científica y la industria para competir con algunos polímeros naturales: siliconas, nylon, teflón, baquelita, melaminas, PVC y policarbonatos entre otros.

B. Clasificación de los polímeros por su estructura molecular:

- Polímeros lineales: formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas (polietileno, seda,...)
- Polímeros ramificados: en los que la cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas.
- Polímeros entrecruzados: cuando cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes.
- Polímeros reticulados: aquellos formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en las tres direcciones del espacio. (Baquelita, epoxi,...)

C. Clasificación de los polímeros según su forma de síntesis:

- Polimerizados: son polímeros cuyas macromoléculas se han formado por unión de moléculas monómeras no saturadas (polietileno).
- Policondensados: son polímeros que presentan enlaces multifuncionales entre las macromoléculas, con separación de algún producto de bajo peso molecular (nylon, proteínas).
- Poliaductos: aquellos cuyo enlace entre las macromoléculas son multifuncionales, sin presentar separación mediante moléculas sencillas como en el caso de los policondensados (resinas)

D. Clasificación de los polímeros según su comportamiento mecánico:

- Elastómeros: sufren deformaciones elásticas.
- Plásticos: pueden deformarse plásticamente y ser termoestables o termoplásticos.
- Fibras: se pueden estirar longitudinalmente.

Un polímero se define como **termoplástico** si al aumentar la temperatura, también aumentan las vibraciones moleculares, lo que hace que las cadenas se comporten de forma independiente, resbalando unas sobre otras como si se tratase de un líquido (temperatura de reblandecimiento). Si se enfría, el proceso se invierte, y el polímero solidifica. Este proceso se puede repetir tantas veces como repitamos el calentamiento y el enfriamiento.

Un polímero se define como **termoestable** cuando la ramificación conduce a una estructura fuertemente reticulada de modo que no se puede producir el estiramiento por rigidez. Al calentarlo no se fundirá ni se ablandará. La polimerización de un termoestable conlleva una etapa de reticulación o entrecruzamiento.

Cuando se trata de cadenas ramificadas podemos considerarlas como una red de malla ancha que cede siempre que se lo permita su malla y cuando cesa el estiramiento, recupera su forma original, se define en este caso al polímero como **elastómero**. Y al calentarlo no fundirá puesto que las cadenas están ligadas entre sí aunque se pueda producir un ligero ablandamiento.

4.1.1.3. DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS POLÍMEROS

Desde la antigüedad, el hombre ha utilizado polímeros naturales como la madera, la resina, etc., en múltiples aplicaciones. Sin embargo, la necesidad de obtener nuevos tipos de materiales con propiedades particulares condujo al desarrollo de los primeros polímeros sintéticos. Éstos se fabricaron inicialmente a escala industrial, sin haber sido estudiados previamente. De esta forma, los científicos dedicados a los polímeros realizaron numerosos descubrimientos empíricos antes de que se desarrollase la ciencia de los polímeros. Así, Charles y Nelson Goodyear transformaron el caucho en un elastómero termoestable de utilidad (caucho vulcanizado) o en un plástico duro termoestable (ebonita), incluso antes de que Kekulé desarrollase la técnica de formulación de compuestos orgánicos.

Inicialmente, las propiedades de los polímeros (debidas a su estructura macromolecular) parecían anómalas respecto a las de los materiales conocidos, lo que condujo a rechazar algunos de los resultados experimentales obtenidos por considerarlos erróneos.

La baquelita, sintetizada por Leo Baekeland mediante cantidades controladas de fenol y formaldehído, se considera como el primer polímero realmente sintético en ser comercializado, cuya producción se inició en 1910.

Antes de la Primera Guerra Mundial, se encontraban a disposición del público una gran variedad de plásticos, como el celuloide, la laca, la baquelita y el

caucho, entre otros. No obstante, la mayoría de innovaciones adicionales en la tecnología de los polímeros no se produjeron hasta después de la Segunda Guerra Mundial, debido al escaso conocimiento de la naturaleza y química de los polímeros.

En los años 20, el premio Nobel Hermann Staudinger estableció las bases de la ciencia moderna de los polímeros, al demostrar que los polímeros naturales y sintéticos no eran agregados, sino moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos. Introdujo el concepto de macromoléculas para describir los polímeros.

Esta hipótesis fue posteriormente corroborada por Herman Mark y Kart Meyer, mediante el estudio cristalográfico de la celulosa y el caucho natural. Así como por el trabajo de Wallace Carothers en la preparación de poliésteres y poliamidas, estas últimas conocidas con el nombre genérico de nylon.

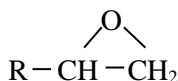
Durante las dos décadas posteriores se incrementaron enormemente los estudios e investigaciones en el campo de los polímeros, estableciéndose los principios fundamentales de la ciencia de los polímeros. A partir de la década de 1940 el desarrollo de la tecnología de los polímeros ha sido extremadamente rápido, sustituyendo, en pocas décadas, en un gran número de aplicaciones a otros materiales de naturaleza metálica y cerámica tradicionalmente utilizados hasta su aparición.

Por otra parte, los polímeros sintéticos han ido reemplazando a los naturales, como el caucho y la celulosa, en numerosos campos debido a la facilidad de transformación, a sus mejores propiedades mecánicas y resistencia frente a la acción de sustancias químicas agresivas. En la actualidad, la mayor parte de las actividades de la vida cotidiana dependen esencialmente del empleo de polímeros tales como el papel, la seda, el almidón, así como una gran diversidad de lacas, plásticos, pinturas, resinas y gomas.

4.1.2. Resinas epoxi

Las resinas epoxi o epoxídicas, son productos obtenidos del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Por sí solos son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases, disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

En un amplio sentido, el término epoxi se aplica al grupo químico:



También conocido como anillo oxirano, presente en el prepolímero en estado líquido o sólido.

Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término se aplica a la resina curada, puede que no contengan estos grupos oxirano.

Alrededor del 80 % de las resinas epoxi¹ que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina. La unión de estos dos compuestos da origen a unas resinas primarias lineales con grupos hidroxilo y epoxi, que permiten una reticulación posterior mediante los agentes químicos adecuados. Dependiendo de las proporciones de la mezcla, los pesos moleculares de la resina final pueden ir desde pocos cientos hasta más de 50000 g·mol⁻¹, lo cual varía las propiedades del producto final².

Como se ha comentado anteriormente, las resinas primarias, prepolímeros, son compuestos no reticulados, los cuales no tienen mucha utilidad práctica, puesto que no se polimerizan por sí mismas, pero si en presencia de catalizadores reticulantes. Para ello, es necesario de agentes químicos que contengan hidrógenos reactivos para de esta forma poder sintetizar las resinas termoestables propiamente dichas. Las resinas epoxi y los endurecedores reaccionan a presión normal. El caso de la reacción epoxi-amina alifática, tiene un curado en frío y se libera calor inclusive a temperatura ambiente. Cuando se trata de la mezcla epoxi con ácidos dicarbonílicos o con anhídridos el curado se ha de producir a altas temperaturas.

En general las propiedades que determinan sus aplicaciones pueden resumirse en:

- Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
- Buena resistencia a los agentes químicos superando muy ampliamente a sus antecesores, los poliésteres.
- Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
- Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
- Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
- Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares. Esto supone un gran inconveniente en el desmolde de piezas moldeadas.

Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos como protección y recubrimiento de superficies. Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos aunque la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas materiales orgánicos e inorgánicos) para aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción.

Los endurecedores son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria. El número de endurecedores en el

mercado es muy grande y su elección depende del producto final deseado, del tiempo de aplicación y de las condiciones de curado.

En general, los agentes reticulantes suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. Las reacciones de curado con endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases. En la práctica, el uso de los anhídridos está más extendido que el de los ácidos debido a que presentan mayor solubilidad en las aminas. Se suelen utilizar con más frecuencias las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mejor resistencia química, y pueden reaccionar a temperatura ambiente.

El proceso de curado de las resinas epoxi puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor². Dicho proceso supone la formación de una estructura tridimensional rígida, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero, sólido amorfo, de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. Lo que realmente hacen los endurecedores es facilitar y provocar el entrecruzamiento de las resinas. El agente de curado rompe el anillo epoxídico introduciéndose en la cadena, con lo que ésta se va haciendo cada vez más larga, con el consiguiente aumento de peso molecular y desarrollo de estructuras ramificadas de peso molecular infinito.

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de las resinas epoxídicas son cada vez mayores. En un primer momento, la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida pero, poco a poco, se va haciendo más viscosa hasta que se acaba formando un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzada una temperatura característica denominada temperatura de transición vítrea, T_g . Este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, con lo que el polímero pierde su fluidez³.

La gelificación desde el punto de vista del procesado y uso del material, es característica de los materiales termoestables, ya que antes del punto de gelificación el material es soluble, pero después deja de serlo. Tras este punto, coexisten una fracción soluble (sol) y una fracción insoluble (gel). A medida que avanza la reacción, la fracción gel crece a expensas de la fracción sol y así continúa hasta que esta última es prácticamente cero en muchos de los productos epoxídicos curados. La gelificación no inhibe el proceso de curado, es decir, la velocidad de reacción no cambia, pero depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los componentes utilizados.

A medida que avanza la reacción, no sólo aumenta el peso molecular del polímero, sino que también se ve afectada la temperatura de transición vítrea, T_g , ya que aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento⁴, desde un valor inicial T_{g0} , que es la temperatura de transición vítrea cuando la resina y el endurecedor aún no han reaccionado, hasta $T_{g\infty}$ que es la temperatura de curado a la cual se alcanzaría la conversión total.

Durante el proceso de curado tiene lugar un punto que es el de vitrificación, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea T_g alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma, lo que supone la solidificación del material, es decir, el paso de líquido viscoso o gel elástico a un sólido vítreo, como consecuencia de un incremento del peso molecular y la densidad de entrecruzamiento. Puede ocurrir en cualquier etapa del curado, aunque, normalmente, es posterior a la gelificación.

En la vitrificación, a diferencia de la gelificación, la velocidad de curado se hace extremadamente lenta, de modo que cuando se necesita una reacción completa de todos los grupos epoxi se aconseja realizar un postcurado de las resinas a una temperatura elevada.

4.1.3. Nanopartículas de sílice

La síntesis de nanopartículas porosas y no porosas personalizadas, es el mayor reto en la Ciencia de los Materiales Avanzados. Las investigaciones se centran principalmente en el entendimiento del mecanismo de formación de las nanopartículas y en el desarrollo de las condiciones óptimas que permitan diseñar de forma personalizada la morfología, tamaño de partícula y estructura de poro de las nanopartículas. Estas nanopartículas, porosas o no porosas, sintetizadas de forma convencional o por estrategias biomiméticas, como se ha visto en el capítulo 2, se pueden emplear en aplicaciones presentan innumerables aplicaciones tan diversas como la fotónica, fibra óptica, sensores, recubrimientos, catálisis y biocatálisis, encapsulación de enzimas, liberación de medicamentos, regeneración de huesos, materiales híbridos y escalables⁵⁻¹⁵.

En 1956, fue Kolbe en su tesis doctoral¹⁶, quien publicó por primera vez, la síntesis de partículas de sílice monodispersas y no porosas, a partir de la hidrólisis y posterior condensación de alcóxidos de Silicio empleando alcoholes de cadena corta como disolventes. Más tarde, Stöber y colaboradores¹⁷, estudiaron la influencia en el tamaño de partícula de las condiciones de reacción, fuente de silicio, tipo de disolvente y temperatura de reacción. Siendo capaces de sintetizar partículas esféricas y no porosas de sílice, con distribuciones de tamaño de partícula menores de 1.5 μ m. Trabajos posteriores, han mostrado que en la fase inicial de la reacción los alcóxidos de silicio se hidrolizan y éstos forma oligómeros que serán los que actúen como germen de reacción. Posteriormente, los monómeros y los pequeños oligómeros se van agregando alrededor de los oligómeros iniciales y finalmente se forman las partículas de sílice, que dependiendo del pH, dan lugar a un hidrogel de sílice o partículas de sílice independientes. Basada en la reacción de Stöber, se pueden encontrar numerosas publicaciones y patentes. Por ejemplo Kaiser, preparó perlas de sílice por cohidrólisis y posterior condensación de tetraetoxisilano y n-alkyltrialcoxisilano en una mezcla de etanol, agua y amoníaco. El etanol actúa como co-solvente para formar una solución homogénea y el amoníaco sirve de catalizador morfológico.

Mientras que el n-alquiltrialcoxisilano, actúa como director estructural generando la porosidad. Después de la formación de las esferas y tras su secado, el agente director estructural se elimina mediante calcinación a 550°C, que muestran esferas completamente porosas de sílice cuando se observan por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El tamaño de partícula se controló variando las cantidades relativas de alcoxisilano, agua y amoníaco y la temperatura de reacción, mientras que el área específica superficial y los diámetros de poro medios, fueron optimizados variando la concentración de agente director estructural. En otras síntesis, consiguen sintetizar una mezcla de esferas tipo *core-shell*¹⁸, donde nanopartículas de sílice no porosas tipo Stober¹⁷, serían el núcleo, que estaría recubierto por nanopartículas de sílice porosas tipo Kaiser¹⁹, obteniéndose como se observa en la Figura 4.1. , nanopartículas completamente esféricas con un interior denso no poroso, de aproximadamente 420nm, y un recubrimiento exterior poroso de aproximadamente 75nm de espesor.

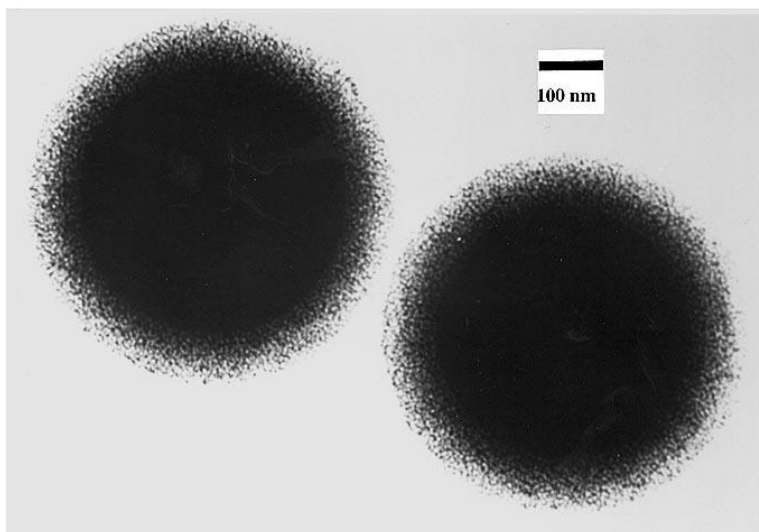


Fig. 4.1.- Imágenes de TEM de nanopartículas de sílice, formadas por un interior no poroso y un caparazón exterior poroso.

Otros autores^{18,20,21}, utilizan baños de ultrasonidos o métodos de síntesis en varias etapas, para controlar y modular los tamaños de partícula. Por ejemplo, Park y coautores²², diseñan un montaje experimental (ver figura 4.2a), que consiste en ir alimentando a una velocidad constante, una disolución de EtOH/TEOS, sobre otra disolución, contenida en un reactor, mezcla de EtOH/H₂O/NH₃, en presencia de N₂ seco. Comprobaron de esta forma, que las principales variables que afectan en el proceso de síntesis de nanopartículas de SiO₂, son la temperatura de reacción, la relación de [H₂O]/[TEOS], la concentración de NH₃ y la velocidad de alimentación

de una disolución sobre la otra. De acuerdo a las experiencias realizadas, establecieron que las condiciones óptimas eran: Temperatura de reacción = (55-65) °C, $R = [H_2O]/[TEOS] = 30-55$, $[NH_3] = (0.2-0.35) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y velocidad de alimentación = $13-17) \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, siendo la distribución de tamaños de partícula obtenidos de $(13.7 \pm 4.5) \text{ nm}$ (ver figura 4.2b).

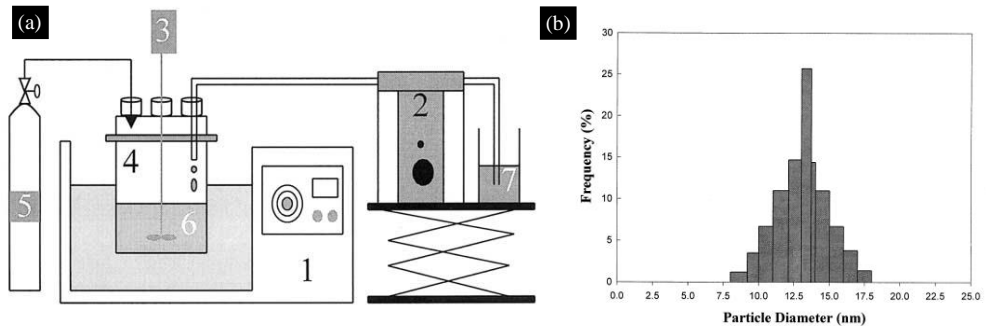


Fig. 4.2.- (a) Diagrama esquemático del montaje experimental. (1) Baño de agua, (2) bomba peristáltica, (3) agitador de palas, (4) reactor, (5) gas N₂, (6), baño de EtOH/H₂O/NH₃ y (7) disolución de EtOH/TEOS. (b) Distribución de tamaño de partículas, que muestra una distribución de tamaños para las condiciones optimizadas de $(13.7 \pm 4.5) \text{ nm}$.

Dadas las propiedades hidrofílicas y la baja energía superficial de las nanopartículas de SiO₂, es necesario modificarlas superficialmente para asegurar una buena adhesión con la matriz polimérica hidrofóbica y facilitar también una buena dispersión en la misma. Diferentes mecanismos de silanización han sido empleados para poder compatibilizar la carga inorgánica en la matriz orgánica. Normalmente, se realizan bien en medios acuosos con exceso de disolventes orgánicos como son etanol, metanol y acetona, y se trata durante varias horas, o bien en medios anhidros, donde se necesitan temperaturas altas y N₂.

Recientemente, se está utilizando, para el tratamiento de las complejas superficies de las nanopartículas, CO₂ supercrítico²³, que aparte de ser un disolvente medioambientalmente sostenible, actúa como un perfecto agente que evita la aglomeración de las partículas. Su baja viscosidad y la ausencia de tensión superficial en fluidos supercríticos, permite una completa humectabilidad en los sustratos, incluso aquellos que presentan complejas geometrías.

Un ejemplo de silanización, es la funcionalización con γ -metacrilopropiltrimetoxisilano (MEMO) de nanopartículas de SiO₂ para poder tener una buena compatibilidad con poliacrilmacrilato (PMMA). El método convencional que se emplea en este caso, consiste en añadir las nanopartículas dispersas sobre una mezcla de EtOH/H₂O, en relación en peso de 95:5, que se había mantenido en agitación durante 3-4horas en presencia de ácido acético.

Después se calienta durante 2h a 80°C en baño ultrasonidos y se filtra y se lava varias veces. Finalmente se seca primero a 25°C a vacío y después a Presión atmosférica a 80°C durante 12h.

El proceso con CO₂ supercrítico alternativo, se resume en la figura 4.3a, para lo cual es necesario de un montaje experimental con autoclave, como el mostrado en la figura 4.3b, que consiste en un cilindro de CO₂, una bomba de alta presión y un tanque de alta presión de 300mL de capacidad. Primero las nanopartículas de sílice deben ser dispersadas en EtOH al 10%, agitando 15' con ultrasonidos a 40°C para obtener un gel o a 10°C para obtener una disolución coloidal. Después sobre el gel o el coloide, se añade lentamente el MEMO y el reactor de alta presión se cierra y se alimenta con CO₂ el sistema, mientras se agita. Posteriormente y una vez alcanzada la P y T deseadas, se mantiene durante 1h con el fin de que la silanización se produzca en la fase supercrítica. Stojanovic y coautores, demostraron que la modificación de las nanopartículas con MEMO, es más efectiva si se realiza en condiciones supercríticas que por el método convencional, ya que se obtiene mayor relación de cadenas orgánicas en la superficie de la nanopartícula y una mayor dispersión de las mismas en la matriz inorgánica.

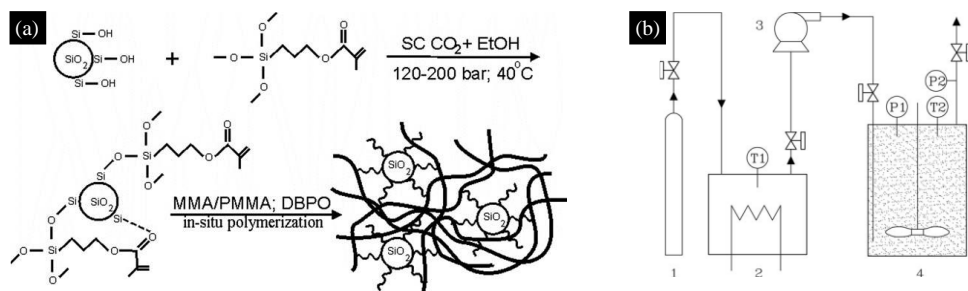


Fig. 4.3.- (a) Representación esquemática del proceso de silanización mediante CO₂ supercrítico de nanopartículas de SiO₂ para mejorar la compatibilidad en la matriz polimérica de PMMA (polimetilmetacrilato). (b) Diseño experimental para la silanización de nanopartículas de SiO₂: (1) Cilindro de CO₂, (2) criostato, (3) bomba de alta presión y (4) extractor.

4.1.4. Nanocomposites de cargas inorgánicas y matrices poliméricas

Las cargas juegan un papel muy importante en la modificación de las propiedades de los polímeros para conferirles mayores prestaciones y abaratar costes. Tradicionalmente, se han utilizado como cargas para reforzar las propiedades mecánicas de los polímeros, numerosos materiales inorgánicos, como

por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, caolín y talco. Modulando el tamaño, forma y la relación de carga por unidad de volumen, se puede diseñar un material polimérico apto para unas aplicaciones u otras²⁴. Mejoras considerables en las propiedades mecánicas se pueden alcanzar empleando cargas con estructuras alargadas como son las fibras de vidrio, porque ocupan una gran superficie, o materiales nanométricos, que pueden aportar una gran rigidez a la matriz polimérica. Si se combinan ambas propiedades, que en una dimensión sean materiales nanométricos y que en otra dimensión presente estructuras tipo fibras, se pueden mejorar aún más las propiedades mecánicas. Es el caso de los silicatos laminados y los nanotubos de Carbón. Si bien, serán necesarios surfactantes orgánicos y aditivos funcionalizantes, para compatibilizar estas cargas con las matrices poliméricas, ya que inicialmente, la dispersión es bastante mala y debe ser mejorada. Por ejemplo, la superficie de los silicatos laminares es hidrofílica, y la superficie de la arcilla debe ser funcionalizada con cadenas orgánicas, lo que se denomina en inglés como “organoclay” (*organo-arcilla*)²⁵. En forma de arcillas funcionalizadas, se pueden delaminar de forma fácil e introducir entre las moléculas de polímero, formando los nanocomposites de polímeros y arcillas. Estos nanocomposites pertenecen a un tipo nuevo de materiales, denominados materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, que presenta propiedades mecánicas mejoradas y necesitan ser introducidos en menores % que las cargas convencionales (talco, caolín...). En el caso de los nanotubos de Carbón (CNT), que también tienen tendencia a aglomerarse, será necesario también una buena dispersión para poder compatibilizarse con el material polimérico, de diferentes formas, como son activación por ultrasonidos, polimerización in situ o adición de surfactantes. También se están empleando, nanopartículas sintetizadas por diversos procedimientos, que incluyen, método sol gel, condensación en gases inertes, deposición de vapor químico (conocido por sus siglas en inglés CVD, *chemical vapor deposition*, muy empleado para la preparación de réplicas de Carbón porosas, como se vio en el Capítulo 3), y síntesis en molino de bolas en fase sólida. Aunque se ha demostrado que al utilizar nanopartículas como cargas, por ejemplo de sílice o de carbonato cálcico, presentan mejoras en termoplásticos y elastómeros tanto en rigidez y como en dureza^{26, 27}. Parece que están siendo menos utilizados, que por ejemplo los nanotubos o los materiales laminares, porque algunos estudios concretos no han demostrado de forma significativa la mejora de las propiedades de la matriz, como es el caso por ejemplo de los trabajos del grupo de Ash²⁸, donde utilizan nanopartículas esféricas de alúmina como cargas de polimetilacrilato (PMMA).

El comportamiento de los composites polímeros-nanocargas, está directamente relacionado con las microestructuras jerárquicas que presenta. Por consiguiente, las propiedades mecánicas de los nanocomposites están controladas por varios parámetros microestructurales, como son las propiedades de la matriz, las propiedades y la distribución de las cargas, así como los enlaces en la interfase, sin olvidarnos de los métodos de síntesis. Lo que ocurre en la interfase, puede afectar a la eficiencia de la transferencia de carga entre relleno y matriz. Es por

tanto, que las nanocargas se modifican superficialmente para asegurar una óptima dispersión de las cargas inorgánicas en las matrices y mejorar la transferencia de cargas en la interfase. El reto actual en este campo, es conseguir nanocomposites poliméricos homogéneos.

En la figura 4.4a, se muestra como varía el módulo relativo en función del % y tipo de la carga (sílice, nanotubos de Carbono y nano-arcillas) de refuerzo de PA-6 (semi-cristalino). Se puede observar, como la adición de pequeños porcentajes de múltiples nanotubos de Carbono (MWNT) producen mejoras considerables en el módulo. En el caso de las organo-arcillas, aunque se produce un endurecimiento en la matriz polimérica, ésta va en detrimento de la ductilidad a la tracción, como ocurren también en el caso de los nanotubos. A diferencia de éstos, las nanopartículas inorgánicas de sílice, que presentan valores más bajos de módulo, no afectan de forma tan notable a las propiedades de ductilidad a la tracción.

En la figura 4.4b, se muestra el efecto de diferentes cargas en el módulo de PMMA. Tanto los nanotubos de Carbono (SWNT) como las organoarcillas, endurecen el composite de forma muy significativa, pero como se ha visto anteriormente, no se observa efecto cuando se utilizan nanopartículas de alúmina como cargas²⁸.

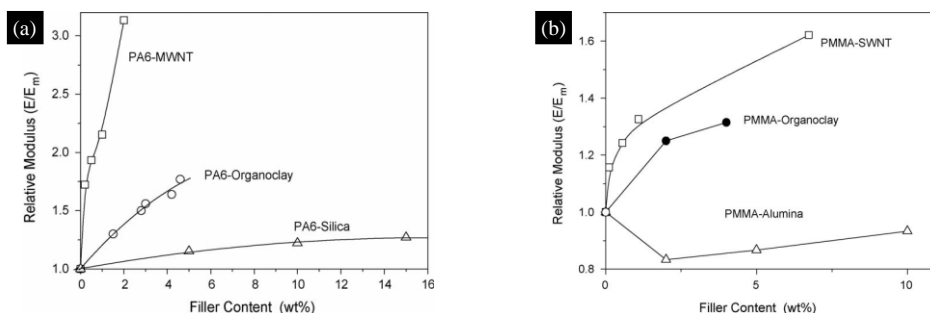


Fig. 4.4.- (a) Módulo relativo (E/E_m) vs % carga para PA6 reforzada con organoarcillas, nanotubos de carbono y nanopartículas de sílices modificadas. (B) Módulo relativo (E/E_m) vs % carga para PA6 reforzada con organoarcillas, nanotubos de carbono dopados y nanopartículas de alúmina.

Hay diferentes estrategias de síntesis de los nanocomposites polímeros-cargas inorgánicas: vía in situ por polimerización intercalada de monómeros, vía húmeda, por mezcla en disolución y vía extrusión, por mezcla en el fundido polimérico. La polimerización in situ, implica la inserción de un monómero apropiado en la carga inorgánica, seguida por la polimerización. La vía húmeda, implica que la dispersión tanto de la carga como del polímero en un disolvente orgánico polar. Entonces el polímero en disolución absorbe la carga y cuando el

disolvente se evapora, se forma la estructura intercalada de carga y polímero. Esta alternativa no es factible a nivel comercial, debido a los altos costes de los disolventes y que además son medioambientalmente poco sostenibles. Además de que no siempre hay un sistema carga-polímero-disolvente compatible. La vía mediante extrusión es la más empleada, por su fácil adaptación industrial, y que abarca un amplio espectro de polímeros, desde el poliestireno, no polar, pasando por las poliolefinas o el PET, débilmente polar, hasta las poliamidas, fuertemente polares. Estos polímeros se producen a gran escala y el poder introducir las cargas durante el proceso de extrusión de forma fácil, hace de éste, un método flexible y comercial, ya que se puede trabajar en cantidades industriales sin afectar a las condiciones normales de procesado.

De acuerdo con la bibliografía, la polimerización in situ es un método sencillo y efectivo, por ejemplo para la síntesis de nanocomposites de arcillas y poliestireno (PS). Donde el monómero de estireno se dispersa en agua con agitación y la polimerización ocurre con radicales solubles de un agente iniciador, como por ejemplo persulfato potásico, en presencia de montmorillonita, MMT, $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, y un emulsificante (lauril sulfato de sodio). Los nanocomposites de PS con MMT, ver figura 4.5, presentan propiedades térmicas y mecánicas mejoradas.

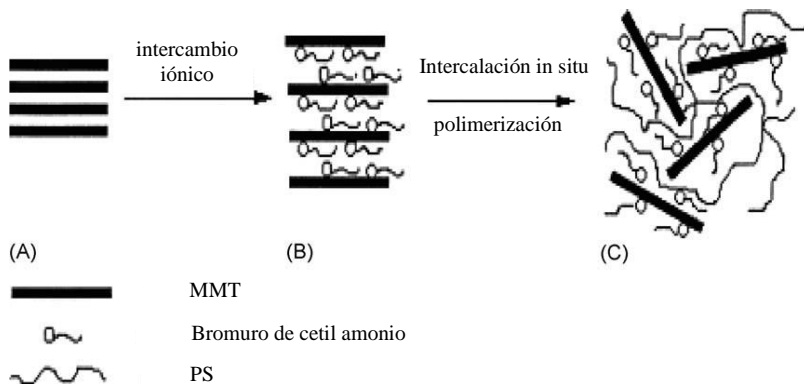


Fig. 4.5.- Diagramas que muestran la preparación de nanocomposites de MMT-PS, vía polimerización in situ.

La intercalación en estado fundido permite la intercalación de las cargas, compuestos laminares, nanotubos o nanopartículas, en la matriz polimérica. Dichas cargas estarán preferiblemente modificadas superficialmente con cadenas orgánicas para de esta forma convertirlas de hidrofílicas a organofílicas, y garantizar la compatibilidad de las cargas con las matrices poliméricas. Hasegawa y coautores²⁹, publicaron la preparación de nanocomposites de PA6-MMT, por el método de extrusión en estado fundido. De acuerdo al esquema mostrado en la figura 4.6a, el

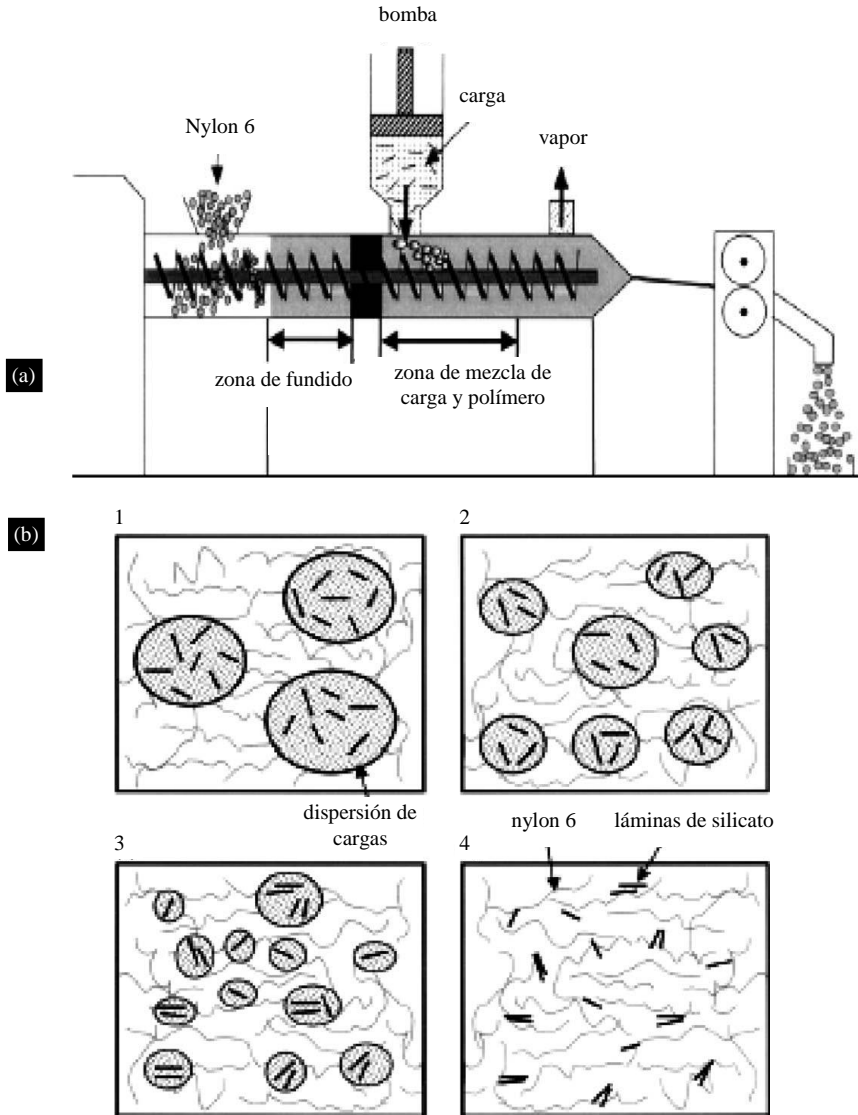


Fig. 4.6.- (a) Diagrama esquemático del proceso de extrusión de preparación de los nanocompuestos de PA6-MMT. (b) diagramas que muestran de forma esquemática los procesos que ocurren en la dispersión del silicato de Na-MMT y el PA6 durante la intercalación mediante extrusión.

“compounding” fue preparado a partir de la extrusión del polímero y añadiendo Na-MMT al 2% al fundido y extruyendo la mezcla a 240-250°C. Tras un tiempo de residencia en la extrusora de 10’, se obtiene el nanocomposite en formato granza,

donde se estima que % real de incorporación de la carga es del 1.6% en peso. En la figura 4.6b, se muestra como la dispersión de silicato es primero bombeada a la zona de mezcla, donde hay un cizallamiento vigoroso debido a la extrusión, y después como empieza a evaporarse el agua presente en la dispersión, cuando entra en contacto con el PA6 en estado fundido, y como finalmente el agua se evapora rápidamente por el vacío en la parte final de la extrusora.

Durante la evaporación del agua, algunas láminas del silicato se intercalan y se fijan en el fundido del polímero. Tanto el módulo de flexión y de tensión como la fuerza de tensión son mayores para el PA6 que contienen el silicato como carga que en el PA6 sin cargas. Aunque la resistencia al impacto disminuye.

4.1.5. Nanocomposites de nanopartículas de sílice y resinas epoxi

Hay una gran cantidad de nanocomposites formados principalmente por nanopartículas de sílice con aplicaciones en diferentes áreas. Algunos ejemplos más recientes, son por ejemplo la formación de nanopartículas metálicas por ablación láser y su posterior encapsulamiento en resinas epoxi³⁰. Aunque se demuestra la viabilidad de la síntesis del composite mediante esta técnica, si se observa que la dispersión de nanopartículas no es del todo óptima ya que hay problemas de agregación entre nanopartículas. En otros estudios, utilizan nanopartículas de sílice (ver figura 4.37a) para mejorar las propiedades mecánicas, como son la dureza y la resistencia a la abrasión, de materiales tipo SU8 (ver figura 4.7b), que son resinas epoxi que se curan por radiación UV a través de un proceso de fotopolimerización catiónica³¹.

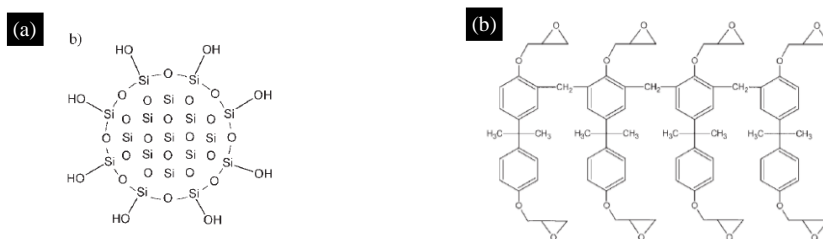


Fig. 4.7.- Estructuras químicas de (a) nanopartícula de sílice y (b) resina epoxi tipo SU-8.

Sugimoto y colaboradores³², sintetizan composites por polimerización in situ de uretano de dimetacrilato (UDMA) y la resina epoxi de bisfenol A diglicidil éter (DGEBA) con y sin nanopartículas de SiO₂ coloidales, y observan que el

módulo elástico y la dureza del composite aumenta al aumentar el % en SiO₂, manteniéndose la transparencia.

Como se ha visto anteriormente, la presencia de cargas inorgánicas, tipo silicatos, carbonato cálcico o nanopartículas de SiO₂, en materiales poliméricos, mejora las prestaciones mecánicas del composite resultante²⁴. En el caso de las resinas epoxi, se observan mejoras en sus propiedades mecánicas al emplear por ejemplo nanotubos de Carbono como cargas^{24, 33, 34}. En concreto, Liu y Wagner³⁴ investigaron las propiedades mecánicas de una resina epoxi, obtenida a partir de la resina Epon 828 y Jeffamina D-2000 (óxido de polipropileno y diamina), reforzada con nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados con ácidos carboxílicos. Aunque como se observa en la imagen de SEM (figura 4.8.a), la dispersión de los nanotubos no es la óptima debido probablemente a la alta viscosidad de la matriz inorgánica, las propiedades mecánicas son significativamente mejores en presencia de las cargas, y todavía mejor en presencia de los nanotubos funcionalizados. En la figura 4.8b, se muestran los resultados de la considerable mejora en la resistencia al impacto con la adición de un 1% de nanotubos de carbono funcionalizados y sin funcionalizar.

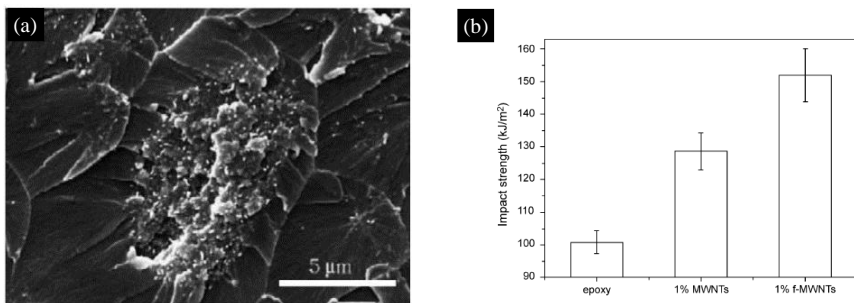


Fig. 4.8.- (a) Imagen de SEM del composite Epon 828/D200 y nanotubos de carbono y (b) resistencia al impacto de la resina epoxi Epon 828/D200 y sus nanocomposites.

Otros ejemplos de resinas epoxi con propiedades mejoradas gracias a la incorporación de nanopartículas inorgánicas, son la incorporación de nanopartículas de dióxido de Titanio (TiO₂)³⁵, nanocristales conductores⁵ y nanopartículas de alúmina (Al₂O₃)^{28, 36-40}. Los nanocomposites TiO₂/epoxi presentan altos índices de refracción, que además pueden ser modulados entre 1.61 y 1.79 simplemente variando el % de Ti entre el 0-65%, con importantes aplicaciones en films ópticos antireflectivos que minimizan la reflexión de la luz. Los nanocomposites Al₂O₃/epoxi, donde las nanopartículas de Al han sido funcionalizadas con APTES, presentan propiedades mejoras de resistencia a la flexión y especialmente de resistencia a la abrasión. Para mejorar la dispersión de

las nanopartículas de alúmina, West y colaboradores³⁷, utilizan técnicas de cavitación mediante ultrasonidos, y de esta forma controlan el tamaño de partícula, evitan que las nanopartículas se agreguen y consiguen una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica. Además obtienen nanocomposites de alta resistencia mecánica y de mayor resistencia a la degradación. Otras cargas inorgánicas que también aumentan de manera significativa la resistencia de las resinas epoxi, son el CaCO_3 ^{41, 42}, fosfato de Zinc⁴³, óxido de Zinc⁴⁴ y Carburo de Silicio⁴⁵.

Las nanopartículas de SiO_2 , también se han empleado ampliamente en la formación de nanocomposites con diferentes matrices inorgánicas. Por ejemplo, como se ha visto anteriormente las nanopartículas de sílice funcionalizadas, se han utilizado con éxito como cargas de resinas de metacrilato^{23, 46}. Qu y colaboradores⁴⁷, han determinado que al añadir un 5% de sílice en peso respecto a PA6, se mejora un 13% en la fuerza de tensión, un 138% en deformación a la rotura, un 17% en el modulo de Young (relacionado con el alargamiento) y un 78% en resistencia al impacto en el nanocomposite resultante (como se observa en la figura 4.9).

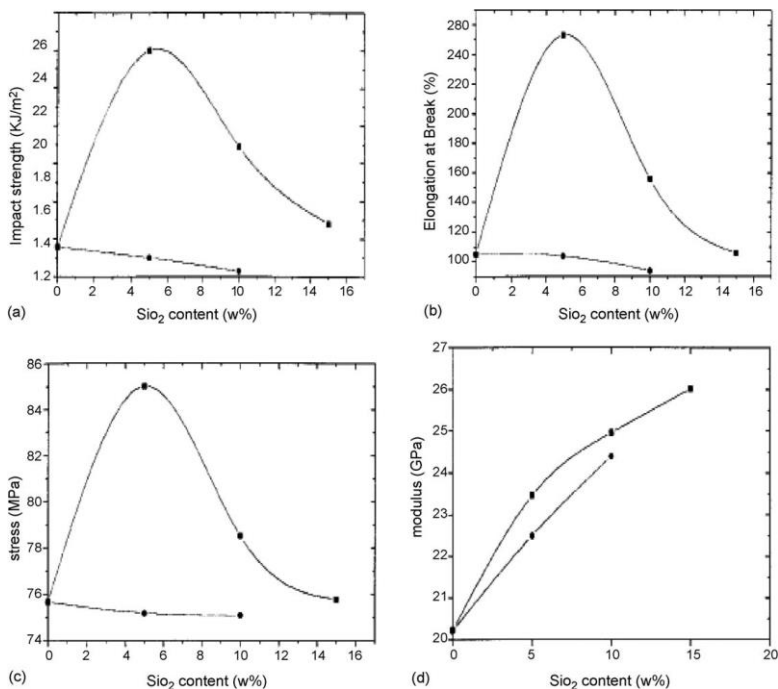


Fig. 4.9.- Estudio de diferentes propiedades mecánicas de nanocomposites de PA6-SiO₂, en función del % de carga sílicea: (a) Resistencia al impacto, (b) Alargamiento en el punto de ruptura, (c) Fuerza de tensión y (d) Módulo de tensión.

Ragosta y colaboradores⁴⁸, prepararon nanocomposites de epoxi-sílice, dispersando partículas coloidales de sílice (con distribuciones de tamaño de partícula de 10-15 nm) en resina epoxi tipo TGDDM. Determinaron la resistencia a la fractura de acuerdo a la norma americana, ASTM D5045-99, observando importantes mejoras, incluso a bajos porcentajes de carga y comparando con polímero sin carga y con nanopartículas de sílice micrométricas.

Dada la alta reactividad de las nanopartículas de sílice con las resinas epoxi, Liu y colaboradores⁴⁹ las han empleado como agentes de curado en la formación de nanocomposites de epoxi-sílice. Además demostraron que empleando cloruro de magnesio (5000ppm) como catalizador se conseguía disminuir la Temperatura de reacción y la energía de activación de la reacción de curado de 71 a 46 kJ/mol.

Varias investigaciones han demostrado que la incorporación de aditivos o nanopartículas en la etapa de curado, permiten la obtención de composites de resinas epoxi con mejores propiedades térmicas que las resinas convencionales sin cargas⁵⁰⁻⁵⁴.

Como se ha visto, los polímeros orgánicos que incorporan cargas inorgánicas en escala nanométrica son muy interesantes, ya que mejoran de manera considerable las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz poliméricas. En concreto en el caso de las resinas epoxi, ampliamente utilizadas a nivel industrial por sus propiedades de adhesión mecánicas y resistencia química, presentan propiedades mejoradas en combinación de nanopartículas de sílice cuando fuertes interacciones en la interfase se producen entre las cargas y la matriz. Cuando los tamaños de partícula de las cargas y cuando éstas se introducen en mayores porcentajes en la matriz, mejores resultados se observan. También es importante que la dispersión de las nanopartículas sea la óptima para obtener nanocomposites con mayores prestaciones. Bondioli y coautores⁵⁵, utilizan nanopartículas de sílice sintetizadas por el método sol-gel y consiguen buenas dispersiones en resinas epoxi. Primero preparan las nanopartículas de SiO₂ a partir de TEOS, NH₄OH (a tres concentraciones distintas, 0.25M, 0.5M y 0.9M, y empleando etanol o metanol, durante 30' a 40°C. Después de secar a 100°C, el sólido obtenido se caracteriza, y se obtienen tamaños de partícula de 330±80 nm para la síntesis realizada en presencia de etanol y 75±25 nm en el caso de utilizar metanol. Para la síntesis del nanocomposite primero se agitan mecánicamente tres mezclas de sílice en el prepolímero de epoxi al 1, 3 y 5% en peso. Después de desgasificar a vacío, se añade el agente de curado (200 phr) y la mezcla se añade a un molde de silicona para aplicarlo por casting en dos platos de vidrio. Las dimensiones de las muestras son de 80x10x4 mm. Después se realizan dos etapas de curado: 2h a 70°C y 2h a 120°C. Finalmente se caracterizan por SEM para estudiar la dispersión, que es óptima para los diferentes porcentajes de carga utilizados (ver figura 4.10). El estudio del módulo de elasticidad muestra como a mayor porcentaje de carga, para los nanocomposites, en comparación con la resina sin cargas, y como a mayor porcentaje de carga, mayor es el valor del módulo de elasticidad. Se observa el mismo comportamiento para los dos tipos de nanopartículas estudiadas.

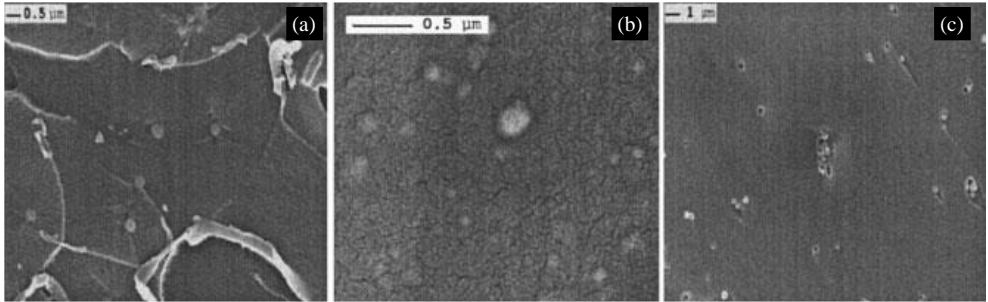


Fig. 4.10.- Micrografías de SEM de las resinas epoxi con cargas inorgánicas al 1% (a), 3% (b) y 5% (c).

Muchos autores, como por ejemplo Thomas J. Pinnavaia (reconocido investigador de la Universidad de Michigan) han publicado varios trabajos donde diferentes materiales laminares (saponita, arcillas tipo esmectita...) actúan como buenos materiales de refuerzo para materiales poliméricos y más concretamente para polímeros tipo epoxi⁵⁶⁻⁶². Aunque en menor medida, también han realizado estudios donde las cargas, en lugar de ser materiales laminares, que solo se puede considerar que son a escala nanométrica en una dimensión, son materiales nanoparticulados que presentan una estructura en la que las tres dimensiones entran dentro de la escala nanométrica. En concreto han demostrado que materiales mesoporosos de sílice con estructuras complejas tipo “agujeros de gusano” (wormhole) sintetizados a partir de TEOS (denominados MSU-J-TEOS) o silicato sódico (denominados MSU-J-SS) y un tensioactivo de amina como agente director estructural, son altamente eficaces como agentes de refuerzo y endurecimiento de polímeros tipo epoxi⁶³, observándose mejoras del módulo y de la resistencia de tracción al emplear como cargas estas sílices tipo MSU-J con distribuciones de tamaño de poro medias relativamente grandes, entre 5,9 y 21,3 nm. Incluso han observado que presentan mejores resultados, a pesar de tener menores valores de área superficial (~670 m²/g), que otros materiales silíceos con menores distribuciones de tamaño de poro, entre 4,2 y 5,2 nm, y por tanto, mayores áreas superficiales (de hasta 1025 m²/g). Esto puede ser debido a que la fase de impregnación en el polímero ha sido más efectiva y por esto se ha observado mayor eficiencia. Ya que también han observado que la sílice MSU-J-SS, sintetizada a partir de silicato sódico, presenta una distribución de poros más uniforme y partículas más pequeñas que la sílice tipo MSU-J-TEOS, sintetizada a partir de TEOS. Estas características texturales conducen a una mejor resistencia a la tracción sin comprometer la resistencia a la ruptura. Por tanto la excepcional resistencia y tenacidad proporcionada por MSU-J-SS en comparación con MSU-J-TEOS se correlacionan con el alto grado de dispersión de las partículas en la matriz epoxi, lo que proporciona una buena distribución y por tanto se consigue mejor comportamiento mecánico y se disminuye la deformación por microfisuras.

Los materiales nanoparticulados de sílice, están recibiendo cada vez más atención, debido a su estructura ordenada, alta área específica y que se pueden funcionalizar fácilmente. Incluso algunos estudios demuestran que la presencia de nanoporos permite alcanzar unas interacciones inusuales entre el polímero y la fase inorgánica. Especialmente, para aplicaciones donde polímeros coloidales y nanoesferas de sílices mesoporosas pueden almacenar fármacos y fácilmente transportarlos a través de la sangre por ejemplo y liberarlos selectivamente en el órgano afectado que se desee tratar. Este tipo de materiales podrían ser unos excelentes candidatos para las próximas generaciones de sistemas de almacenamiento y liberación de fármacos (ver figura 4.11).

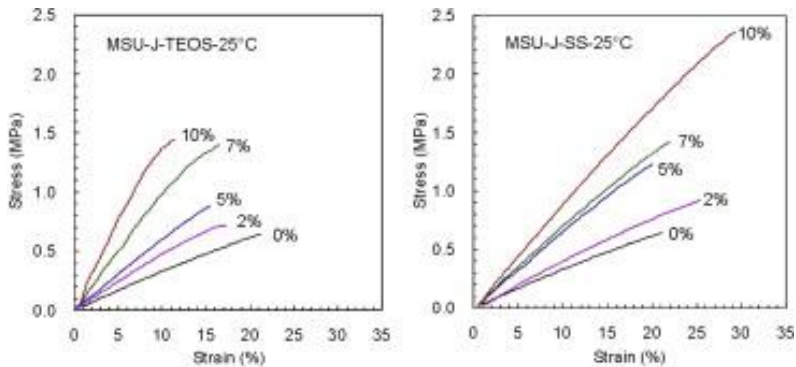


Fig. 4.11.- Gráficos de esfuerzo vs tensión de los materiales MSU-J-TEOS y MSU-J-SS, incorporados en diferentes porcentajes en las matriz polimérica de resina epoxi (0, 2,5, 7, y 10%)⁶³.

4.2 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente capítulo, es la preparación de nanocomposites de resinas epoxi con nanopartículas de SiO₂, y estudiar la influencia en las propiedades mecánicas, de la incorporación de las cargas inorgánicas en la matriz polimérica.

Primero se han de preparar y caracterizar las nanopartículas de sílice sintetizadas por el método de Stober¹⁷ optimizado, sin funcionalizar y funcionalizadas por co-hidrólisis. Para después preparar y caracterizar los nanocomposites con las nanopartículas sin funcionalizar y funcionalizadas con diferentes grupos epoxi y amino, y en diferentes porcentajes.

Finalmente, se han de estudiar las propiedades dinámico mecánicas en cizalla de los diferentes nanocomposites obtenidos para de esta forma poder evaluar si la incorporación de las cargas en la resina epoxi mejora las propiedades mecánicas del nanocomposite.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Materiales

Los reactivos empleados para la síntesis de las nanopartículas de SiO₂, sin funcionalizar y funcionalizadas, son los siguientes:

- Tetraethyl ortosilicato (TEOS) al 98% de Fluka
- Hidróxido de amonio (NH₃) al 25% de Panreac
- Agentes funcionalizantes (ver figura 4.12):
 - grupos epoxi: 3-epoxi- propyl-trietoxi-silano (EPTES)
 - grupos amino: amino-propyl-trietoxi-silano (APTES)

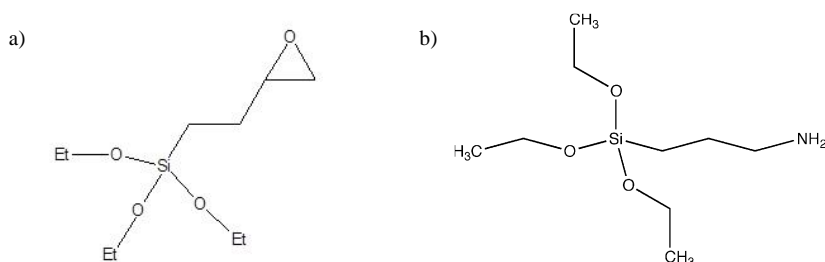


Figura 4.12. Fórmulas moleculares de (a) 3-epoxi- propyl-trietoxi-silano y (b) amino-propyl-trietoxi-silano

Los reactivos empleados para la síntesis del material polimérico son los siguientes:

- Resina epoxi DER332: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), ver fig. 4.13 y tabla 4.1.

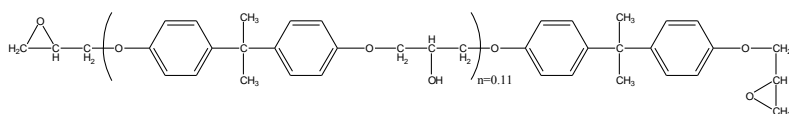


Figura 4.13. Fórmula molecular de resina epoxi DER332. Mr = 372g·mol⁻¹.

Propiedad	Valor	Método
Peso equivalente epóxido ($\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$)	176	ASTM D-1652
Porcentaje de epóxido (%)	24.6–25.1	ASTM D-1652
Contenido en grupos epóxidos ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	5710–5850	ASTM D-1652
Color (método del platino cobalto)	75 max.	ASTM D-1209
Coefficiente de viscosidad a 25°C ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	4000–6000	ASTM D-445
Contenido en cloruros hidrolizables (ppm)	300 max.	ASTM D-1726
Contenido en agua (ppm)	700 max.	ASTM E-203
Densidad a 25°C ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1.16	ASTM D-4052
Punto de inflamabilidad (°C)	252	ASTM D-93
Contenido en epoclorohidrina (ppm)	5 max.	DowM 101321
Tiempo de almacenamiento (meses)	24	–

Tabla 4.1. Especificaciones técnicas de la resina epoxi DER332.

- Agente de curado: amina primaria difuncional, polieter amina, JEFFAMINE[®] D-230 (ver figura 4.14 y tabla 4.2).

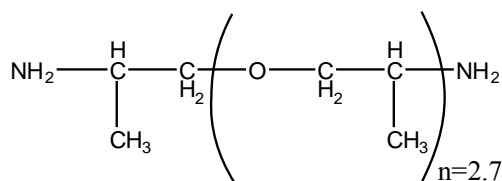


Figura 4.14. Fórmula molecular de JEFFAMINE[®] D-230. $M_r = 230\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Propiedad	Especificaciones	Método
Apariencia	Amarillo claro	ST-30.1
Color (método del platino cobalto)	25 max.	ST-30.12
Amina primaria, % de total aminas	97 min.	ST-5.34
Total amina, meq·g⁻¹	8.1 min–8.7 max.	ST-5.35
Agua (%en peso)	0.20 max.	ST-31.53, 6
Tiempo de almacenamiento (meses)	36	–
Equivalentes Hidrógeno de amina, g·eq⁻¹	60	–
Coefficiente de viscosidad a 25°C, cSt	9.5	–
Densidad a 25°C, g·mL⁻¹ (pnd·gal⁻¹)	0.948 (7.90)	–
pH, en solución acuosa al 5%	11.7	–

Tabla 4.2. Especificaciones técnicas de JEFFAMINE® D-230.

4.3.2 Síntesis de nanopartículas de SiO₂

4.3.2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ SIN FUNCIONALIZAR

A continuación se muestra, de forma esquemática, las principales etapas del procedimiento de síntesis empleado (fig 4.15):

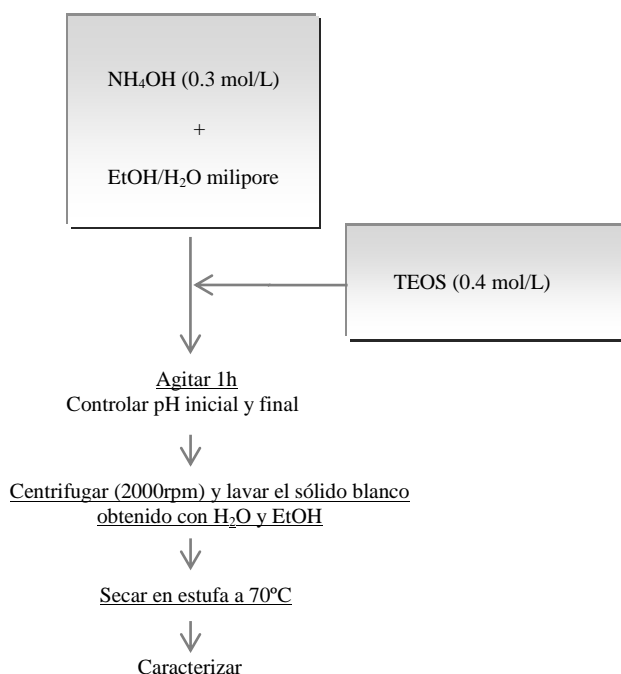


Figura 4.15. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención nanopartículas de SiO₂.

Se trata de un proceso clásico de obtención de nanoesferas de sílice monodispersas, por hidrólisis, condensación y redisolución de un alcóxido de silicio (TEOS) en medio alcohólico (EtOH) y utilizando amoníaco como catalizador. En función de la cantidad de agua, de amoníaco, y la cantidad del alcohol, es posible controlar el tamaño. En este caso, las concentraciones y orden de adición de los reactivos, se han optimizado para conseguir una distribución homogénea de partículas de aproximadamente 100nm. También se ha optimizado el escalado de la síntesis para tener suficiente cantidad de material nanoparticulado para poder preparar diferentes tipos de nanocomposites, como se verá a continuación.

4.3.2.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS EPOXI

Para la obtención de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos epoxi, el agente funcionalizante (3-Epoxi-amino-propil-trietoxi-silane) se introduce junto con el precursor de Si (TEOS). A continuación se muestra, de forma esquemática, las principales etapas del procedimiento de síntesis empleado (fig 4.16):

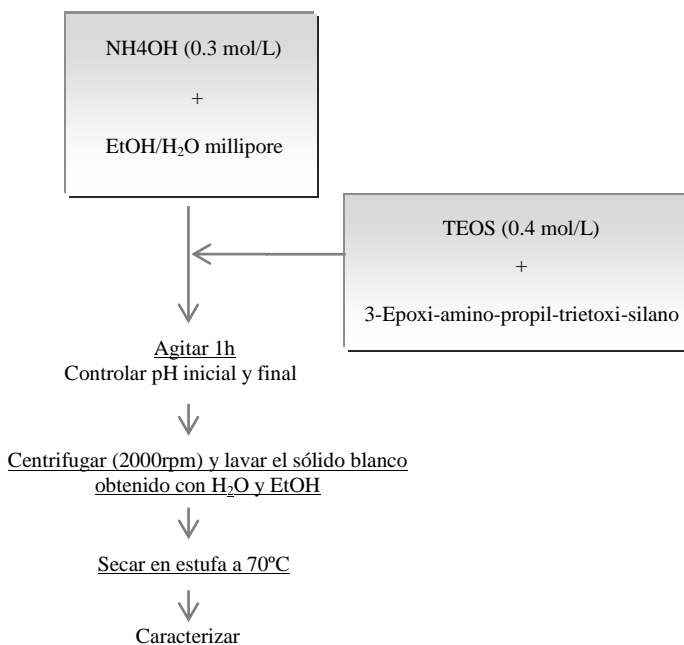


Figura 4.16. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos epoxi.

La relación molar del agente funcionalizante, 3-Epoxi-amino-propil-trietoxi-silane, respecto a TEOS es la siguiente:

Si	Agente funcionalizante epoxi
1	0.3

Se trata del mismo proceso de obtención de nanopartículas de sílice, mediante hidrólisis, condensación y redisolución de TEOS con control de pH, como se ha descrito en el apartado anterior, pero en este caso introduciendo el agente funcionalizante en la misma síntesis junto con el alcóxido de silicio (funcionalización en una sola etapa).

4.3.2.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO

De la misma forma que en el apartado anterior, para la obtención de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos amino, el agente funcionalizante (APTES, amino-propyl-triethoxy-silano) se introduce junto con el precursor de Si (TEOS). A continuación se muestra, de forma esquemática, las principales etapas del procedimiento de síntesis empleado (fig 4.17):

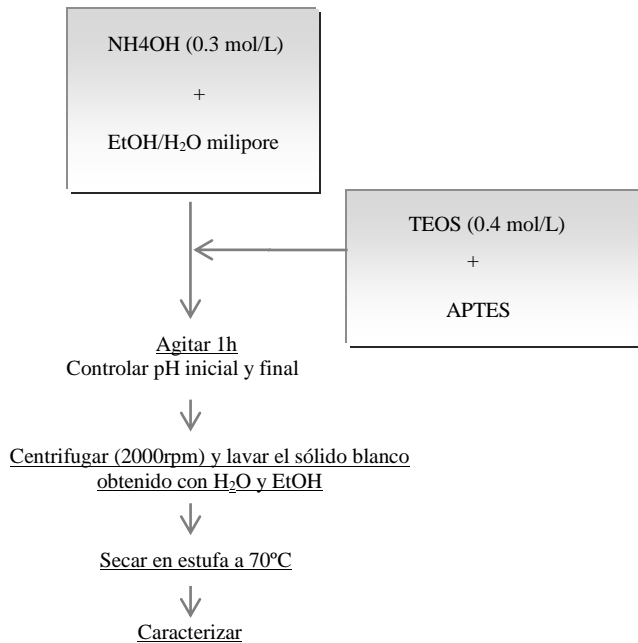


Figura 4.17 Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos amino.

La relación molar del agente funcionalizante, amino-propyl-triethoxy-silano, respecto a TEOS es la siguiente:

Si	Agente funcionalizante amino
1	0.3

Se trata del mismo procedimiento clásico de hidrólisis, condensación y redisolución de un alcóxido de silicio con control de pH como se ha descrito en los apartados anteriores, pero en este caso utilizando otro agente funcionalizante.

4.3.3 Síntesis del nanocomposite epoxi-SiO₂

La primera etapa para sintetizar el nanocomposite epoxi-SiO₂ consiste en mezclar la resina epoxi DER332, con el aditivo de refuerzo, en este caso, las nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar (SiO₂, SiO₂-epoxi y SiO₂-amina) en diferentes porcentajes en peso (3, 5, 7, 10%). Como la resina empleada a temperatura ambiente no está completamente líquida, se ha de calentar previamente durante 30 minutos al baño María a 60°C. Posteriormente se desgasifica con temperatura y agitación en una campana de vacío, durante 1 hora a 60°C. Luego se añade el agente de curado (Jeffamine D-230) a la mezcla de las nanopartículas y de la resina, en cantidades estequiométricas y se mezclan para homogeneizar. En la tabla 4.3 se muestran los cálculos para determinar las partes de amina (Jeffamine D-230) por cada 100 partes de resina epoxi DER332.

Equivalentes en peso de Hs de amina = Mr amina/Nº Hs activos amina	Partes amina en peso por 100partes resina = (Equivalentes en peso Hs amina/ Peso equivalente epóxido)x100
57.5	33.2

Tabla 4.3. Cálculos para estimar partes de Jeffamina D-230 por cada 100 partes de resina epoxi DER332.

En el caso de la mezcla con nanopartículas funcionalizadas con grupos amino, estos grupos también se tendrán en cuenta para el cálculo de partes de amina totales. Por ejemplo, si las nanopartículas están funcionalizadas con un 3.5% de grupos amino (de acuerdo con RMN, ver figura 4.25), por cada gramo de nanopartículas en el nanocomposite final, habrán 3.5×10^{-2} g de amina, que se tendrán en cuenta para el cálculo total de amina junto con la cantidad de Jeffamina D-230.

En el caso de la mezcla con nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi, éstos también se tendrán en cuenta en el cálculo de partes de resina epoxi. Por ejemplo, si las nanopartículas están funcionalizadas con un 4.5% de grupos epoxi (de acuerdo con RMN, ver figura 4.26). Por cada gramo de nanopartículas en el nanocomposite final, habrán 4.5×10^{-2} g de grupos epoxi, que se tendrán en cuenta para el cálculo total de resina epoxi junto con la cantidad de epoxi DER332.

La mezcla resina-amina-cargas se agita durante unos minutos hasta perfecta homogeneización, y se vierte en moldes, para por evaporación del disolvente en prensa hidráulica a $200 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, poder obtener las probetas de nanocomposites. Los moldes empleados consisten en tres platos de acero inoxidable que han sido mecanizados con la geometría circular necesaria para poder realizar los ensayos dinámico-mecánicos (ver figura 4.18). Las probetas obtenidas tienen un espesor <2mm y un diámetro de 12mm.

El método de preparación de las probetas consiste primero en aplicar aditivo desmoldeante a los platos de acero inoxidable del molde, para de esta forma evitar que se adhiera la resina al molde y también facilitar su desmoldeo. Después, la prensa hidráulica se ha de estabilizar a la temperatura de trabajo. Inmediatamente, la mezcla se prepara como se ha comentado anteriormente, vertiendo la mezcla directamente en cada cavidad del molde (principalmente en las cavidades circulares). El molde se introduce en la prensa, que se cierra con una presión de $200\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Es importante que no haya aire en las muestras durante el curado, para no generar defectos en la probeta.

Una vez la resina se cura, se retiran las probetas de los moldes y se verifica que no hayan poros o defectos. Las muestras se almacenan inmediatamente a 20°C , que es la temperatura óptima de almacenamiento a la cual el composite preserva sus propiedades.

El proceso de curado consta de una primera fase en la prensa hidráulica dentro del molde donde se somete a dos etapas de calentamiento, primero 3h a 80°C y posteriormente 12h a 110°C . Luego, fuera de la prensa, en una segunda fase de post-curado, las muestras se tratan 8h a 160°C en estufa convencional.

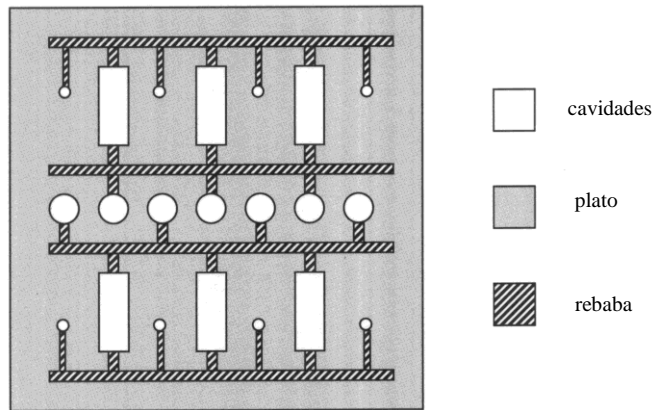


Figura 4.18. Molde para la preparación de las probetas para caracterizar por DMA (solo se necesitan las cavidades circulares).

4.3.4 Caracterización de las muestras

En este capítulo, para la caracterización de todas las muestras se han utilizado diferentes técnicas, la mayoría ya descritas en anteriores capítulos.

Mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TG) se ha estudiado la estabilidad térmica respecto a la pérdida de peso de los nanocomposites, para

analizar la influencia de las cargas. Para realizar el análisis termogravimétrico se han utilizado la Termobalanza Setaram Setsys 16/18 y 92/12, trabajando a entre 30 y 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C·min⁻¹ y bajo atmósfera de O₂.

Para estimar el % de agente funcionalizante que se ha incorporado de manera efectiva a las nanopartículas de SiO₂ se ha utilizado tanto el análisis termogravimétrico como la resonancia Magnética Nuclear ²⁹Si MAS (descrita en el Capítulo 2).

Todas las muestras han sido caracterizadas por microscopia electrónica de barrido y de transmisión. Utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI y un Microscopio Electrónica de Transmisión JEOL JEM-1010. Los equipos y la preparación de las muestras ya se describieron en el Capítulo 2.

A parte de estas técnicas, ya previamente descritas, se ha utilizado un Analizador Mecánico Diferencial (DMA) del tipo METTLER DMA 861e (ver figura 4.19). El análisis dinámico-mecánico permite estudiar, entre otras cosas, propiedades mecánicas en función de la temperatura, así como transiciones moleculares (curado, T_g) y fenómenos de fluencia y de relajación de esfuerzo. Utilizando esta técnica se puede realizar el estudio de las propiedades mecánicas de las resinas epoxi y estudiar la influencia de las cargas y la compatibilización en mezclas. La técnica se basa en la aplicación de un esfuerzo (o deformación) sinusoidal que permite determinar las propiedades mecánicas a partir del desfase existente entre el estímulo y la respuesta del material.

Todos las muestras se han medido de acuerdo a un análisis térmico diferencial único (SDTA) y trabajando en el método de deformación de cizalla. Todas las pruebas se han llevado a cabo en el modo dinámico, es decir, de -50 a 150°C a una velocidad de calentamiento de 2°C · min⁻¹. La frecuencia empleada ha sido 1 Hz mientras que la deformación ha sido 1 μm.



Figura 4.19. Imagen del equipo del Analizador Mecánico Diferencial (DMA) del tipo tipo METTLER DMA 861e.

4.4. MECANISMO DE REACCIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES

En este apartado vamos a estudiar las reacciones producidas desde la funcionalización de las nanopartículas de SiO₂ hasta el proceso de curado y polimerización del nanocomposite formado por la resina epoxi y las nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi. Las reacciones que ocurren para el caso de las nanopartículas funcionalizadas con grupos amino, no se van a describir porque son idénticas a excepción del grupo funcional.

4.4.1. Mecanismo de reacción de funcionalización de nanopartículas de SiO₂ con grupos epoxi

A continuación se muestra las reacciones que ocurren entre la superficie de la nanopartícula de SiO₂, y los grupos silanoles con el agente funcionalizante de grupos epoxi (ver figura 4.20). Se producen reacciones de condensación entre los silanoles y el silano, liberándose una, dos o tres moléculas de etanol. En la figura 4.20 se observa la reacción del silano con un silanol o con dos silanoles.

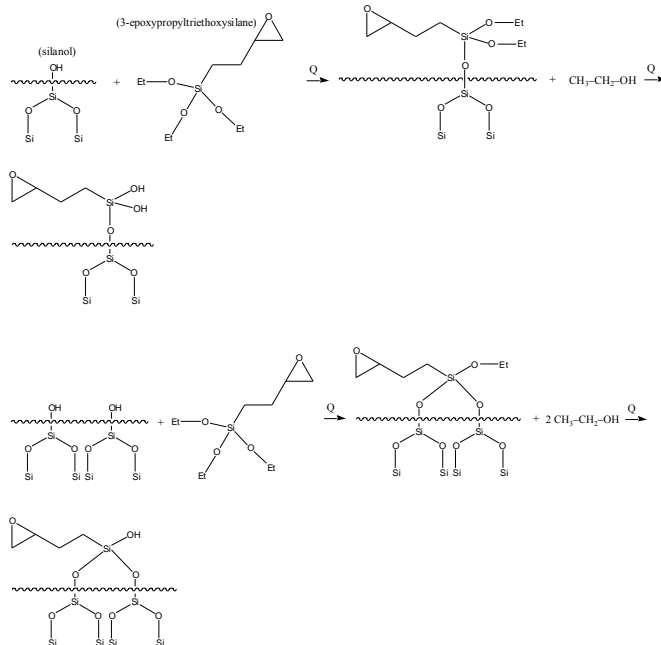


Figura 4.20. Mecanismos de reacción de las nanoesferas de SiO₂ con grupos epoxi.

4.4.2. Mecanismo de reacción de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos epoxi

El mecanismo de reacción entre la resina epoxi tipo diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) y diaminas, ha sido extensamente estudiado⁶⁴⁻⁷⁰. El mecanismo de reacción es bien conocido, y han sido propuestas dos rutas: una no catalítica y otra auto-catalítica. El porcentaje de cada una de las rutas depende de la temperatura de curado.

La reacción de curado se caracteriza por los procesos de gelificación y vitrificación. El proceso de gelificación ocurre cuando el grado de entrecruzamiento de la resina epoxi alcanza un valor crítico, el cual depende de la funcionalidad, estequiometría y grado de reactividad de los grupos funcionales, hasta alcanzar una red continua. Otro proceso distinto de la gelificación y que puede ocurrir durante el curado es la vitrificación de las cadenas que están creciendo o del retículo. Esta transformación, desde un estado de líquido viscoso o de gel elástico a un estado vítreo, empieza a ocurrir cuando la temperatura de transición vítrea de las cadenas crecientes o del retículo coincide con la temperatura de curado. A partir de aquí, el curado es extremadamente lento y, a efectos prácticos, la vitrificación supone una parada brusca del curado. La vitrificación es un proceso reversible y el curado puede ser completado por calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado.

Para obtener resinas térmicamente estables, el proceso de curado es necesario para conseguir el producto final entrecruzado. Los agentes de curado más empleados son aminas o anhídridos. La reacción de adición de las aminas primarias con las resinas epoxi son del tipo que se observa en la figura 4.21, donde 2 moles de epoxi reaccionan con 1 mol de amina:

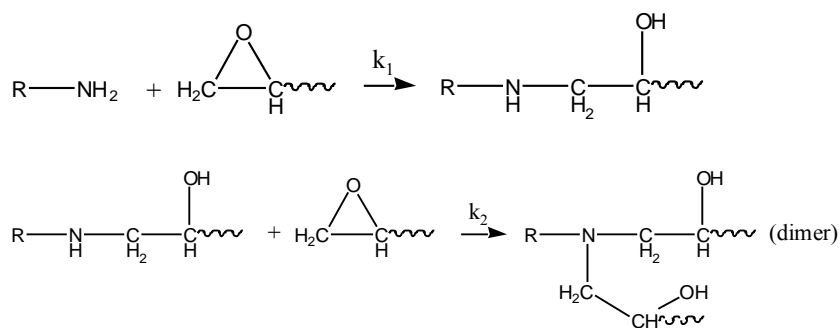


Figura 4.21. Reacción de curado de resina epoxi con aminas.

La reacción de curado entre la amina y las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi, se muestra a continuación (figura 4.22):

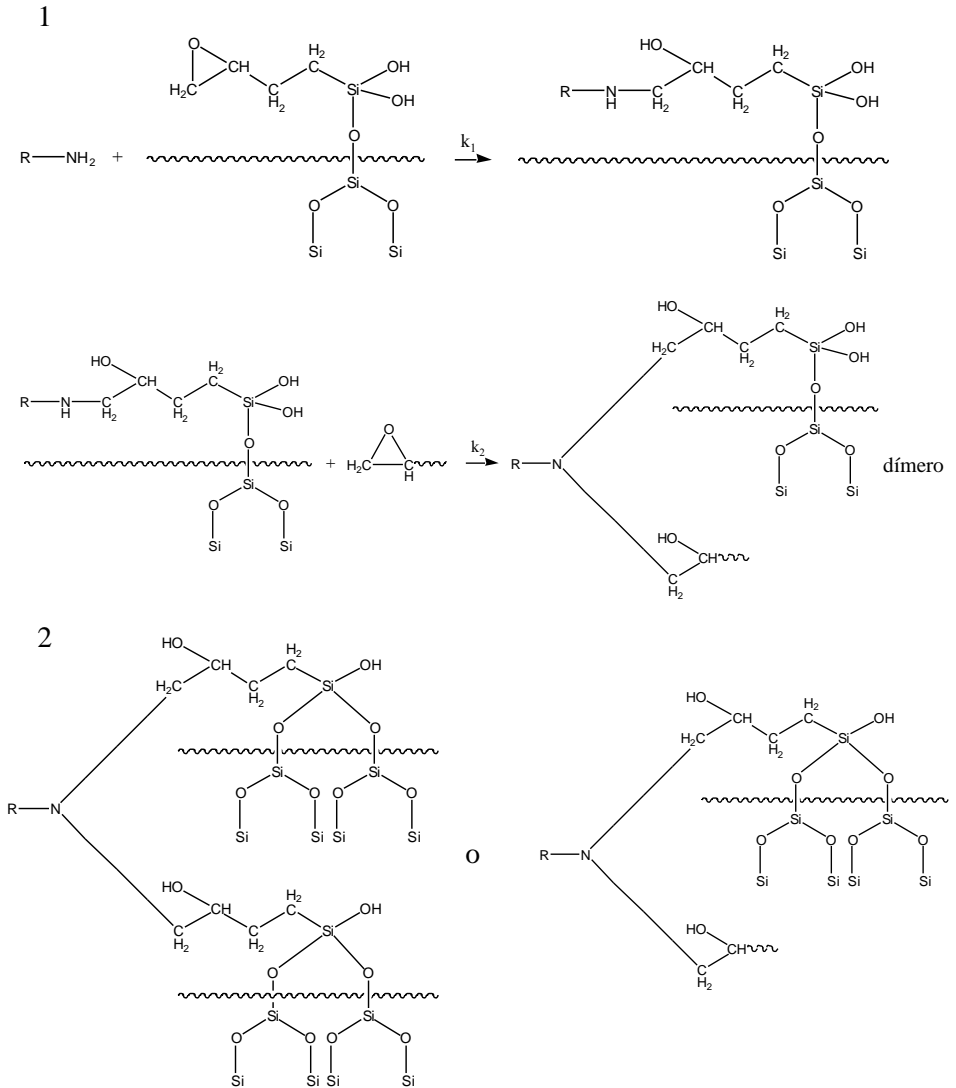


Figura 4.22. 1) Reacción de curado entre aminas con las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi. 2) los dímeros formados en la etapa 1, se pueden combinar de dos formas distintas.

En la figura 4.22 (1) se muestra la reacción de adición de la amina primaria al grupo epoxi de la superficie funcionalizada de la nanopartícula, para posteriormente formar un dímero con otro grupo epoxi. En la figura 4.22 (2) se muestra como en una segunda fase, estos dímeros bien se pueden formar con dos grupos epoxi de la superficie de las nanopartículas, o bien con un grupo epoxi de la superficie de las nanopartículas y otro grupo epoxi no presente en la superficie de las nanopartículas.

4.5. RESULTADOS

4.5.1 Resultados de la caracterización de las nanopartículas de SiO₂

Para obtener una distribución homogénea en tamaños, y de morfología esférica de nanopartículas de SiO₂, se utiliza el método de Stober¹⁷, que se ha optimizado para conseguir por un lado distribuciones de tamaño del mismo orden para las nanopartículas que no están funcionalizadas, como para las nanopartículas funcionalizadas con grupos amino y epoxi, y por otro lado, conseguir sintetizar gran cantidad de producto para poder preparar diferentes nanocomposites con diferentes porcentajes de las cargas. Las condiciones optimizadas se han descrito previamente en el procedimiento experimental. Un aspecto importante a controlar es el orden de adición de los reactivos, es importante no variar el orden de adición del agua y del NH₃, porque puede haber variaciones en tamaño de $\pm 20\text{nm}$ y en la velocidad de reacción de $\pm 4\text{h}$. Variando las concentraciones de TEOS, agua y de NH₃ se obtienen nanopartículas de diferentes tamaños, entre 55nm y 600nm. Se seleccionan las condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas de 100nm, porque son las condiciones en las que se obtienen las nanopartículas de menor tamaño, y más homogéneas, independientemente de si están funcionalizadas o no.

Nanopartículas	Funcionalización (%)*	Diámetro de partícula (nm)
SiO ₂	-	106 \pm 8
SiO ₂ funcionalizadas con epoxi	4.5	105 \pm 5
SiO ₂ funcionalizadas con amina	3.5	98 \pm 8

* se han tenido en cuenta los % reales estimados por RMN, no los % teóricos

Tabla 4.4. Características de las nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar.

Las muestras se caracterizan por microscopía electrónica de barrido (SEM), para obtener información de la morfología y tamaño de partícula. Se han observado en todos los casos nanopartículas de tamaños aproximados de 100nm y de morfología esférica. No se observan agregados de nanopartículas lo cual indica que se pueden dispersar fácilmente y que se podrán distribuir homogéneamente en el composite con epoxi (ver figuras 4.23 y 4.24).

Como se indicaba en el Capítulo 2, la estimación del tamaño de partícula se ha realizado midiendo 10 nanopartículas de al menos, 3 micrografías representativas de cada muestra.

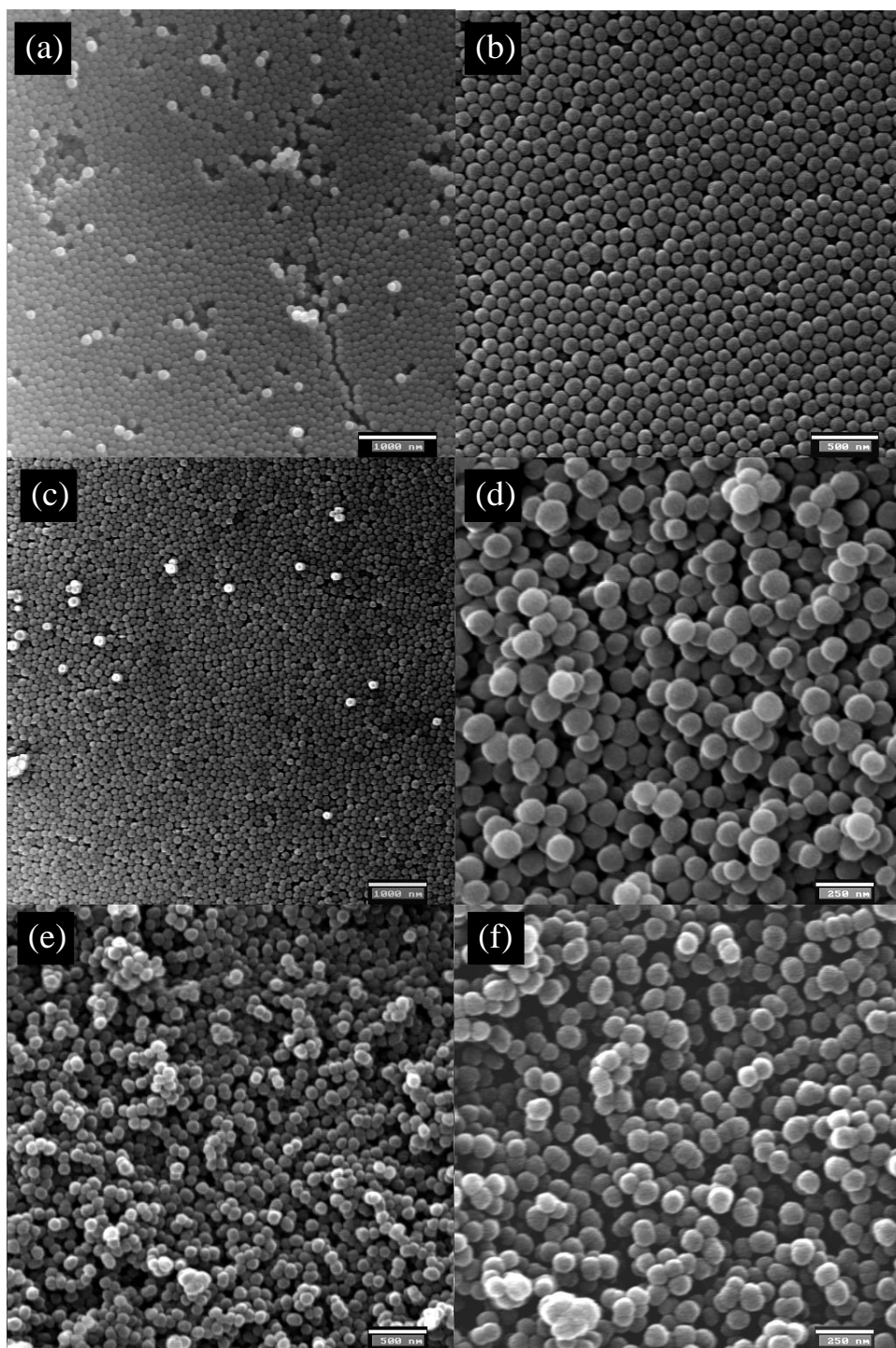


Figura 4.23. Imágenes SEM nanopartículas sin funcionalizar (a-b), funcionalizadas con epoxi (c-d) y amino (e-f).

Para estimar el tamaño se han utilizado las herramientas del programa Photoshop para poder medir tanto las nanopartículas como la escala, y de esta forma estimar el diámetro de cada partícula. En la tabla 4.4, se muestran los tamaños de partícula medios para todas las muestras y en las figuras 4.23 y 4.24 se observan microfotografías de TEM y SEM representativas de cada tipo de nanopartículas de SiO₂.

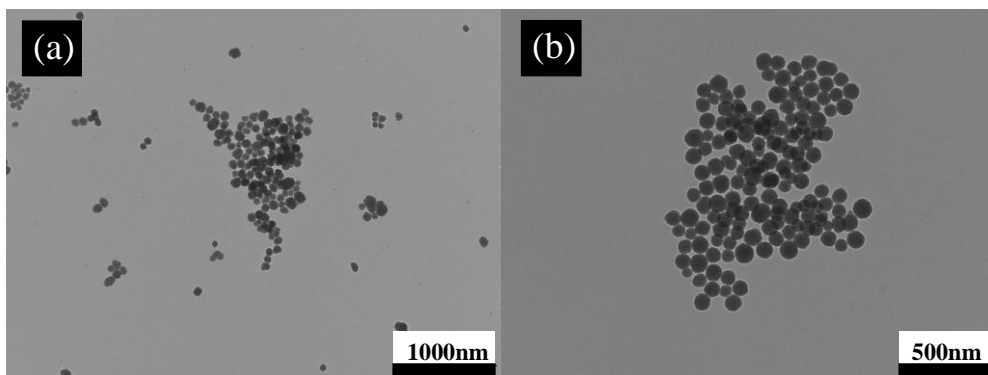


Figura 4.24. Microimágenes de TEM de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos amino (a) y grupos epoxi (b).

El espectro de RMN de ²⁹Si MAS, nos permite verificar la incorporación del grupo orgánico en las nanopartículas de sílice y estimar el % real (ver figura 4.25).

Los entornos Q₂, Q₃ y Q₄ corresponden a los átomos de Si rodeados de 4 átomos de O, tres átomos de O y uno de OH, y dos de O y dos de OHs, respectivamente. Los picos T2 y T3 corresponden respectivamente a los átomos de Si rodeados de 3 átomos de O y un átomo de C y 3 átomos de O, uno de OH y uno de C. Estos dos picos, que contienen átomos de C, son los que corresponden a los grupos de epoxi que hay en la superficie de las nanopartículas modificadas. Sus áreas suman el 4.5% respecto al sumatorio total. Por tanto el porcentaje de Si que contiene C, que indican la presencia de los grupos epoxi, es 4.5% (ver tabla 4.5).

De la misma forma se estima, a partir del RMN de Si (ver figura 4.26) que el contenido en grupos amino en la superficie de las nanopartículas es del 4%.

Todas las muestras se caracterizan también por análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en aire con una rampa de temperatura controlada entre RT y 1000 °C para estudiar las diferencias entre las nanopartículas sin funcionalizar y funcionalizadas y de esta forma poder estimar también el porcentaje de funcionalización.

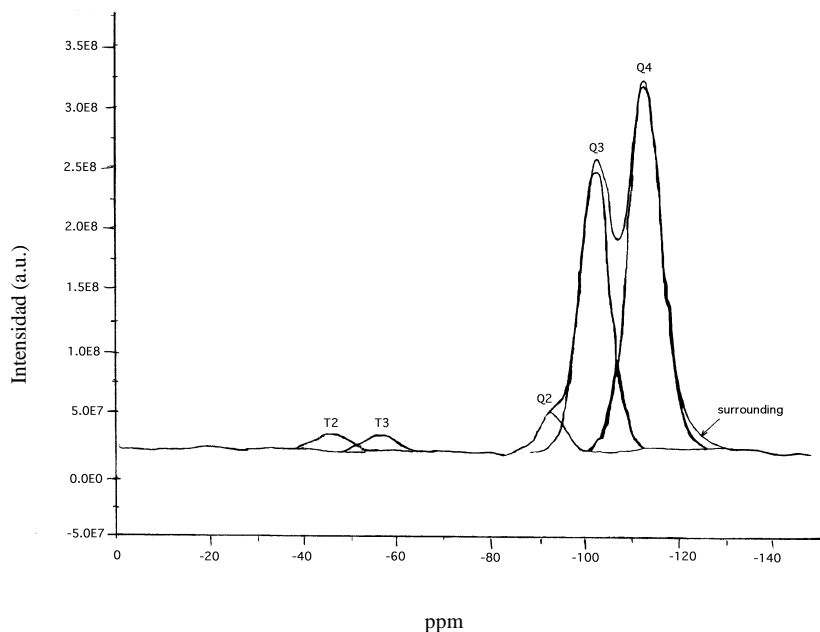


Figura 4.25. Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi.

Pico	Detección	Posición (ppm)	Anchura	Área (a.u.)
Q ₄	SiO ₄	-112.7	7.4	2814
Q ₃	SiO ₃ (OH)	-102.8	6.4	1853
Q ₂	SiO ₂ (OH) ₂	-93.0	5.0	183
T ₃	CSiO ₃	-56.0	6.0	126
T ₂	CSiO ₂ (OH)	-45.3	6.5	108
Σ				5084

Tabla 4.5. Características del espectro RMN de ^{29}Si MAS de las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi.

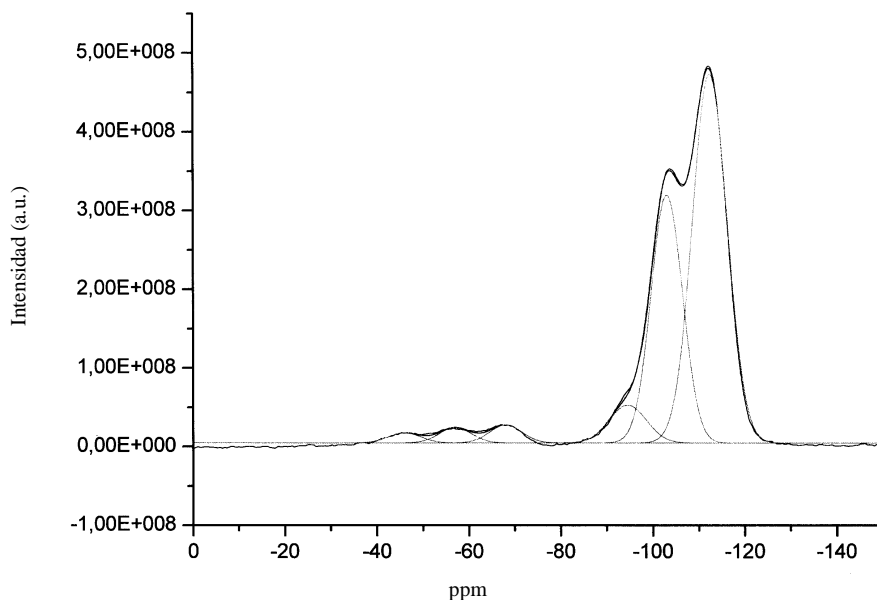


Figura 4.26. Espectro de RMN de ^{29}Si MAS de las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos amino.

Analizando las curvas de análisis térmico gravimétrico (TGA), figura 4.27, que representan la variación de la masa en función de la temperatura, se observa como a 1000°C las nanopartículas funcionalizadas con grupos amino han perdido un 16.05% de su peso, las nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi han perdido un 17.5% de su peso, mientras que las nanopartículas sin funcionalizar han perdido un 13% de su peso. Por tanto, por este método se ha estimado que el % en peso en contenido en grupos amino es de 3.05% y en grupos epoxi es de 4.5%.

Siguiendo la misma metodología que en el Capítulo 2, se ha realizado una estimación de la densidad de grupos amino y epoxi en la superficie de las nanopartículas de SiO_2 , a partir del contenido en grupo orgánico (de acuerdo a los resultados de RMN) y el tamaño de partícula (SEM/TEM) (ver tabla 4.6). Para ello, se ha considerado que la nanopartícula de biosilice es una esfera tipo Stöber perfecta de 100nm de radio y de densidad = $1.98 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$.⁷¹

Como se indica en la tabla 4.6, teniendo en cuenta los porcentajes obtenidos de grupos orgánicos mediante RMN, para nanopartículas de SiO_2 de 50nm de radio, se han estimado que se tendrían más de 100000 grupos orgánicos (bien de amino o bien de epoxi), lo que se traduce en una densidad superficial de

grupos orgánicos por nm^2 de entre 3 y 4. Este valor es compatible con el número de grupos silanol presentes en sílices no calcinadas (entre 4 y 6 silanoles/ nm^2). Por tanto cada centro APTES o EPTES podrán estar conectados en gran parte con dos grupos silanoles, algunos centros con tres silanoles o incluso con un grupo silanol. Si se puede decir que aproximadamente el 100% de los grupos silanol estarán anclados a grupos orgánicos. Si se compara con los resultados obtenidos en las biosílices funcionalizadas con APTES (ver Capítulo 2), para los cuales se estimó una densidad superficial de 0.94 grupos/ nm^2 que supone un 50% de los silanoles disponibles, se observa como en este caso que la efectividad en grupos silanoles funcionalizados es mayor, debido a que las reacciones de hidrólisis y condensación son más favorables, debido principalmente a que se trabaja a pH más básico, que en el caso de las síntesis biomiméticas.

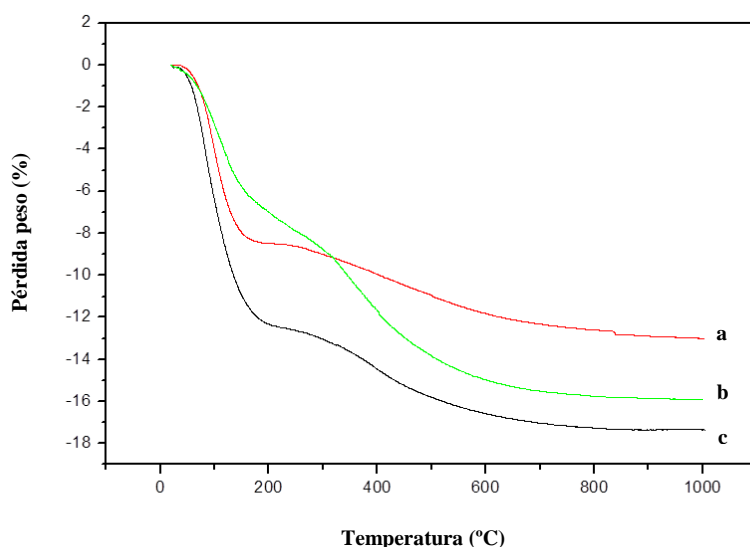


Figura 4.27. Curvas de análisis térmico gravimétrico, TGA, de las nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar (a), funcionalizadas con amino (b) y con epoxi (c).

Nanopartículas SiO_2	SiO_2 por mg de muestra (g)	Nº partícula por mg de muestra	Cantidad de grupos orgánicos por mg de muestra (mol)	Nº grupos orgánicos por partícula	Densidad superficial de grupos orgánicos ($\text{moléculas}/\text{nm}^2$)
Funcionalizadas con grupos amino	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.23 \cdot 10^{11}$	$1.81 \cdot 10^{-7}$	117876.5	3.7
Funcionalizadas con grupos epoxi	$9.55 \cdot 10^{-4}$	$9.18 \cdot 10^{11}$	$1.71 \cdot 10^{-7}$	112489.9	3.6

Tabla 4.6. Densidad de grupos orgánicos (amino o epoxi) en la superficies de las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas. El cálculo se ha hecho a partir de los % en peso estimados por RMN.

En la figura 4.28, se muestran los espectros IR de las nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar comparadas con las nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi y amino. La misma forma se observa en los tres espectros que es la debida a las nanopartículas de SiO_2 , mientras que pequeñas diferencias se observan en los espectros debidas al recubrimiento con los grupos orgánicos epoxi (Fig. 4.26b) y amino (Fig. 4.26c). Los espectros de todas las muestras se muestran como % de Transmitancia vs número de onda (cm^{-1}) entre 400 y 4000cm^{-1} . Las bandas características de los grupos amino y epoxi se encuentran enmascaradas por las bandas del SiO_2 situadas a $800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$. Una banda ancha a 3400cm^{-1} , que corresponde a los grupos hidroxilo formados tras la apertura del anillo oxirano, también esta superpuesta con las bandas de la sílice.

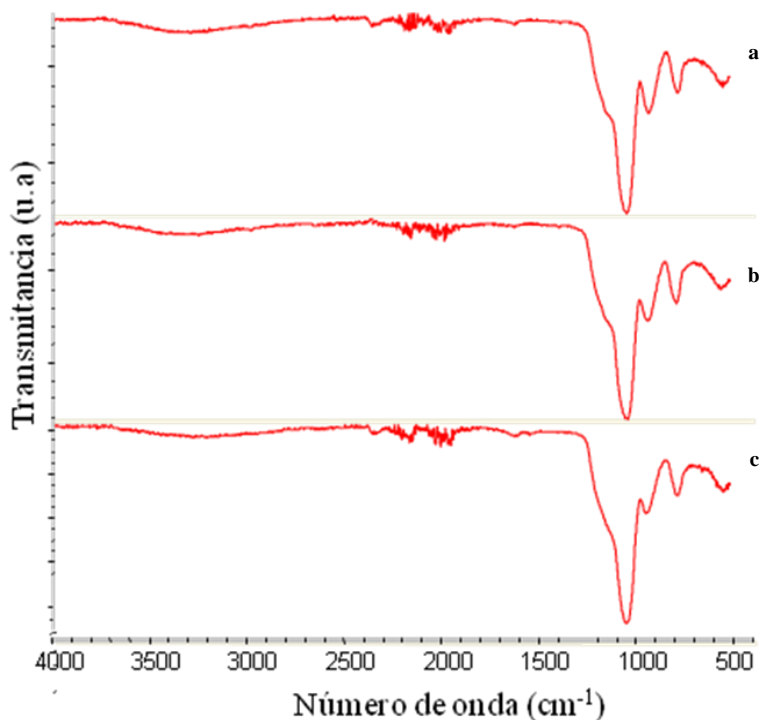


Figura 4.28. Espectro infrarrojo medidos en condiciones de ATR, de a) nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi y c) nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos amino.

4.5.2. Resultados de la caracterización de los nanocomposites epoxi-SiO₂

4.5.2.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE SiO₂ FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS EPOXI

Los nanocomposites se sintetizan de la forma indicada en el procedimiento experimental, mezclando las resinas epoxi con tres tipos diferentes de nanopartículas de SiO₂: sin funcionalizar, funcionalizadas con grupos amino y con grupos epoxi, y las cargas se introducen en varios porcentajes en peso respecto a la resina: 3%, 5%, 7%, 10% y 50%.

Nanocomposite	Tipo nanopartículas de SiO ₂	% mezcla nanocarga/resina (%peso)
NC	Ø	Ø
NCsin3%	Sin funcionalizar	3%
NCsin5%		5%
NCsin7%		7%
NCsin10%		10%
NCsin50%		50%
NCepoxi3%	Funcionalizadas con grupos epoxi	3%
NCepoxi5%		5%
NCepoxi7%		7%
NCepoxi10%		10%
NCepoxi50%		50%
NCamino3%	Funcionalizadas con grupos amino	3%
NCamino5%		5%
NCamino7%		7%
NCamino10%		10%
NCamino50%		50%

Tabla 4.7. Características de los nanocomposites, manteniendo el sistema epoxi-amina, pero variando tipo y % de la nanocarga.

Los nanocomposites se caracterizan por SEM, en todos los casos se hace un corte en la probeta para examinar el plano en el que se produce la fractura. En todos los casos se observa que las cargas están perfectamente incluidas en la resina y que además las dispersiones son homogéneas. En las figuras 4.29 y 4.30, se muestran las micrografías algunos ejemplos de los nanocomposites. En concreto en las figuras 4.29 a-f, se observan los nanocomposites preparados con resina epoxi al 95% y nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi al 5% (muestra NCepoxi5%). Las nanoesferas están incluidas en la matriz polimérica y están distribuidas por zonas.

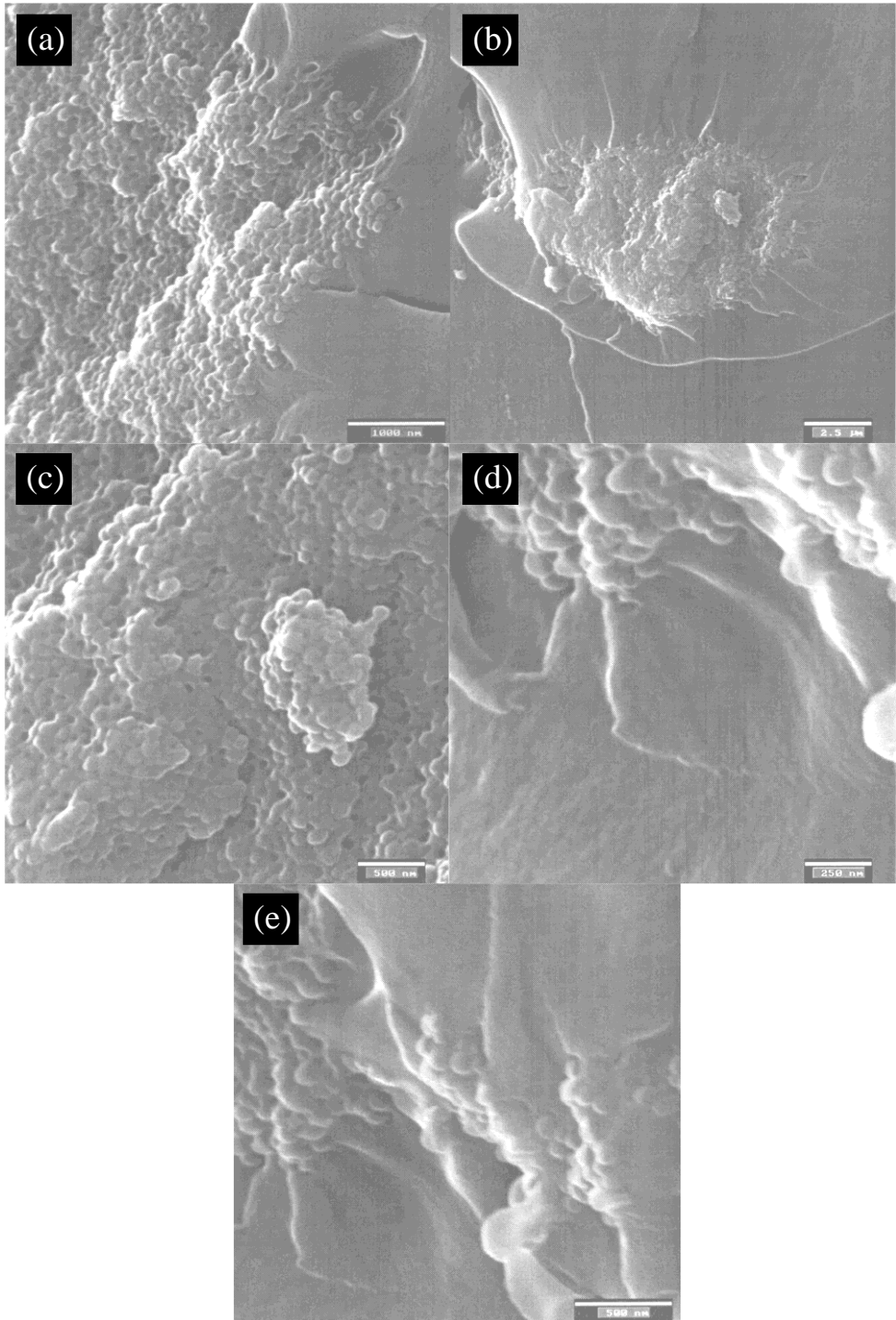


Figura 4.29. Imágenes SEM de la muestra NCepoxi5%.

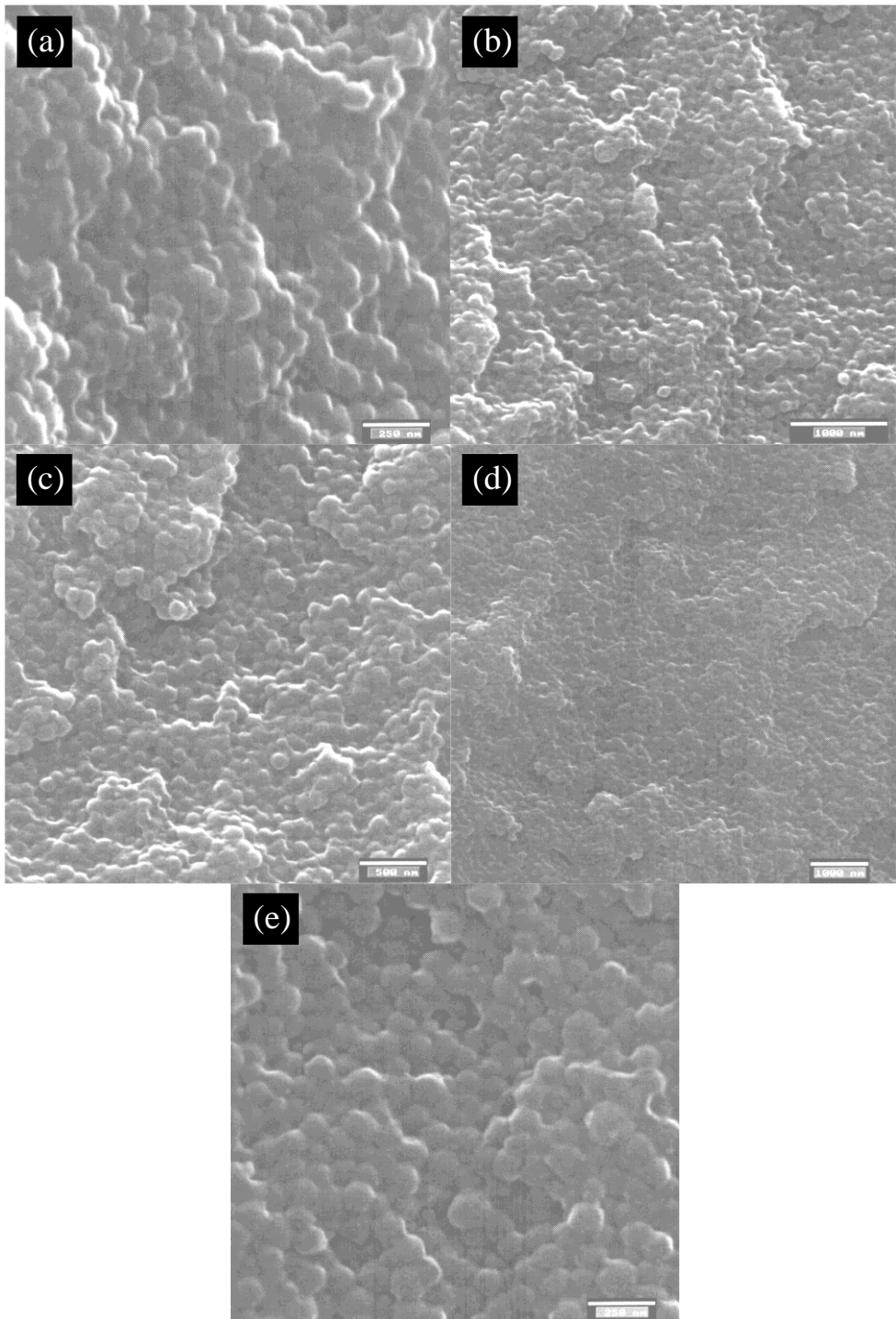


Figura 4.30. Imágenes SEM de la muestra NCepoxi50%.

En las figuras 4.30a-e, se muestran las micrografías de los nanocomposites, preparados con resina epoxi al 50% y nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi al 50% (muestra NCepoxi50%). Las nanoesferas están perfectamente incluidas en la matriz de la resina y se observa que están fuertemente adheridas.

Los nanocomposites también se caracterizan por espectroscopía IR, con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). En la figura 4.31, se muestra la Reflectancia (%) vs el número de onda (cm^{-1}) entre 400 y 4000 cm^{-1} , para varias de las muestras sintetizadas, y en concreto para el pre-polímero de epoxi (Fig. 4.31a), resina epoxi curada con Jeffamina D-230 sin cargas (Fig. 4.31b), nanocomposite NCepoxi5% (Fig. 4.31c) y nanocomposite NCepoxi50% (Fig. 4.31d). Las bandas características de los grupos epóxido, que aparecen a 970 , 913 y 870 cm^{-1} , están presentes en todas las muestras y son ligeramente más intensas en Fig.4.30a y muy similares para 4.31 b, c y d. También aparecían en el IR de las nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi de la fig. 4.28, aunque más atenuadas y superpuestas con la señal de la sílice.

Las bandas situadas a 2968 , 2925 y 2870 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones C-H de los anillos aromáticos presentes en la resina epoxi. En el intervalo de 1400 - 1700 cm^{-1} , se observan fuertes bandas de absorción que corresponden a los enlaces C=C de los anillos bencénicos presentes en la estructura de la resina. Estas señales, que aparecen a 1607 y 1509 cm^{-1} , son más intensas, como cabía esperar, en la Fig. 4.31a que en el resto, que son bastante similares. Ambas bandas (1607 y 1509 cm^{-1}) son las que normalmente se tienen en cuenta como puntos de referencia para calcular el grado de conversión, ya que generalmente no se producen demasiadas variaciones durante el proceso de curado.

Además en la figura 4.31, también se observa, como tras el curado, aparece una banda ancha a 3428 cm^{-1} , que son características de los grupos hidroxilo, que se forman tras la apertura del anillo oxirano del grupo epóxido. Aunque, en las fig.4.31 c y d son más intensas que en la figura 4.31 a, indudablemente porque los grupos hidroxilo están asociados con los grupos hidroxilo asociados con la superficie de las nanopartículas.

Finalmente, la banda que aparece a 458 cm^{-1} (entre 400 y 500 cm^{-1}) corresponde a la vibración del enlace Si-O, por ejemplo debido a la presencia del grupo SiO_3^{2-} . Esta banda donde mejor se observa es en la Figura 4.31d, dado que es el nanocomposite con mayor % en nanopartículas de SiO_2 . Otra banda característica del enlace Si-O aparece entre 1100 y 1150 cm^{-1} , y si se comparan todos los espectros, presenta una intensidad máxima en la muestra Fig. 4.31d y una intensidad mínima en el espectro a.

En resumen el análisis FTIR de las muestras, es indicativo de una fuerte incorporación de las nanocargas de SiO_2 , en la resina curada. Especialmente el espectro del nanocomposite con cargas al 50% y que dan indudablemente al producto curado una mayor dureza que si el polímero no tienen cargas.

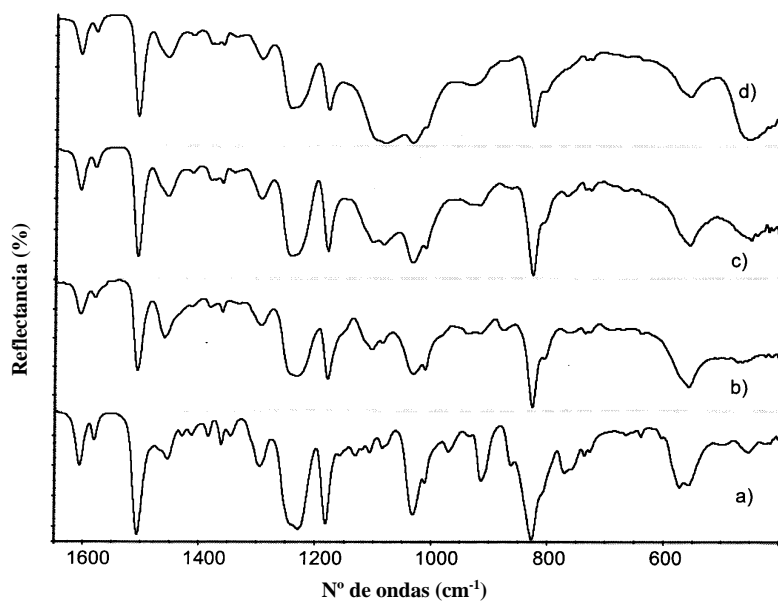
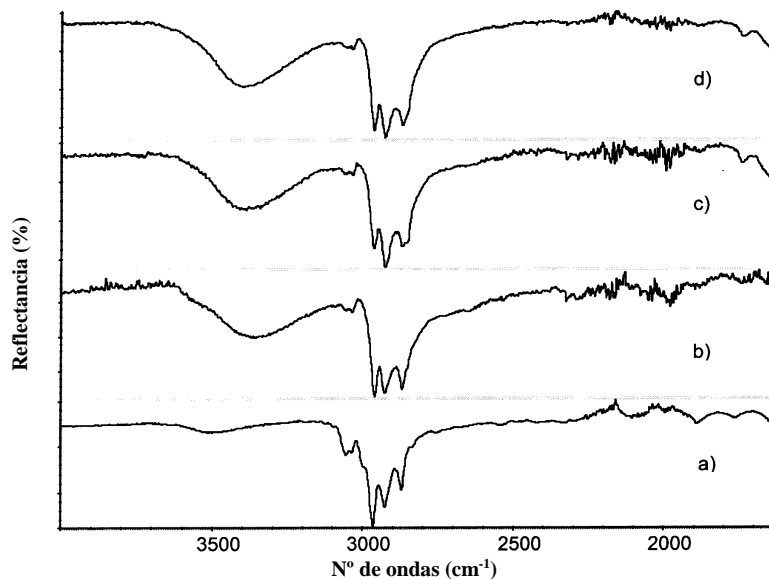


Figura 4.31. Espectros de IR de: (a) pre-polímero de epoxi, (b) resina epoxi curada con Jeffamina D-230 sin cargas, (c) nanocomposite NCepoxi5% y (d) nanocomposite NCepoxi50%.

Mediante la técnica del análisis termogravimétrico se ha estudiado la estabilidad térmica respecto a la pérdida de peso, para de esta forma poder evaluar el comportamiento de la resina con y sin cargas. En la figura 4.32, se muestran los % de pérdida de peso vs Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). En el caso de las partículas sin funcionalizar (Fig. 4.32e) y funcionalizadas con grupos epoxi (Fig. 4.32d), la máxima pérdida de peso (del 15% y 18% respectivamente), se produce entre 440 y 480 $^{\circ}\text{C}$. Para el caso de las resina epoxi curada con Jeffamina (fig. 4.32 a), y los nanocomposites formados por la resina epoxi curada con Jeffamina y nanocargas funcionalizadas con grupos epoxi, al 5% (fig. 4.32 b) y al 50% (fig. 4.32 c) respecto a la resina, la máxima pérdida de peso; del 92% para la curva a, del 87% para la curva b y del 50% para la curva d; se produce entre 500 y 530 $^{\circ}\text{C}$.

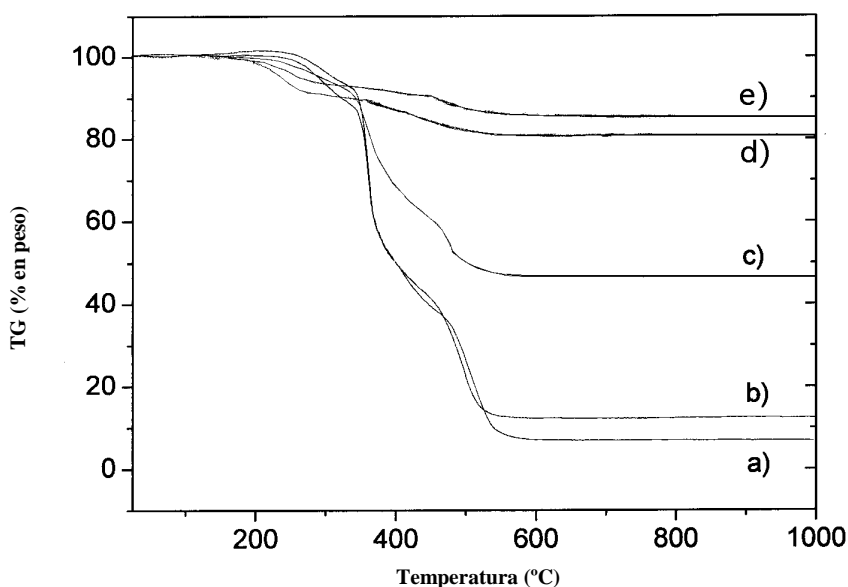


Figura 4.32. Resultados del análisis termogravimétrico de: resina epoxi curada con Jeffamina D-230 sin cargas (a), con 5% de nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con epoxi (b), con 50% de nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con epoxi (c), nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con epoxi (d) y nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar (e).

Además lo más significativo, es por ejemplo, que a 400 $^{\circ}\text{C}$ las curvas termogravimétricas a y b, pierden el 50% de su peso, mientras que la curva c solo presenta un 32% de pérdida de peso. A 350 $^{\circ}\text{C}$, a y b, pierden un 37% en peso, mientras que la curva c solo pierde un 20%, lo cual se traduce en una mayor estabilidad térmica. A temperaturas mayores de 300 $^{\circ}\text{C}$, la pérdida en peso para la muestra con un 50% de cargas, es considerablemente inferior que para las muestras con menor % en cargas o que no incorpora cargas en su matriz. Esto significa que

la presencia de cargas podría ayudar a retener la estructura del nanocomposite, ya que la pérdida en peso puede implicar defectos en la estructura debidos a disminución del grado de polimerización. Por tanto cabría esperar que las propiedades mecánicas sean mejores en presencia de cargas, como se verá más adelante.

4.5.2.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE SiO₂ FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO

De la misma forma que se han estudiado los nanocomposites formados por la resina con nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos epoxi, se han estudiado los nanocomposites que incluyen como cargas las nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos amino. Los resultados son muy similares a los mostrados en el apartado anterior. A continuación, se muestran algunos resultados, como por ejemplo, las micrografías de SEM de con 5% (Figura 4.33a) y 50% de cargas (Figura 4.33b). Ambas micrografías muestran una fuerte incorporación de las nanopartículas en la matriz de la resina epoxi, al igual que se observaba en las figuras 4.29 y 4.30.

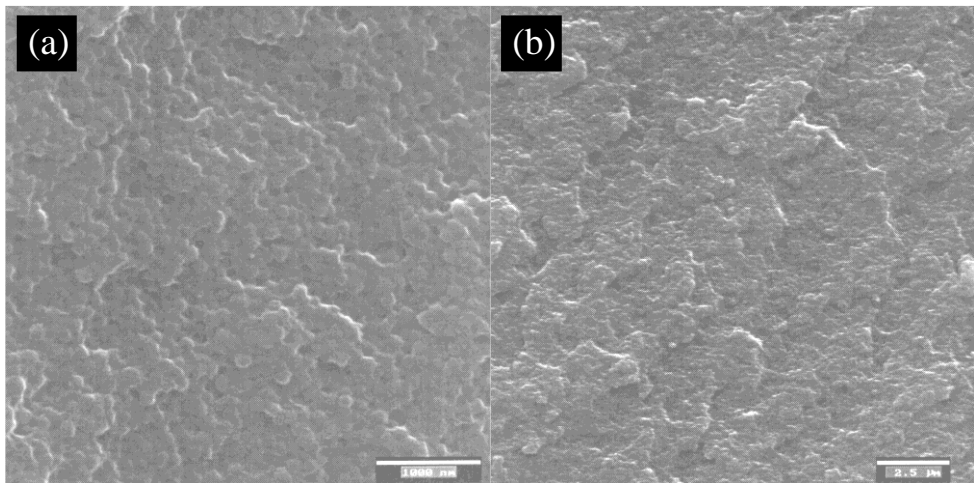


Figura 4.33. Micrografías de SEM de los nanocomposites NCamino5% (a) y NCamino50% (b).

También se han estudiado las curvas obtenidas por termogravimetría de los nanocomposites NCamino5% (Fig. 4.34a) y NCamino50% (Fig. 4.34b) comparada con la resina epoxi sin cargas.

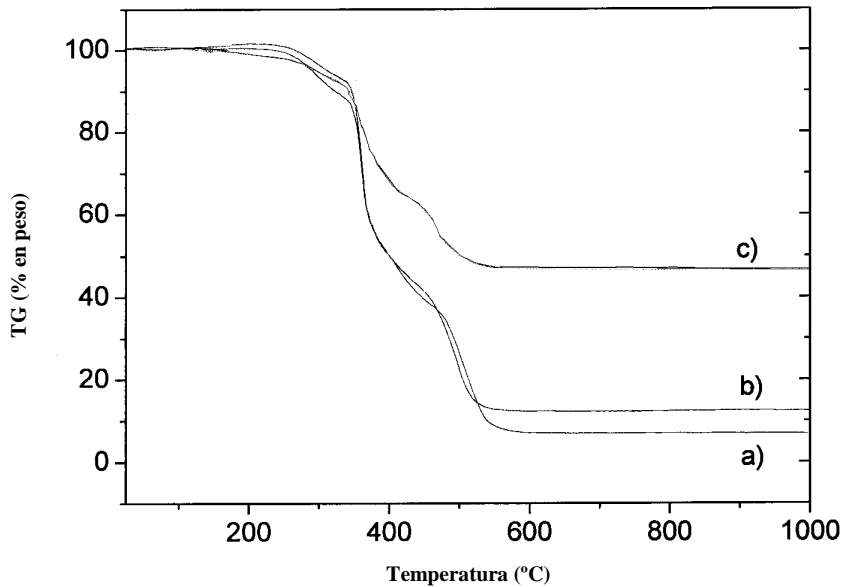


Figura 4.34. Resultados del análisis termogravimétrico de: resina epoxi curada con Jeffamina D-230 sin cargas (a), con 5% de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con epoxi (b), con 50% de nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con epoxi (c), nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con epoxi (d) y nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar (e).

Mediante la técnica del análisis termogravimétrico se ha estudiado la estabilidad térmica respecto a la pérdida de peso. En la figura 4.34, se muestran los % de pérdida de peso vs Temperatura (°C), entre 0 y 1000°C. Como ocurría al estudiar el efecto de la influencia de las cargas, pero funcionalizadas con grupos epoxi, la máxima pérdida de peso se produce entre 500 y 530°C. Observándose una pérdida en peso del 95% para la curva a (resina epoxi sin cargas), del 89% para la curva b (95% de resina epoxi y 5% de cargas) y del 54% para la curva d (50% de resina epoxi y 50% de cargas).

Además se observa, como ya se mostraba en la figura 4.32, como a 410°C las curvas termogravimétricas a y b, pierden el 50% de su peso, mientras que la curva c solo presenta un 35% de pérdida de peso. A 350°C, a y b, pierden un 35% en peso, mientras que la curva c solo pierde un 20%, lo cual como ya indicábamos previamente se traduce en una mayor estabilidad térmica y a una mayor conservación de la estructura del nanocomposite, lo que se podría traducir en una mayor conservación del grado de polimerización y mayores prestaciones mecánicas.

4.5.3 Resultados de las propiedades mecánicas de los nanocomposites epoxi-SiO₂

Todos los nanocomposites preparados y descritos en el procedimiento experimental, se han medido en un analizador mecánico dinámico (DMA) (Figura 4.19), en el modo de cizalladura.

La determinación de las propiedades mecánico-dinámicas de materiales poliméricos, así como su interpretación, tienen un gran interés. Los parámetros dinámicos, así como su variación con la temperatura y la frecuencia, son especialmente importantes en el estudio de las aplicaciones estructurales de los plásticos, dado que la elasticidad o rigidez que presenta un material bajo unas condiciones determinadas es importante para su aplicación.

Las pruebas dinámicas tienen la ventaja, sobre otros tipos de pruebas mecánicas, de que pueden llevarse a cabo en una amplia gama de temperaturas y frecuencias en un tiempo relativamente corto y, con los resultados obtenidos, se puede predecir el comportamiento mecánico de un determinado material y también nos permite conocer la estructura físico-química de polímeros. Por lo tanto, estos parámetros dinámicos se utilizan para estudiar entre otros parámetros, la región de transición vítrea, el grado de cristalinidad, la orientación molecular, el entrecruzamiento, la separación de fases y los cambios estructurales y/o morfológicos que se pueden producir como consecuencia de su procesamiento, así como la composición química de mezclas poliméricas.

Los parámetros que se van a estudiar en el presente capítulo, en función de la Temperatura, son el módulo de almacenamiento, E' o G' (como en este caso que se mide en modo cizallamiento), el módulo de pérdidas, E'' o G'' (en modo cizallamiento), y el factor de pérdidas, $\tan \delta$.

El módulo de almacenamiento E' , para las mediciones de tensión, o G' en cizalla, se define como la relación entre la amplitud de la tensión o cizalla y la amplitud de la deformación.

El módulo de almacenamiento es la respuesta elástica y corresponde a la energía completamente recuperable, mientras que el módulo de pérdida es la respuesta viscosa correspondiente a la energía perdida a través de movimiento interno. El factor de pérdida, $\tan \delta$, se define como: $\tan \delta = E' / E'' (= G' / G'')$.

El máximo de la curva del modulo de pérdidas, E'' (o G''), y el máximo del factor de pérdidas, $\tan \delta$, se relacionan con la temperatura de transición vítrea dinámica, T_g .

Al estudiar el módulo de almacenamiento en cizalla (G') de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar como cargas (figura 4.35), se observa como inicialmente, a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, el módulo de almacenamiento aumenta conforme aumenta el % de las nanopartículas incorporadas hasta alcanzar un máximo para el 5% de cargas. Esto ya se ha observado en otras publicaciones que utilizaban también nanopartículas de SiO₂ o montmorillonita⁷²⁻⁷⁵. Para porcentajes mayores

de cargas, el módulo disminuye, pero permaneciendo siempre por encima del valor para la resina epoxi sin cargas. En este caso se observa como la adición de las nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, parece tener el efecto de aumentar la rigidez del nanocomposite, pero siempre sin exceder un límite de % de carga.

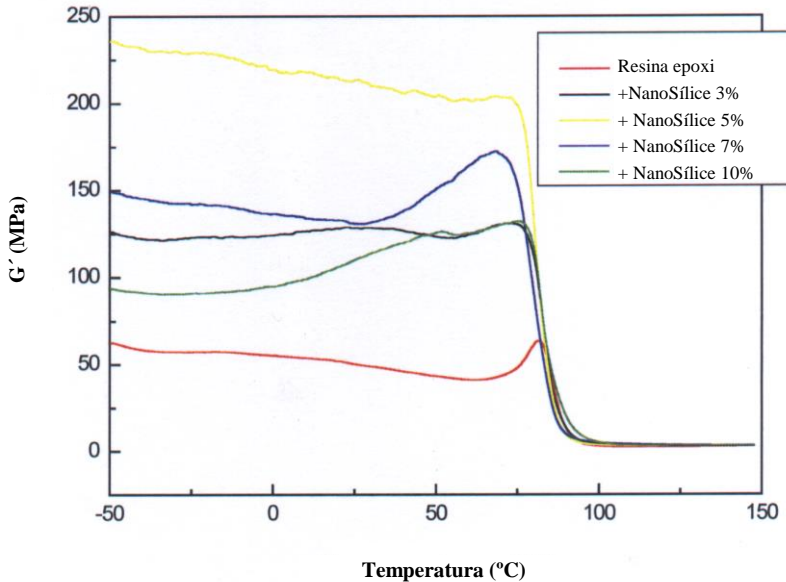


Figura 4.35. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar.

Cuando se estudia el módulo de almacenamiento en cizalla (G') de los nanocomposites de resina epoxi y nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi y grupos amino (ver figuras 4.36 y 4.37 respectivamente), se observa como el módulo aumenta al aumentar el % de carga en ambos casos. A diferencia de la figura 4.35, se observa que la interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica es buena y de esta forma se evitarán pérdidas mecánicas en la interfase. Si la interacción entre nanopartículas y resina epoxi es pobre, las cargas no serán capaces de transferir mayor resistencia al nanocomposite.

Por tanto se puede concluir, que al incorporar nanopartículas funcionalizadas, se mejora la interacción entre cargas y matriz polimérica en la interfase, con lo cual la adhesión interfacial aumenta y también aumenta el módulo elástico.

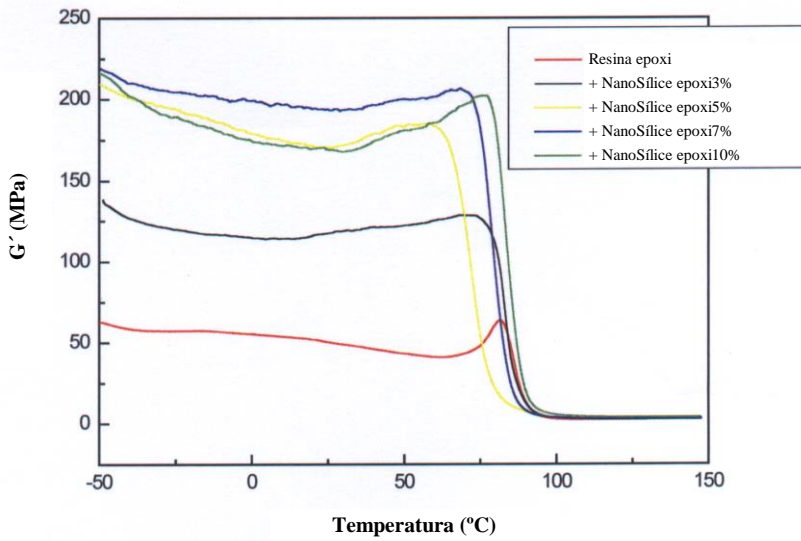


Figura 4.36. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocompuestos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi.

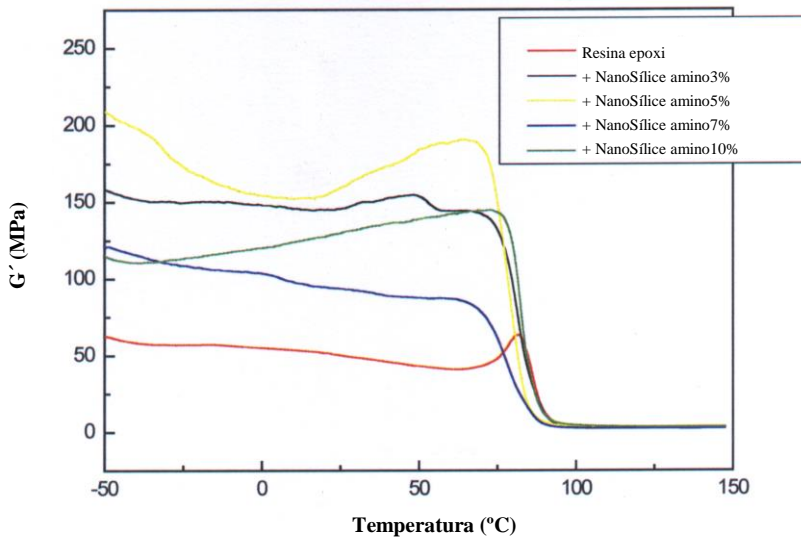


Figura 4.37. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocompuestos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos amino.

Si se observan en la figura 4.35, las curvas dinámico-mecánicas obtenidas para la resina epoxi sin cargas y con 5% y 10% de nanopartículas de SiO_2 , a temperaturas por debajo de la Temperatura de transición vítrea (T_g). Mientras que el comportamiento esperado para un monómero sería que la pendiente G' - T fuera negativa, debido a que un incremento de temperatura aumentaría el movimiento interno, y esto produciría una disminución de G' (pendiente negativa). Para el caso de la curva de la resina epoxi, lo que se observa es que la pendiente absoluta no es significativamente negativa, por lo que un incremento de temperatura no causa un aumento importante en el movimiento interno, debido probablemente al gran peso molecular del polímero comparado con el del monómero. Pero en el caso de la curva de la resina epoxi + nanosílice al 5% la pendiente es más negativa que en el caso de la resina epoxi sin cargas, lo que significa que un incremento de temperatura si aumenta el movimiento interno, lo que puede estar relacionado con la alineación de la cadena de polímero. Sin embargo, para la curva de la resina epoxi + nanosílice 10% la pendiente es positiva, lo que significa que un incremento de temperatura no aumenta el movimiento interno. Estos cambios en las pendientes G' - T deben estar relacionados con algún tipo de desalineación en las cadenas del polímero.

Como también se puede ver en las figuras 4.35, 4.36 y 4.37, para el módulo de almacenamiento en cizalla, G' , y en las figuras 4.38, 4.39 y 4.40, para el factor de pérdida, $\tan \delta$, durante la etapa de transición vítrea (que oscila entre 86-92°C) el comportamiento de todos los nanocomposites es similar, independientemente del porcentaje de nanopartículas de SiO_2 (funcionalizadas o no) que hayan sido añadidos a la formulación.

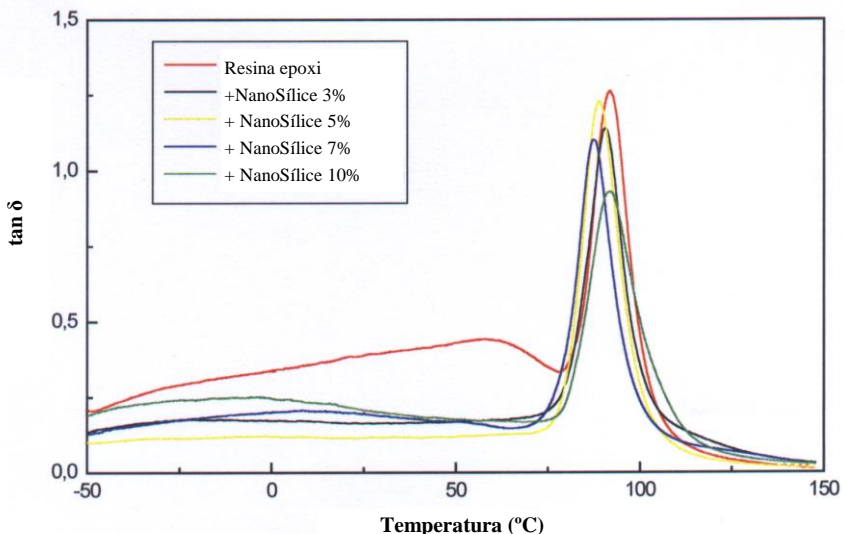


Figura 4.38. Resultados del factor de pérdidas ($\tan \delta$) para las muestras de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar.

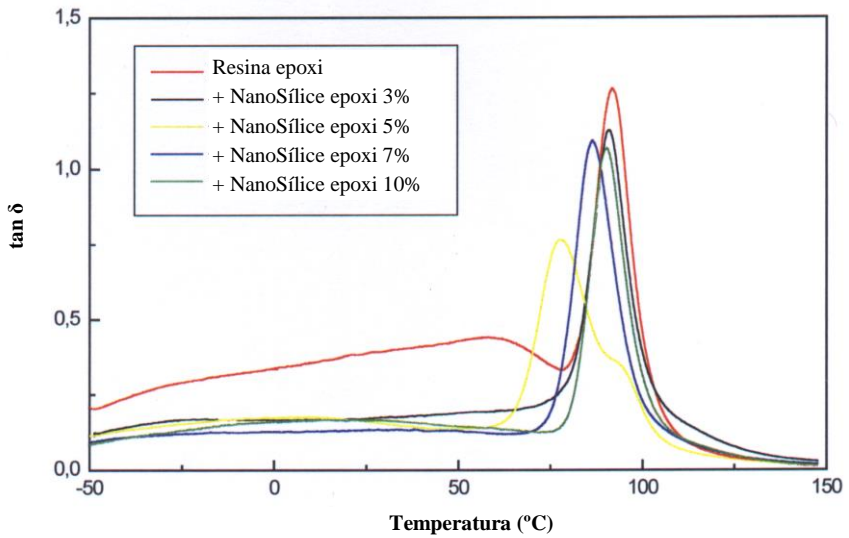


Figura 4.39. Resultados del factor de pérdidas ($\tan \delta$) para las muestras de los nanocompositos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos epoxi.

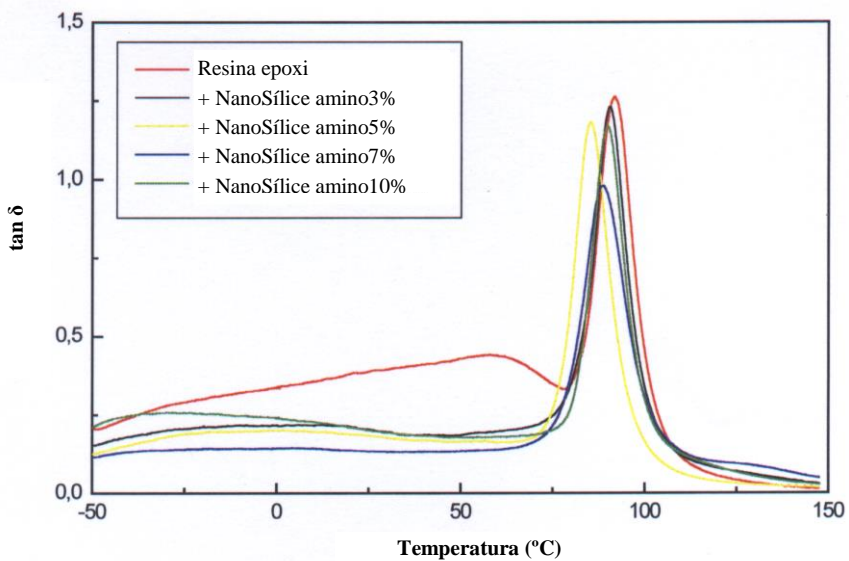


Figura 4.40. Resultados del factor de pérdidas ($\tan \delta$) para las muestras de los nanocompositos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas con grupos amino.

En el intervalo de temperaturas en el cual tiene lugar la caída del módulo de almacenamiento, tanto el módulo de pérdidas como el factor de pérdidas presentan un máximo, que se relaciona con la transición vítrea, T_g . En el caso del factor de pérdidas, el máximo recibe el nombre de relajación α_s .

A temperaturas altas, por encima de la T_g , se observa también un incremento en el módulo de almacenamiento G' , aunque en menor medida que en la zona vítrea.

Si se comparan las curvas dinámico-mecánicas para los mismos porcentajes de cargas de nanopartículas sin funcionalizar y funcionalizadas (figuras 4.41 a 4.44). Aunque no se observa un comportamiento del todo lógico. Si se puede concluir que para porcentajes de aditivos de refuerzo de entre 3 y 5%, no hay demasiadas diferencias en el módulo en función de si las nanopartículas están funcionalizadas o no. Si se observa que para porcentajes mayores, entre el 7 y el 10%, los nanocomposites preparados con nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi, muestran un comportamiento mecánico mayor que el resto. Esto debe ser debido a que las interacciones entre la red polimérica y las cargas dependen de la naturaleza de las mismas y presentan una mayor compatibilidad con las nanopartículas funcionalizadas con grupos epoxi. Para porcentajes mayores si se observa que esta diferencia es significativa, aunque a porcentajes menores de cargas, es despreciable.

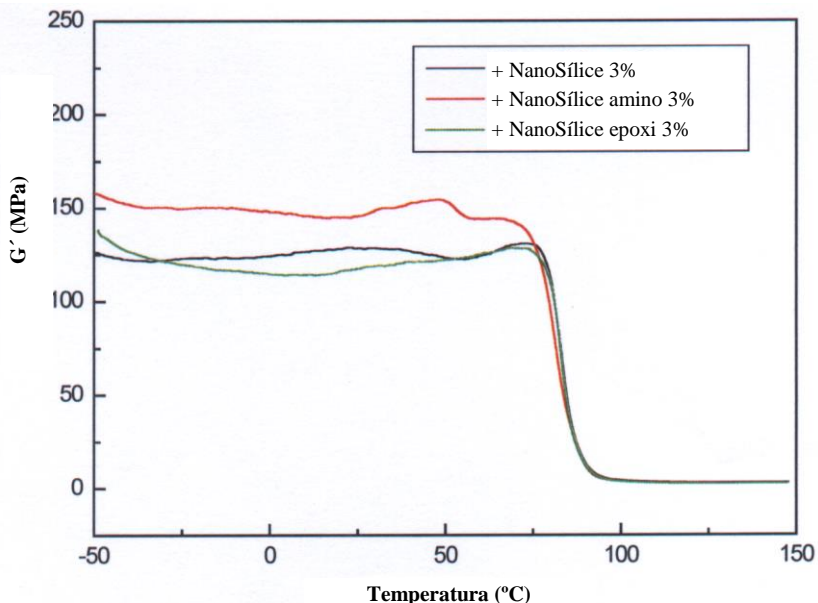


Figura 4.41. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, y funcionalizadas con grupos amino y con grupos epoxi funcionalizadas al 3%.

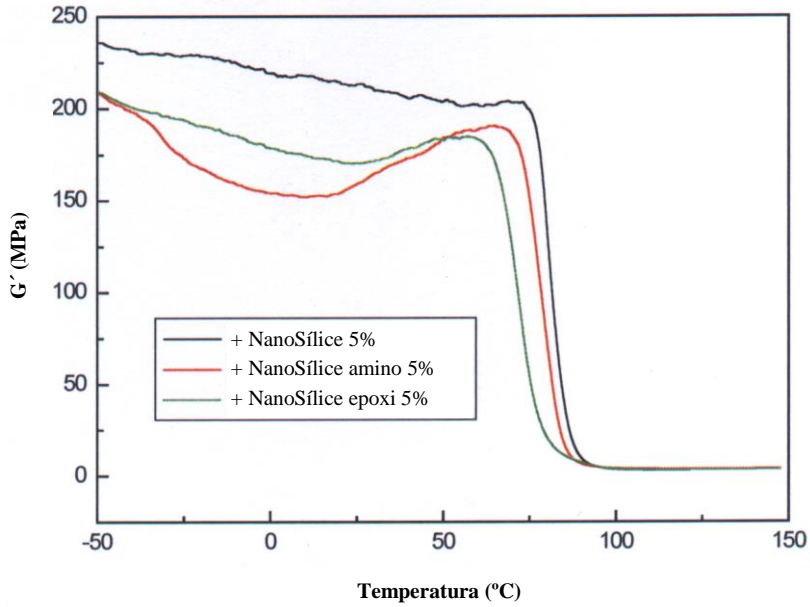


Figura 4.42. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocompositos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, y funcionalizadas con grupos amino y con grupos epoxi funcionalizadas al 5%.

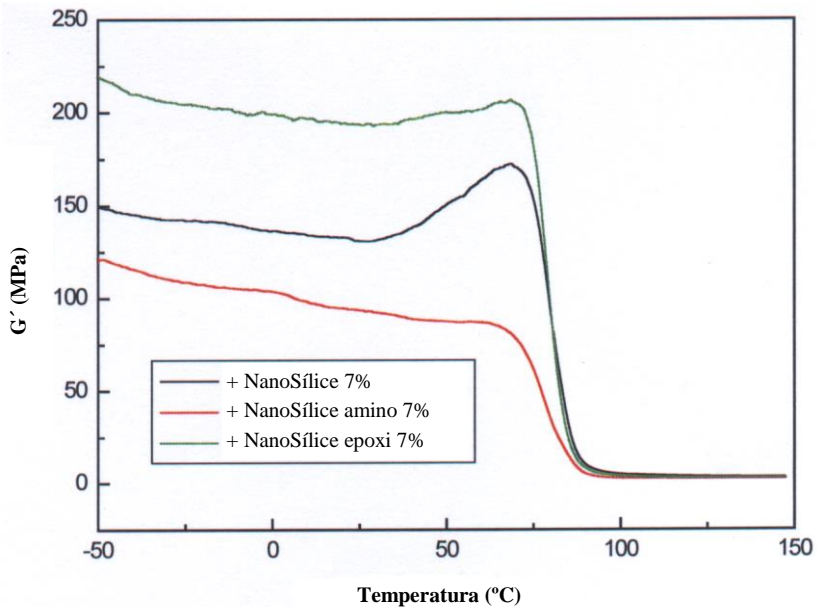


Figura 4.43. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocompositos de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, y funcionalizadas con grupos amino y con grupos epoxi funcionalizadas al 7%.

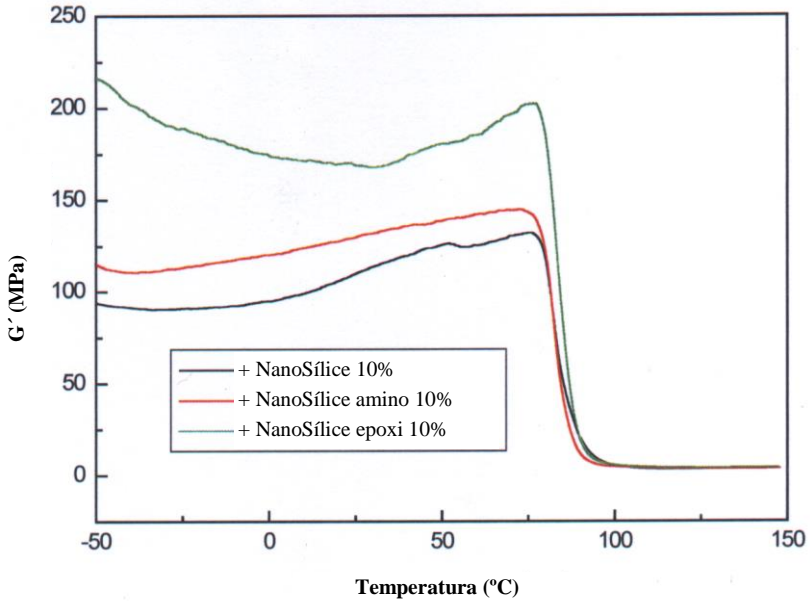


Figura 4.44. Resultados del módulo de almacenamiento en cizalla (G') para las muestras de los nanocomposites de epoxi con nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar, y funcionalizadas con grupos amino y con grupos epoxi funcionalizadas al 10%.

4.6. CONCLUSIONES

El módulo de almacenamiento aumenta en todos los nanocomposites de resina epoxi con nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar y funcionalizadas con grupos amino y epoxi, si se compara con la resina epoxi sin aditivos de refuerzo.

Este comportamiento se ha observado tanto en el estado vítreo como en el estado gomoso, sin afectar de forma apreciable a la temperatura de transición vítrea de los nanocomposites.

Para las muestras de resina epoxi con bajo contenido en cargas (3 y 5%), tanto para el caso en el que se utilizan nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos amino como con grupos epoxi, incluso para nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar, los nanocomposites resultantes presentan valores de módulo de almacenamiento claramente superiores a los que presenta la resina epoxi sin cargas.

En el caso de los nanocomposites preparados con porcentajes mayores de aditivos de refuerzo (7 y 10%), son los que incorporan nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos epoxi, los que presentan valores del módulo de almacenamiento más altos.

Si se considera la variación con la temperatura del esfuerzo del fluido polimérico, se llegan a las siguientes conclusiones, por un lado, el principal parámetro a considerar es la cohesión en el estado sólido, resultante de las interacciones intermoleculares. El módulo de almacenamiento en cizalla se puede considerar como una buena representación de esta cohesión, la cual depende de la naturaleza química de las nanopartículas presentes en el composite. Por otro lado, la pérdida de esta cohesión, conforme la temperatura aumenta, corresponde a la principal relajación mecánica asociada a la T_g, la cual depende también de las nanopartículas en el composite.

Se puede concluir que es posible mejorar las propiedades mecánicas en este tipo de resinas epoxi, y en función del tipo de refuerzo que sea necesario dependiendo de la aplicación final, se puede llegar a una situación de compromiso entre el % y el tipo de nanopartículas de SiO₂ óptimos.

4.7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ B.Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1st Ed. ed, Blackie Academic and professional, Great Britain,1993.
- ² Brydson, J. A., *Plastic Materials*, 5th ed. ed, Ed. Butter Worth-Heinemann, 1989.
- ³ Gillham, J. K., *Polym. Eng. Sci.*,**1986**, 26, 1429.
- ⁴ Turi, C. A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Inc. San Diego,1981.
- ⁵ Aizenberg J., S. V. C., Yablon A. D., Weaver J.C., Chen.G., *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*,**2004**, (101), 3358.
- ⁶ Berthier, S., Charron E., Da Silva A., *Optics Commun.*,**2003**, 228-349.
- ⁷ Drum, R. W.; Gordon, R., *Trends Biotechnol.*,**2003**, 21, (8), 325-328.
- ⁸ Forsyth, C.; Yip, T. W. S.; Patwardhan, S. V., *Chem. Commun.*,**2013**, 49, 3191--3193.
- ⁹ Giret, S.; Man, M. W. C.; Carcel, C., *Chem. Eur. J.*,**2015**, 21, 1-17.
- ¹⁰ Lopez, P. J.; Gautier, C.; Livage, J.; Coradin, T., *Curr. Nanosci.*,**2005**, 1, 73-83.
- ¹¹ Onda T.S., S. N., Tsuji K., *Langmuir*,**1996**, 12, 2125.
- ¹² Patwardhan, S. V., *Chem. Commun.*,**2011**, 47, 7567-7582.
- ¹³ Wang, X.; Schroder, H. C.; Wiens, M.; Ushijima, H.; Muller, W. E., *Current Opinion in Biotechnology*,**2012**, 23, 570-578.
- ¹⁴ Wang, Y.; Cai, J.; Jiang, Y.; Jiang, X.; Zhang, D., *Appl Microbiol Biotechnol*,**2013**, 97, 453-460.
- ¹⁵ Yang, W.; Lopez, P. J.; Rosengarten, G., *Analyst*,**2011**, 136, 42-53.
- ¹⁶ Kolbe, G., *Ph.D. Thesis*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1956.
- ¹⁷ Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., *Journal of colloid and interface science*,**1968**, 26, 62-69.
- ¹⁸ Büchel, G.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K., *Adv. Mater.*,**1998**, 10, (13), 1036-1038.
- ¹⁹ C. Kaiser, K. K. U. 1997.
- ²⁰ Bogush, G. H.; Zukoski, C. F., *J. Colloid Interface Sci.*,**1991**, 142, 1.
- ²¹ Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K., *J. Colloid Interface Sci.*,**2005**, 289, 125-131.
- ²² Park, S. K., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,**2002**, 197, 7-17.
- ²³ Stojanovic, D.; Orlovic, A.; Markovic, S.; Radmilovic, V.; Uskokovic, P. S.; Aleksic, R., *J. Mater. Sci.*,**2009**, 44, (23), 6223-6232.
- ²⁴ Tjong, S. C., *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*,**2006**, 53, (3-4), 73-197.
- ²⁵ Pavlidou, S.; Paspaspyrides, C. D., *Progress in Polymer Science*,**2008**, 33, 1119-1198.
- ²⁶ Musto, P.; Ragosta, G.; Scarinzi, S.; Mascia, L., *Polymer* **2004**, 45, 1697.
- ²⁷ Chang, J.-S.; Kong, Z.-L.; Hwang, D.-F.; Chang, K. L. B., *Chem. Mater.*,**2006**, 18, 702-707.

- ²⁸ Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S., *Macromolecules*,**2004**, 37 1358.
- ²⁹ Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Sato, N., *Polymer*,**2003**, 44, 2933.
- ³⁰ Vreugdenhil, A. J.; Pilatzke, K. K.; Parnis, J. M., *J. Non-Cryst. Solids*,**2006**, 352, (36-37), 3879-3886.
- ³¹ Couleaud, P.; V.Morosini; Frochot, C.; Richeter, S.; Raehm, L.; Durand, J. O., *Nanoscale*,**2010**, 2, 1083.
- ³² Sugimoto, H.; Nakanishi, E.; Daimatsu, K.; Takatsu, R.; Yasumura, T.; Inomata, K., *Polym. Bull.*,**2006**, 57, (6), 975-982.
- ³³ Wetzel, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K., *Eng. Fract. Mech.*,**2006**, 73, (16), 2375-2398.
- ³⁴ Liu, L.; Wagner, H. D., *H.D. Wagner*,**2005**, 65, 1861.
- ³⁵ Guan, C.; Lu, C. L.; Liu, Y. F.; Yang, B., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2006**, 102, (2), 1631-1636.
- ³⁶ Vassileva, E.; Friedrich, K., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2006**, 101, (6), 4410-4417.
- ³⁷ West, R. D.; Malhotra, V. M., *Polym. Eng. Sci.*,**2006**, 46, (4), 426-430.
- ³⁸ Vassileva, E.; Friedrich, K., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2003**, 89, (14), 3774-3785.
- ³⁹ Huang, F.; Liu, Y. Q.; Zhang, X. H.; Wei, G. S.; Gao, J. M.; Song, Z. H.; Zhang, M. L.; Qiao, J. L., *Macromol. Rapid Commun.*,**2002**, 23, (13), 786-790.
- ⁴⁰ Naous, W.; Yu, X. Y.; Zhang, Q. X.; Naito, K.; Kagawa, Y., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*,**2006**, 44 1466.
- ⁴¹ Duan, B.; Yuan, X.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Li, X., *Eur Polym J*,**2006**, 42, 2013–2022.
- ⁴² Shi, Q. A.; Wang, L.; Yu, H. J.; Jiang, S.; Zhao, Z. R.; Dong, X. C., *Macromol. Mater. Eng.*,**2006**, 291, 53.
- ⁴³ Marella, P.; Claverie, J. P., *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.*,**2005**, 230.
- ⁴⁴ Li, Y. Q.; Fu, S. Y.; Mai, Y. W., *Polym. Bull.*,**2006**, 47, 2127.
- ⁴⁵ Chisholm, N.; Mahfuz, H.; Rangaru, V. K.; Ashfaq, A.; Jeelani, S., *Compos. Struct.*,**2005**, 67, 115.
- ⁴⁶ Zeng, Z.; Yu, J.; Guo, Z. X.; Wuham, J., *Univ. Technol, Mater. Sci. Ed.* , 2006; Vol. 21, p 136.
- ⁴⁷ Qu, Y.; Yang, F.; Yu, Z. Z., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*,**1998**, 36, 789.
- ⁴⁸ Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L., *Polymer Bulletin*,**2005**, 46, 10506.
- ⁴⁹ Liu, Y. L.; Li, S. H., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2005**, 95, (5), 1237-1245.
- ⁵⁰ Rico, M.; Ramirez, C.; Montero, B.; Diez, J.; Lopez, J., *Macromol. Theory Simul.*,**2006**, 15, (6), 487-496.
- ⁵¹ Zucchi, I. A.; Galante, M. J.; Williams, R. J. J., *Polym. Bull.*,**2005**, 46, 2603-2609.
- ⁵² Lee, J.; Yandek, G. R.; Kyu, T., *Polym. Bull.*,**2005**, 12511-12522.
- ⁵³ Larrañaga, M.; Gabilondo, N.; Kortaberria, G.; Serrano, E.; Remiro, P.; Riccardi, C. C.; Mondragon, I., *Polymer*,**2005**, 46, 7082-7093.
- ⁵⁴ Laza, J. M.; Julian, C. A.; Larraurib, E.; Rodriguez, M.; Leona, L. M., *Polymer*,**1998**, 40, 35-45.

- ⁵⁵ Bondioli, F.; Cannillo, V.; Fabbri, E.; Messori, M., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2005**, 97, (6), 2382-2386.
- ⁵⁶ Xue, S.; Pinnavaia, T. J., *Microporous and Mesoporous Materials*,**2008**, 107, (1-2), 134-140.
- ⁵⁷ Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,**1996**, 57, (6-8), 1005-1010.
- ⁵⁸ Triantafillidis, C. S.; LeBaron, P. C.; Pinnavaia, T. J., *Journal of Solid State Chemistry*,**2002**, 167, (1-2), 354-362.
- ⁵⁹ Xue, S.; Reinholdt, M.; Pinnavaia, T. J., *Polymer*,**2006**, 47, (10), 3344-3350.
- ⁶⁰ LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., *Applied Clay Science*,**1999**, 15, (1-2), 11-29.
- ⁶¹ Wang, K.; Chen, L.; Wu, J. S.; Toh, M. L.; He, C. B.; Yee, A. F., *Macromolecules*,**2005**, 38, (3), 788-800.
- ⁶² Wang, M. S.; Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*,**1994**, 6, 468.
- ⁶³ Jiao, J.; Sun, X.; Pinnavaia, T. J., *Polymer*,**2009**, 50, (4), 983-989.
- ⁶⁴ Barton, J. M., *Adv. Polym. Sci.*,**1985**, 72, 112.
- ⁶⁵ B. A. Rozenberg, *Adv. Polym. Sci.*,**1986**, 73, 115.
- ⁶⁶ Riccardi, C. C.; Adabbo, H. E.; Williams, R. J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*,**1984**, 29, 2481.
- ⁶⁷ Kim, D. H.; S. C. Kim, B., *Polym. Bull.*,**1987**, 18, 533.
- ⁶⁸ Laza, J. M.; Julian, C. A.; Larrauri, E.; Rodriguez, M.; Leon, L. M., *Polymer*,**1998**, 40, 35.
- ⁶⁹ Carrozzino, S.; Levita, G.; Rolla, P.; Tombari, E., *Polym. Eng. Sci.*,**1990**, 30, 366.
- ⁷⁰ Vyazorkin, S.; Shinazzuoli, N., *Macromolecules*,**1996**, 29, 1867.
- ⁷¹ Chandran, S. P.; Hotha, S.; Prasad, B. L. V., *Curr. Sci.*,**2008**, 95, (9), 1327-1333.
- ⁷² Wang, K.; Chen, L.; Wu, J. S.; Toh, M. L.; He, C. B.; Yee, A. F., *Macromolecules*,**2005**, 38, 788.
- ⁷³ Wang, K.; Chen, L.; Kotaki, M.; He, C., *Composites Part A*,**2007**, 38, 192.
- ⁷⁴ Bondioli, F.; Cannillo, V.; Fabbri, E.; Messori, M., *J. Appl. Polym. Sci.*,**2005**, 97, 2382.
- ⁷⁵ Sun, Q.; Vrieling, E. G.; Santen, R. A. v.; Sommerdijk, N. A. J. M., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8, 111-120.

CONCLUSIONES FINALES

En algún sitio algo increíble espera ser descubierto.
Carl Sagan.

Los materiales que se encuentran en la naturaleza combinan muchas propiedades que sirven de inspiración para la comunidad científica, tales como organizaciones jerárquicas, compuestos híbridos, catalizadores multifuncionales, resistencia, adaptabilidad y sofisticación. De hecho, el medio natural es una escuela para la ciencia de materiales y otras disciplinas relacionadas como la química, la biología, la física o la ingeniería.

En el presente trabajo hemos demostrado que es posible sintetizar nanopartículas de sílice, macizas y porosas, funcionalizadas y sin funcionalizar, con distribuciones de tamaño de poro y de partícula controlados, utilizando estrategias preparativas estrictamente biomiméticas, es decir, concentraciones bajas de precursor de Si y de catalizador, pH neutro y temperatura ambiente. Además se han descrito dos tipos de síntesis, unas realizadas en fase homogénea catalizadas por poliaminas de cadenas larga, similares a las encontradas en los procesos naturales de biosilificación en diatomeas, y otras síntesis realizadas en fase heterogénea, utilizando quitosán como catalizador y mediante un procedimiento 100% bioinspirado y novedoso, para aproximarnos de una manera más fiel a lo que ocurre en la realidad con los silafines en las diatomeas. Tanto en presencia de poliaminas como de quitosán como catalizador sólido, hemos podido demostrar que es posible promover la polimerización y agregación de la sílice en condiciones bioinspiradas. En las mismas condiciones suaves, se han sintetizado biosílices mesoporosas con espesores de pared de poro significativamente mayor que los observados en materiales mesoporosos típicos como la MCM-41, lo que garantiza una mayor estabilidad térmica, hidrotermal y mecánica. Una vez analizado el papel del quitosán, se ha planteado una síntesis bioinspirada y escalable que nos permite preparar sílices mesoporosas de bajo coste. Por otra parte, trabajando tanto en fase homogénea como heterogénea se ha funcionalizado la superficie de las biosílices con grupos orgánicos para aumentar el espectro de posibles aplicaciones. Con el mismo fin, también se han incorporado nanopartículas de hierro a la superficie de las distintas nanopartículas de SiO₂ sintetizadas, para dotarlas de propiedades magnéticas. Se trata de un procedimiento sencillo, barato, escalable y que hemos reproducido utilizando otros materiales silíceos como por ejemplo las mismas diatomeas.

En el Capítulo 3 se ha descrito un procedimiento sencillo y de bajo coste para sintetizar carbones mesoporosos ordenados a partir de bio-plantillas altamente ordenadas y que habíamos estudiado en detalle en el capítulo previo, como son las algas diatomeas. La utilización de un tipo concreto de diatomea como bio-plantilla permite obtener materiales finales con una elevada homogeneidad en cuanto a tamaño de partícula y morfología (incluyendo el sistema de poros). Dado que hay más de 100000 especies con una gran diversidad de estructuras jerárquicas de poros, siguiendo el mismo procedimiento aquí descrito, se pueden fabricar materiales réplica con una amplísima variedad de morfologías, formas, tamaños de poro y arquitecturas. La preparación de dichos materiales carbonosos aquí descritos sirve para entender a escala microscópica lo que ocurren a escala micro/nanoscópica en

procesos de replicación cuando se utiliza como plantilla MCM-41. Dependiendo de la aplicación de estos carbones, es posible emplear tierra de diatomeas comercial (mezcla de distintas especies) lo que permite simplificar y abaratar el proceso de síntesis.

Por otro lado, hay muchos composites poliméricos que pueden servir de inspiración, como por ejemplo la madera, de gran resistencia y elasticidad, cuya pared celular está formada por fibras ordenadas de celulosa embebidas en una matriz de lignita. En la presente tesis, hemos demostrado como se mejoran las propiedades de la resina epoxi al formar nanocomposites con nanopartículas de sílice. Para ello, en una primera etapa hemos preparado las nanopartículas de sílice, sin funcionalizar y funcionalizadas por co-hidrólisis con grupos amino y grupos epoxi. Y posteriormente, en una segunda etapa, hemos preparado los nanocomposites con las nanopartículas en diferentes porcentajes. Finalmente se han caracterizado y estudiado las propiedades dinámico mecánicas en cizalla de todos los nanocomposites preparados y la resina epoxi sin cargas para estudiar la influencia de las mismas. En todos los casos estudiados, se ha observado como la incorporación de las nanopartículas silíceas a la matriz polimérica, mejora significativamente las propiedades mecánicas de la resina epoxi.

Por tanto, podemos concluir que las estrategias biomiméticas o bioinspiradas son uno de los retos más prometedores para obtener nuevos materiales y procesos más eficientes y más respetuosos con el medio ambiente.