



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
(BUAP)**

Instituto de Ciencias (ICUAP)

Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores

Posgrado en Dispositivos Semiconductores

**“Estudio de nanopartículas de óxido de hierro
incorporadas en una matriz MCM-41, para su potencial
aplicación en dispositivos”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Gerardo Miguel Bravo De Luciano # 219570685

Dirigida por:

Dra. Blanca Susana Soto Cruz

Directora experta

Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez

Director metodológico

©BUAP, mayo 2024.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #770598



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
(BUAP)**

Instituto de Ciencias (ICUAP)

Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores

Posgrado en Dispositivos Semiconductores

**“Estudio de nanopartículas de óxido de hierro
incorporadas en una matriz MCM-41, para su potencial
aplicación en dispositivos”**

Tesis sometida como requisito para obtener el grado de

Doctor en Dispositivos Semiconductores

Presentada por:

Gerardo Miguel Bravo De Luciano # 219570685

Dirigida por:

Dra. Blanca Susana Soto Cruz

Directora experta

Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez

Director metodológico

©BUAP, mayo 2024.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #770598



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN DISPOSITIVOS
SEMICONDUCTORES**

**“Estudio de nanopartículas de óxido de hierro
incorporadas en una matriz MCM-41, para su
potencial aplicación en dispositivos”**

T E S I S

**Que para obtener el grado de: Doctor en Dispositivos
Semiconductores**

Presenta:

Gerardo Miguel Bravo De Luciano

Directores de Tesis:

Dra. Blanca Susana Soto Cruz

Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez

Puebla, Pue. 2024



ÍNDICE

1	RESUMEN	1
2	INTRODUCCIÓN	3
2.1	COV's (BTEX)	4
2.1.1	BENCENO	5
2.1.2	TOLUENO	6
2.1.3	ETILBENCENO	7
2.1.4	XILENO	8
2.2	MCM-41	9
2.2.1	¿POR QUÉ UTILIZAR MCM-41?	10
2.3	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	11
2.3.1	LA HEMATITA	12
2.3.2	LA MAGNETITA	13
2.3.3	LA MAGHEMITA	13
2.4	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP)	14
2.4.1	SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	15
2.5	NANOCOMPOSITOS DE MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO (MCM-41@IONP)	16
2.6	INTERACCIÓN MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO – BTEX	17
2.6.1	MCM-41-IONP	17
2.6.2	MCM-41-IONP-BTEX	18
3	ANTECEDENTES	21
3.1	ANTECEDENTES GENERALES	21
3.1.1	BTEX COMO CONTAMINANTE	21
3.1.2	BTEX COMO MATERIA PRIMA	22
3.1.3	NANOPARTÍCULAS	23
3.1.4	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	23
3.1.5	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO Y SU INCORPORACIÓN A MATRICES POROSAS	24
3.1.6	MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS	25
3.2	ANTECEDENTES ESPECÍFICOS	26
3.2.1	MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y/O DE ÓXIDOS METÁLICOS POR SÍNTESIS VERDE	26
3.2.2	APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO INCORPORADAS A UNA MATRIZ POROSA	27

4	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	30
4.1	JUSTIFICACIÓN	32
5	OBJETIVOS.....	33
5.1	OBJETIVO GENERAL	33
5.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
6	MATERIAL Y MÉTODOS	35
6.1	MATERIALES, EQUIPO Y REACTIVOS	35
6.1.1	MCM-41	35
6.1.2	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP)	36
6.1.3	MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO	37
6.1.4	PELÍCULA MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO	39
6.2	QUÍMICA VERDE	40
6.3	EXTRACTOS	42
6.3.1	¿POR QUÉ UTILIZAR AGUA Y ETANOL PARA HACER EXTRACTOS DE PLANTAS?....	44
6.3.2	EXTRACTO CON AGUA	44
6.3.3	EXTRACTO CON ETANOL	45
6.4	SÍNTESIS VERDE MCM-41@IONP.....	46
6.4.1	IN- SITU. AGUA-AIRE	47
6.4.2	IN- SITU. AGUA-NITRÓGENO.....	47
6.4.3	IN- SITU. ETANOL-NITRÓGENO.....	48
6.4.4	POST-SÍNTESIS. ETANOL-AIRE	50
6.5	PELÍCULAS DE MCM-41@IONP EN SU APLICACIÓN EN UN DISPOSITIVO MIS.....	51
6.5.1	LIMPIEZA DE LA OBLEA.....	51
6.5.2	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN.....	52
6.5.3	DEPÓSITO.....	53
6.6	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	53
6.6.1	DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS).....	54
6.6.2	ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO.....	55
6.6.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN, SEM.....	60
6.6.4	DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	60
6.6.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	61
6.6.6	ESPECTROSCOPIA FTIR	61
6.6.7	DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	61
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
7.1	MATERIALES	64
7.2	MCM-41	64
7.2.1	DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS) MCM-41	64
7.2.2	ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL MCM-41.....	66

7.2.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN, SEM.....	67
7.2.4	DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	68
7.2.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	70
7.2.6	ESPECTROSCOPIA FTIR.....	70
7.3	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO	71
7.3.1	DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ.....	71
7.4	MCM-41@IONP	76
7.4.1	DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS) MCM-41@IONP	76
7.4.2	ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO MCM-41@IONP	77
7.4.3	SEM DE MCM-41@IONP	80
7.4.4	FTIR MCM-41@IONP.....	84
8	CONCLUSIONES.....	87
	CONCLUSIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO.....	87
	CONCLUSIONES DEL MCM-41@IONP.....	88
	PROYECCIÓN	88
9	BIBLIOGRAFIA	89

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ELIMINACIÓN SEGURA DE COMPONENTES AROMÁTICOS BTEX (BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS). HTTPS://WWW.HYDRA-CELL.CO.UK/	3
FIGURA 2. MOLÉCULA DEL BENCENO.....	5
FIGURA 3. MOLÉCULA DEL TOLUENO.....	6
FIGURA 4. MOLÉCULA DEL ETILBENCENO.....	7
FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE XILENO EN SUS DIFERENTES ORIENTACIONES A) ORTO, B) META Y C) PARA- XILENO RESPECTIVAMENTE.....	8
FIGURA 6. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES POR SU TAMAÑO DE PORO.	9
FIGURA 7. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DEL MCM 41. 1) CRISTAL-LÍQUIDO INICIALIZADO Y 2) ANIÓN LÍQUIDO INICIALIZADO.	10
FIGURA 8. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA HEMATITA.	13
FIGURA 9. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MAGHEMITA.	14
FIGURA 10. FUNCIONALIZACIÓN DEL MCM-41. A) MCM-41 CON GRUPOS SILANOL, B) FEMCM-41.....	18
FIGURA 11. REFINERÍA DE PETRÓLEO, TANQUE DE NAFTA.....	23
FIGURA 12. FACTORES QUE INFLUYEN EN UNA MALA CALIDAD DEL AIRE. INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO (2019).	31
FIGURA 13. EXTRACTOS DE PLANTAS CON AGUA.....	45
FIGURA 14. EXTRACTO DE PLANTAS CON ETANOL.....	46
FIGURA 15. SOLUCIONES PRECURSORAS DE HIERRO EN DIFERENTES CONCENTRACIONES .	50
FIGURA 16. MATRAZ MCM-41, ATMOSFERA DE NITRÓGENO.....	50
FIGURA 17. SPIN-COATING	53
FIGURA 18. PROCESO DE ADSORCIÓN TÍPICO SOBRE UN ADSORBENTE POROSO.....	56
FIGURA 19. TIPOS DE ISOTERMAS PARA MATERIALES POROSOS SEGÚN LA IUPAC.	57
FIGURA 20. CLASIFICACIÓN DE CICLOS DE HISTÉRESIS SEGÚN LA IUPAC.....	58
FIGURA 21. PLANOS CRISTALOGRAFÍCOS CARACTERÍSTICOS DEL MCM-41.....	65
FIGURA 22. IMÁGENES DE SEM A)500NM MCM-41, B)1µM MCM-41, C)5µM MCM-41	67
FIGURA 23. REGIÓN SELECCIONADA PARA EDS EN LA MUESTRA DE MCM-41.....	68

FIGURA 24. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS GRUPOS SILOXANO Y SILANOL, EN LOS POROS DEL MCM-41.	69
FIGURA 25. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE IONP SINTETIZADAS CON A) AZUMIATE, B) TÉ VERDE Y C) HIERBA DE POLLO.	74
FIGURA 26. IMÁGENES DE SEM A) 5 μ M MCM-41, B) 5 μ M MCM-41@IONP.....	80
FIGURA 27. IMÁGENES DE SEM A) 1 μ M MCM-41, B) 1 μ M MCM-41@IONP.	81
FIGURA 28. IMÁGENES DE SEM A) 500 NM MCM-41, B) 500 NM MCM-41@IONP.	82
FIGURA 29. ÁREA SELECCIONADA PARA EDS DE LA MUESTRA DE MCM-41@IONP.	82
FIGURA 30. MAPEO ELEMENTAL EDS DEL NANOMATERIAL MCM-41@IONP, SILICIO (ROJO), OXÍGENO (VERDE), CARBONO (AZUL) Y HIERRO (CIAN).	83

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE BENCENO	5
TABLA 2. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE TOLUENO	6
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE ETILBENCENO.....	7
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL XILENO.....	8
TABLA 5. PROPIEDADES DEL MATERIAL POROSO MCM-41.....	35
TABLA 6. REACTIVOS Y MATERIALES PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP).....	36
TABLA 7. REACTIVOS Y MATERIALES PARA LA SÍNTESIS DE MCM-41@IONP	37
TABLA 8. REACTIVOS Y MATERIALES PARA DEPOSITAR PELÍCULAS DELGADAS DE MCM-41@IONP	39
TABLA 9. PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE.....	40
TABLA 10. PLANTAS SELECCIONADAS PARA SÍNTESIS DE IONP	42
TABLA 11. FITOQUÍMICOS CON MAYOR CONCENTRACIÓN PRESENTES EN CADA UNA DE LAS PLANTA UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO.	43
TABLA 12. CONTENIDO ELEMENTAL Y EL PORCENTAJE EN MASA DE LA MUESTRA DE MCM-41.....	69
TABLA 13. SÍNTESIS DE IONP	72
TABLA 14. RESULTADOS MÁS PROMETEDORES DE LAS DIFERENTES RUTAS DE SÍNTESIS DE IONP	73
TABLA 15. PARÁMETROS DE SELECCIÓN DEL EXTRACTO A UTILIZAR PARA LA SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE IONP.....	75
TABLA 16. COMPARACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DE MCM-41 PURO Y MCM-41@IONP. ...	77
TABLA 17. CONTENIDO ELEMENTAL Y EL PORCENTAJE EN MASA DE LA MUESTRA DE MCM-41@IONP.....	83
TABLA 18. COMPARATIVA DE RESULTADOS DE EDS.....	84

1 RESUMEN

Este trabajo se presenta una ruta de síntesis verde para nanopartículas de óxido de hierro (IONPs) utilizando extracto de *Baccharis salicifolia* como agente reductor, dando lugar a nanopartículas con un tamaño medio de 31 nm. Así como su incorporación en una matriz de sílice mesoporosa MCM-41, para obtener el compuesto MCM-41@IONP. El compuesto MCM-41@IONP se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) a bajos ángulos, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), adsorción y desorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y se depositó en una película delgada y homogénea sobre un sustrato de silicio, para su caracterización como dispositivo electrónico.

Introducción

2 INTRODUCCIÓN

En este apartado se hablará de manera general la importancia de los compuestos BTEX dentro de nuestra vida diaria y la influencia de estos, en diversos procesos atmosféricos, que afectan directamente la salud de los seres vivos. Asimismo, se revisará la importancia de los llamados nanomateriales, como el que se presenta en este trabajo, el cual consta de la incorporación de nanopartículas de óxido de hierro (IONP) en una matriz porosa (MCM-41) y su potencial aplicación en distintos ramos.



Figura 1. Eliminación segura de componentes aromáticos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos). <https://www.hydra-cell.co.uk/>.

2.1 COV's (BTEX)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son un grupo común de contaminantes presentes en la atmósfera que pueden provenir tanto de fuentes antropogénicas como naturales, están formados principalmente por carbono e hidrógeno y que se evaporan fácilmente a temperatura ambiente lo cual les da el atributo de volátiles. Esta característica les permite alcanzar altas presiones de vapor y, por consiguiente, concentraciones elevadas en el aire.

Los compuestos orgánicos pueden dividirse de manera general en dos grandes grupos:

- **Agentes contaminantes:** Que comprenden dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), monóxido de carbono (CO), partículas y los contaminantes secundarios de ozono(O₃) (Sánchez & Alcántara, 2007). ^[1]
- **Agentes contaminantes peligrosos:** Comprenden agentes químicos, físicos y biológicos presentes en la atmósfera en mucha menor concentración que los anteriores, por lo que son más difíciles de controlar e identificar. (Sánchez y Alcántara, 2007).

Entre los llamados peligrosos se encuentran los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, meta-xileno, para-xileno y o orto-xileno) que son los de mayor proporción presentes en la atmósfera de la mayoría de las áreas urbanas, son pertenecientes a la familia de los hidrocarburos aromáticos, que se caracterizan por presentarse en forma de vapor a temperatura ambiente y por ser insolubles en agua, pero muy solubles en otras sustancias. (Lacasaña, 2009) ^[2], y que se ha encontrado que generan impactos negativos sobre el medioambiente y la salud pública. (Liu et al., 2009). ^[3]

En cuanto a su procedencia, los BTEX se pueden generar de fuentes naturales como incendios forestales o emisiones volcánicas, o de fuentes artificiales como los procesos de combustión de hidrocarburos y procesos industriales que los emplean como intermediarios para la fabricación de otros productos. (Lacasaña et al., 2009).

2.1.1 BENCENO

Una de las mayores fuentes de benceno presente en atmósferas de grandes ciudades, procede de las emisiones que se generan en la refinación, distribución y venta de gasolina y en la combustión incompleta de los motores de los automóviles. Este es emitido por el escape de los autos no solo como un residuo de gasolina sin quemar, sino también como subproducto procedente de la descomposición térmica de otros hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno, xileno y el butadieno. ^[4] algunas de sus características son presentadas en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de benceno

BENCENO	
FÓRMULA	C ₆ H ₆
MASA MOLAR	78.11 g/mol
PUNTO DE FUSIÓN	5.5 °C
PUNTO DE EBULLICIÓN	80.1 °C
DENSIDAD	876 kg/m ³
SOLUBILIDAD EN AGUA	Baja
OLOR	Dulce/Gasolina
APARIENCIA	Líquido
VISCOSIDAD	0.652 mPa·s (20 °C)
MOMENTO DIPOLAR	0D
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	(a 20 °C) =1.501
DIÁMETRO CINÉTICO	0.37 nm

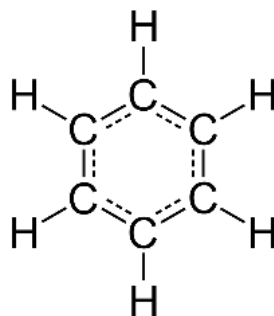


Figura 2. Molécula del benceno

2.1.2 TOLUENO

El Tolueno, el cual se presenta en mayor concentración con respecto a los demás BTEX, también procede de las emisiones generadas por el funcionamiento de los motores de gasolina y diésel. Además, puede ser emitido también a la atmósfera como consecuencia de la manipulación de productos que lo contengan como pinturas, disolventes, etc. Una vez en la atmósfera, este compuesto presenta una reactividad elevada y participa en diferentes mecanismos fotoquímicos, teniendo una influencia notable en los procesos de formación del ozono.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de tolueno

TOLUENO	
FÓRMULA	C ₇ H ₈
MASA MOLAR	92.14 g/mol
PUNTO DE FUSIÓN	-94°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	111 °C
DENSIDAD	867 kg/m ³
SOLUBILIDAD EN AGUA	Baja (0.05 g/100 ml)
OLOR	Dulce
APARIENCIA	Líquido
VISCOSIDAD	0.59 mPa·s (20 °C)
MOMENTO DIPOLAR	0.36 D
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	(a 20 °C) = 1.4967

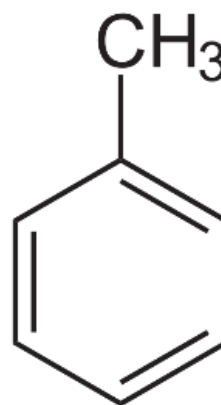


Figura 3. Molécula del tolueno

2.1.3 ETILBENCENO

El Etilbenceno se encuentra en forma natural en el alquitrán y el petróleo, y también en productos manufacturados tales como tinturas, plaguicidas y pinturas. Se usa principalmente para fabricar el estireno. Otro uso del etilbenceno es su inclusión en la elaboración de solventes y combustibles entre otras sustancias químicas. (Tucker 2004; Alves et al. 2013). ^{[5] [6]}

Es un líquido que flota en el agua y puede viajar a una fuente de ignición y propagar el fuego, al realizarse la combustión puede producir sustancias irritantes y gases tóxicos, además acumula electricidad estática y reaccionará con materiales oxidantes (HSDB 2009; NFPA 1994).

Tabla 3. Características fisicoquímicas de etilbenceno

ETILBENCENO	
FÓRMULA	C ₈ H ₁₀
MASA MOLAR	106.17 g/mol
PUNTO DE FUSIÓN	-94°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	136 °C
DENSIDAD	866 kg/m ³
SOLUBILIDAD EN AGUA	Baja (0.15 g/100 ml)
OLOR	Gasolina
APARIENCIA	Líquido
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	(a 20 °C) = 1.496

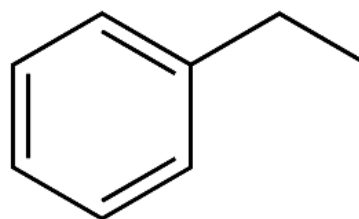


Figura 4. Molécula del etilbenceno.

2.1.4 XILENO

El xileno, xilol o di metilbenceno, $C_6H_4(CH_3)_2$ es un derivado di metilado del benceno. Según la posición relativa del grupo metilo en el anillo bencénico, se diferencia entre orto-, meta-, o para- xileno (o con sus nombres sistemáticos 1,2-; 1,3-; y 1,4-dimetilbenceno). Se trata de líquidos incoloros e inflamables con un característico olor parecido al tolueno.

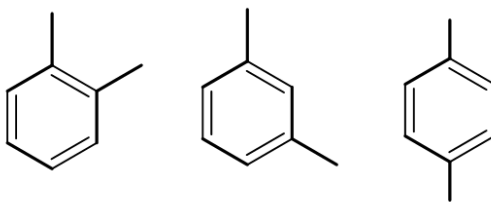


Figura 5. Representación de la molécula de Xileno en sus diferentes orientaciones a) orto, b) meta y c) para- xileno respectivamente.

Tabla 4. Características fisicoquímicas del xileno

XILENO	
FÓRMULA	C_8H_{10}
MASA MOLAR	106.17 g/mol
PUNTO DE FUSIÓN	-25°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	144 °C
DENSIDAD	865 kg/m ³
SOLUBILIDAD EN AGUA	Baja (0.15 g/100 ml)
OLOR	Dulce
APARIENCIA	Líquido
VISCOSIDAD	0.620-0.810 mPa.s (20 °C)
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	(a 20 °C) = 1.49-1.51

2.2 MCM-41

La cantidad de espacios vacíos que posee un material es lo que comúnmente llamamos porosidad, es decir, la cantidad de poros que lo constituyen. De acuerdo con la clasificación la IUPAC (International Unión of Pure and Applied Chemistry), para materiales porosos, los materiales se pueden clasificar en:

Microporos (<2 nm), Mesoporos (2-50 nm) y Macroporos (> 50), como se muestra en la Figura 6.

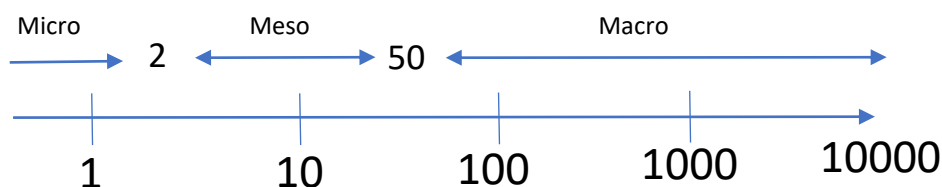


Figura 6. Clasificación de materiales por su tamaño de poro.

En 1992, investigadores de la Corporación Mobil, descubrieron, toda una familia de materiales mesoporosos, a la cual llamaron M41S, cuya característica principal es la de tener un sistema ordenado de mesoporos de diámetros pequeños (unos cuantos nanómetros). Este descubrimiento también aportó, el desarrollo de una metodología de síntesis de materiales porosos novedosa, que consiste en un arreglo molecular auto organizado de moléculas surfactantes, aprovechándolas como molde de estructura direccional, lo cual produce un arreglo en el rango nanométrico. En el caso de la sílice, la remoción de estos moldes originó tamices moleculares mesoporosos con tamaños de poro ajustable dependiendo de las condiciones de síntesis.

La familia M41S se clasifica en: MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Estos son los materiales mesoporosos más estudiados en la actualidad por los investigadores.

El MCM-41 es de nuestro particular interés por las propiedades que presenta:

- Es térmicamente estable hasta 800 °C

- A pesar de ser amorfo internamente posee un arreglo estructural hexagonal.
- Una gran área superficial de contacto ($700-1500 \text{ m}^2 / \text{g}$)
- Distribución uniforme del tamaño de los poros
- Grandes densidades de poros (mayor de $0,6 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

Lo que nos da una gran e importante diferencia de otros materiales porosos (tales como las zeolitas), es precisamente el hecho de que a pesar de que las paredes de los poros son amorfas, los poros del MCM-41 están dispuestos periódicamente, formando un arreglo estructural hexagonal, este orden se puede describir como "cristalinidad" (figura7).

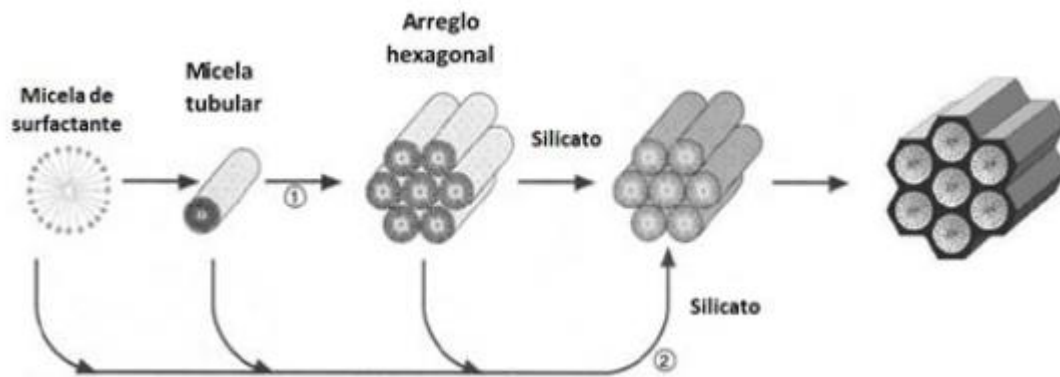


Figura 7. Representación esquemática del mecanismo de formación del MCM 41. 1) Cristal-líquido inicializado y 2) Anión líquido inicializado.

2.2.1 ¿POR QUÉ UTILIZAR MCM-41?

Los materiales de sílice mesoporosa han sido utilizados como una alternativa viable para la adsorción de COV's. En especial el MCM-41 parece una buena alternativa ya que tiene una disposición de poros hexagonales con un tamaño de poro uniforme en un rango de 10 a 1000 Å , una gran área de superficie ($700 \text{ a } 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y una alta estabilidad térmica, química y mecánica (Liu et al. 2013).^[7] Por tanto, MCM-41 tiene un gran potencial utilizado como adsorbente (Boonpoke et al. 2012; Santos et al. 2013)^{[8] [9]}, soporte de

catalizador (Klankaw et al.2012; Wantala et al. 2014) ^[10] ^[11], fase estacionaria para separación (Martin et al.2004) ^[12], etc.

Actualmente en el proceso industrial, el gel de sílice, el carbón activado (Daifullah y Girgis 2003; Wibowo et al. 2007) ^[13] ^[14], carbono grafitizado (Cocheo et al. 1996; Pennequin-Cardinal et al. 2005) y poroso, las zeolitas, el carbón activado impregnado con polímeros y las resinas poliméricas (Idris et al. 2010) ^[15] ^[16], son los principales adsorbentes utilizados para la eliminación de BTEX de las corrientes de gas industrial. Donde los adsorbentes ideales deben caracterizarse por una alta selectividad y capacidad de sorción para BTEX, así como una alta estabilidad después muchos ciclos de adsorción-desorción. Sin embargo, como se observa en varios trabajos, la capacidad de sorción y la selectividad de los adsorbentes populares suele ser insuficiente. Por ejemplo, el caso del carbón activado, el cual se puede destruir durante la desorción térmica y posee una facilidad de obstrucción de los poros (Martin y Ng 1991). ^[17]

Por lo que para abordar estas desventajas o problemáticas proponemos la utilización del MCM-41 por su alta superficie específica y su gran estabilidad térmica y mecánica que nos proporciona la posibilidad de ser utilizado en muchos ciclos.

Tamaños pequeños como microporos y mesoporo, distribución y la superficie, así como la química de la superficie de los poros, dan como resultado grandes área de superficie específica, estos son los factores principales en el proceso de adsorción (Štandeker et al., 2009). ^[18]

2.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

En nanotecnología, las nanopartículas se definen como objetos pequeños que se comportan como una unidad en cuanto a su transporte y propiedades y se pueden clasificar según el tamaño de su diámetro, nombrando partículas finas a las que tienen un rango entre 100-2500 nm y partículas ultrafinas a las de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Al igual que las partículas ultrafinas, las nanopartículas tienen un tamaño comprendido entre 1 y 100 nanómetros la diferencia radica que entre más pequeño sea el tamaño de la partícula las

propiedades que podemos observar a nivel macroscópico cambian sustancialmente. Haciendo que estas puedan tener muchas más aplicaciones que si se encuentran a granel (Buzea et al., 2007).^[19]

Las nanopartículas óxido de hierro (IONP) se prefieren a otras nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos debido a que su obtención es relativamente fácil, por ello existen muchas formas en la naturaleza, siendo la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) probablemente las más comunes.^{[20] [21]} Si a esto le sumamos que poseen propiedades químicas, ópticas y magnéticas específicas (Monga et al., 2020), además de una forma única de magnetismo llamada superparamagnetismo, cuando están hechas de materiales ferromagnéticos y con un tamaño por debajo de los 20 nm (Fahmy et al., 2018). La investigación de estas nanopartículas se vuelve un área de intenso interés científico debido a que pueden aprovecharse en una amplia variedad de aplicaciones (biomédico, óptico, catalítico, ambiental y electrónico, etc.).

2.3.1 LA HEMATITA

Se dice que es el más antiguo de los óxidos de hierro conocidos y está muy presente en rocas y suelos. También se conoce como óxido férrico, ocre rojo, especularita, mineral de riñón o martita, suele encontrarse en color rojo si está muy disuelto o negro y gris si está muy cristalino. Es extremadamente estable en condiciones ambientales y suele ser el producto final de la transformación de otros óxidos de hierro.

Si bien los tres óxidos de hierro presentan una estructura cristalina, esta varía de manera importante, en el primer caso de la hematita sus iones de oxígeno se encuentran en un arreglo hexagonal y los iones de Fe (III) ocupan sitios octaédricos, como se muestra en la siguiente figura 8.^[22]

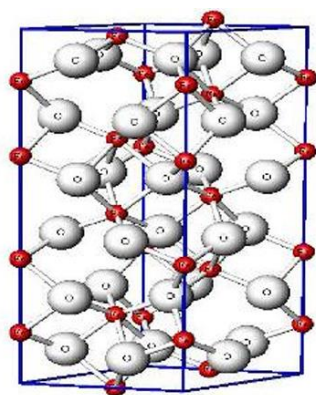


Figura 8. Estructura cristalina de la hematita.

2.3.2 LA MAGNETITA

También se conoce como óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético, piedra de carga, ferrita ferrosa y posee el magnetismo más fuerte de todos los óxidos de metales de transición. ^[23]

Posee en la superficie, sitios activos que son los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} como los mismos átomos de oxígeno y su nivel de exposición dependerá de los planos presentados por el cristal, siendo los planos (111) los más comunes y estables muy estables para esta estructura (Figura 9). Tiene una composición de 27,6% de oxígeno y 72,4% de hierro y cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC de oxígenos, $a = 8,40 \text{ \AA}$), tiene una estructura de espinela inversa con iones Fe (III) distribuidos aleatoriamente entre sitios octaédricos y tetraédricos, y iones Fe (II) en sitios octaédricos. ^[24]

Posee, sitios activos (átomos de hierro y de oxígeno), que se encuentran en la superficie de manera accesible, lo que confiere a la magnetita características potenciales como catalizador y como soporte catalítico magnético. ^{[25] [26]}

2.3.3 LA MAGHEMITA

Se encuentra en los suelos como producto de la meteorización de la magnetita o como producto del calentamiento de otros óxidos de hierro. Es metaestable con respecto a la

hematites y forma soluciones sólidas continuas con la magnetita. ^[27] Al igual que la magnetita esta posee una disposición cúbica.

Tiene una estructura de espinela similar a la de la magnetita, pero con vacantes en la subred catiónica. Dos tercios de los sitios están llenos de iones Fe (III) dispuestos regularmente, con dos sitios llenos seguidos de un sitio vacante figura 9. ^[28]

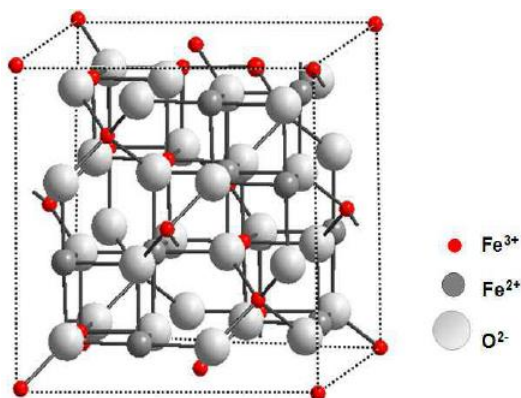


Figura 9. Estructura cristalina de la maghemita.

2.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP)

Actualmente existen muchos trabajos que describen métodos de síntesis eficaces para reproducir IONP de forma estable y mono dispersa. Estos métodos, unos más complejos que otros, pueden ser, la asistida por plantilla, la síntesis hidrotermal, crecimiento vapor-sólido, proceso sol-gel ^[29] ^[30] ^[31], coprecipitación, descomposición térmica, síntesis electroquímica, síntesis hidrotérmica, por micro emulsión y síntesis sonoquímica. Por otro lado, también existen otros métodos menos convencionales como la síntesis por microorganismos, plantas o bacterias (especialmente las bacterias magneto tácticas y las bacterias reductoras de hierro). ^[32] ^[33] ^[34]

Sin embargo, estos métodos generalmente requieren equipo especializado, altas temperaturas, plantillas o sustratos, las cuales poseen ciertos inconvenientes en su prefabricación y en la posterior retirada, resultando generalmente en impurezas. Además, de que en el proceso se generan subproductos provenientes de las reacciones químicas necesarias, que a menudo son potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos ^[35]. Ya que se utilizan sustancias como el Borohidrato de sodio NaBH_4

^[36], Polyvinil-pirrolidone PVP, Formaldehído CH₂O, Trimethoxisilano TSD, Ácido tánico C₇₆H₅₂O₄₆, Hidroxietilcelulosa C₃₆H₇₀O₁₉. ^[37]^[38]

2.4.1 SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

Por otro lado, el uso de extractos o biomasa vegetal podría ser una alternativa a los métodos químicos y físicos descritos en el párrafo anterior, para la generación de nanopartículas metálicas o de óxido metálico de forma ecológica. Investigaciones científicas recientes sugieren que la mayoría de las hierbas, especias y plantas contienen altos niveles de poderosos antioxidantes que se encuentran presentes en sus raíces, tallos, frutos, hojas, etc. (Shanker et al., 2016) ^[39], conocidos como fitoquímicos y agentes reductores, entre los más destacados se encuentran los aldehídos, flavonas, amidas, ácidos carboxílicos, fenoles. (Vinayagam et al., 2022),^[81] (Chan et al., 2022). Estos antioxidantes naturales se han demostrado que no son tóxicos para los organismos vivos y el medio ambiente ^[40] ^[41], es por esto, por lo que se le conoce como síntesis verde.

Este tipo de procesos, están enfocados a una producción de materiales y tecnologías ecológicas, baratas, eficientes y simples, lo cual es un paso adelante en el avance de los nanomateriales y en la tecnología en general, debido a que además de disminuir la cantidad de residuos, se ha descubierto que las nanopartículas sintetizadas por vía verde, suelen presentar una menor toxicidad y aglomeración, así como una mayor estabilidad, debido al efecto estabilizador y de recubrimiento que las biomoléculas presentes en los extractos les confieren (Bolade et al., 2020).^[42] (Herlekar et al., 2014). ^[43]

Se han obtenido nanopartículas de diferentes metales y óxidos metálicos a través de agentes reductores como es el extracto de clavo ^[44], el té verde ^[45] y plantas medicinales ^[46] ^[47]. En estos trabajos los tamaños alcanzados en las partículas empiezan a ser similares a las de los agentes químicos, oscilando de 10 – 100nm, 25 -75nm, 18-25nm respectivamente. Si bien estos resultados son buenos, aún no hay una idea clara del por qué algunos reductores verdes de la misma especie funcionan mejor que otros. Es así como el estudio de los reductores verdes es un área en la que es necesario contribuir. Además, la comparación del

tamaño de partículas entre los agentes químicos y los naturales muestran que, es necesario seguir trabajando en rutas de síntesis para alcanzar mejores resultados, principalmente para controlar la aglomeración de las NPs.

2.5 NANOCOMPOSITOS DE MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO (MCM-41@IONP)

Las nanopartículas de óxido de hierro incorporadas en otros materiales se han vuelto comunes y se han utilizado principalmente en áreas como la bioseparación, biodetección y la catálisis.

Esto se debe a que las IONP tienen propiedades únicas y con un gran potencial para las aplicaciones antes mencionadas, tal como, una gran relación superficie-volumen, altas energías superficiales y una elevada actividad química. Por otro lado, poseen otras propiedades que no nos son favorables para tales aplicaciones, por ejemplo, al ser altamente reactivas si se encuentran descubiertas se oxidan fácilmente en contacto con el aire (especialmente la magnetita), que por lo general provoca la pérdida o disminución del magnetismo y la dispersabilidad. Para evitar esto, es crucial proporcionar un recubrimiento adecuado y desarrollar algunas estrategias de protección para mantener su estabilidad y sus propiedades por más tiempo. Algunas de estas estrategias abarcan la adición o recubrimiento con moléculas orgánicas, surfactantes, polímeros e incluso biomoléculas, también se hace uso de capas inorgánicas las cuales pueden mejorar en gran medida las propiedades antioxidantes, utilizando materiales como la sílice, algunas sustancias elementales metálicas o no metálicas, óxidos o sulfuros metálicos. A grandes rasgos, las IONP incorporadas pueden conservar las propiedades de los óxidos de hierro, las propiedades de los materiales inorgánicos y además gracias a las nuevas estructuras formadas y las interacciones de interfaz entre ambas pueden presentar propiedades físicas y químicas novedosas. ^[48]

El interés surge de la posibilidad de combinar las propiedades magnéticas, alta reactividad y relación superficie-volumen de las IONP (incorporándolas en la superficie e interior de los poros del MCM-41) con la gran área superficial, alta capacidad de adsorción y reproducibilidad del MCM-41.

Además, se ha observado que la tasa de adsorción de los materiales mesoporosos funcionalizadas con óxidos metálicos nanométricos es generalmente mayor que el de otros materiales adsorbentes convencionales, a razón de 10-200 veces más alto que el del carbón activado, debido a su alta superficie reactiva, lo que indica que pueden ser capaces de adsorber contaminantes extremadamente rápido. ^{[49] [50]}

2.6 INTERACCIÓN MCM-41@ÓXIDODEHIERRO – BTEX

2.6.1 MCM-41-IONP

La sílice es uno de los compuestos más comunes a la cual se le incorporan las IONP, debido a que presentan ventajas significativas con respecto a otros materiales inorgánicos, no sólo por proporcionar estabilidad a las IONP en solución, también evita las interacciones entre partículas y previene la generación de aglomeraciones, les otorga una buena biocompatibilidad, hidrofilia, estabilidad. Además, el sílice ayuda a ligar diversos ligandos biológicos o de otro tipo (compuestos orgánicos volátiles, solventes, contaminantes, etc.) en la superficie de las nanopartículas para diversas aplicaciones.

En la actualidad, los métodos más comunes de obtención de ambos materiales y de su incorporación son el método Stöber, sol-gel, pirólisis en aerosol e irradiación ultrasónica. La incorporación de las IONP a la sílice se da a través de los grupos hidroxilo en un medio acuoso, donde según estudios parece ser que tiene muy buenos resultados al presentar una mejor dispersión y una menor agregación de las nanopartículas.

El material de sílice que se propone en este trabajo es el MCM-41 con el cual según la bibliografía se puede conseguir tener óxidos de hierro incorporados en MCM-41 gracias a que es un material mesoporoso, y a su gran área superficial, porosidad y estructura amorfa,

existe la posibilidad de impregnación de iones de metales de transición (hierro) dentro de la estructura mesoporosa mediante la sustitución de átomos de Si en posiciones tetraédricas regulares como se muestra en la figura 10. Al incorporar el átomo de hierro a la estructura de sílice se generan sitios ácidos fuertes, lo cual hace que se produzca una pequeña carga iónica negativa que además de evitar la agregación de las partículas magnéticas, facilita la interacción con su entorno. ^[51] ^[52] Para posteriormente darle un tratamiento térmico de 823 K y obtener el MCM-41 con nanopartículas de los óxidos de hierro.

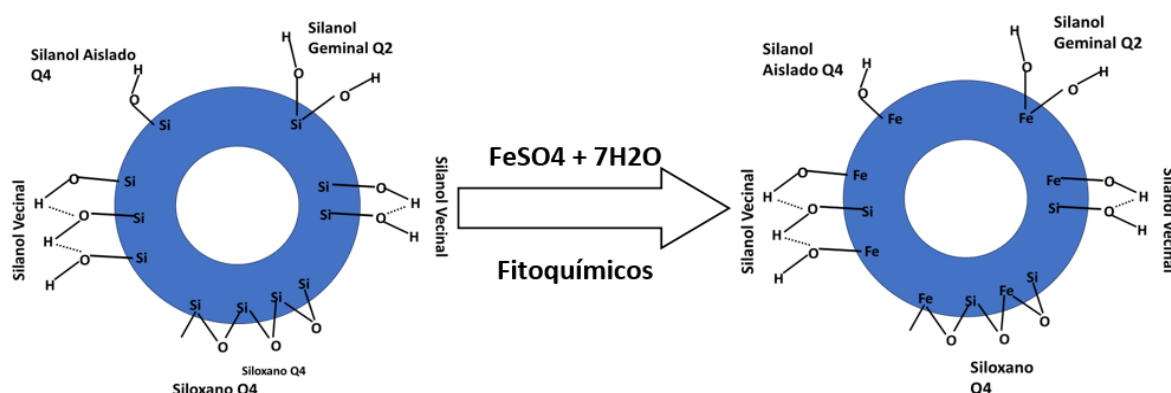


Figura 10. Funcionalización del MCM-41. a) MCM-41 con grupos silanol, b) FeMCM-41.

El MCM-41@IONP por un lado posee los grupos silanol, formados por átomos de Si que tienen grupos OH, los cuales restringen el proceso de adsorción principalmente a la afinidad de los adsorbatos hacia los iones H^+ y OH^- de los adsorbentes, por ejemplo, para solventes polares próticos, al forman puentes de hidrógeno con el grupo silanol, gracias a que el oxígeno en el grupo OH en el disolvente actúa como donante. Por otro lado, se ha observado que en este tipo de superficies funcionalizadas con nanopartículas de óxido de hierro se pueden llegar a generar pequeñas cargas iónicas positivas o negativas en solución a diferentes valores de pH, lo que provoca atracción o repulsión electrostática hacia los adsorbatos. ^[53]

En los solventes orgánicos BTEX, cuya principal característica es el anillo aromático fundamental dentro de su estructura, el cual les proporciona un sistema de orbitales π , formados por la combinación lineal de los seis orbitales 2p asociados a los átomos de

carbono y generando seis orbitales moleculares π de los cuales tres son enlazantes y tres no enlazantes, la interacción se atribuye, a puentes de hidrógeno que se forman entre el átomo de hidrógeno unido al grupo silanol (Si-OH) y el electrón π deslocalizado del aromático.

^[54] Estas interacciones se dice que son débiles, por lo que tienen un impacto negativo en la capacidad de adsorción y en la cinética de los BTEX, pero según informa la bibliografía la incorporación de las IONP modifican el rendimiento del adsorbentes en la superficie en la adsorción de BTEX resolviendo esta dificultad. (Štandeker et al.,2009). ^[46]

La interacción π - π , es un mecanismo común en la adsorción de contaminantes orgánicos en adsorbentes con enlaces C = C o anillos de benceno, que juega un papel importante en el desarrollo de adsorbentes de alta eficiencia. Sumado a esto, los óxidos metálicos exhiben por lo general una alta eficiencia de adsorción para contaminantes orgánicos, debido a la fuerte afinidad entre sus superficies que poseen ligandos activos y los contaminantes orgánicos. ^[55]

ANTECEDENTES

3 ANTECEDENTES

3.1 ANTECEDENTES GENERALES

El aumento en la industrialización global de los últimos 50 años ha desencadenado un rápido aumento de la población urbana y la formación de ciudades con alta concentración poblacional. Actualmente, la mayoría de las ciudades de países en vías de desarrollo presentan un grave problema con la contaminación del aire, especialmente por contaminantes como el material particulado y los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) (Ngoc y Anh, 2013).^[56] Los cuales son un grupo de contaminantes presentes en la atmosfera provenientes de fuentes antropogénicas y naturales.

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles (COV's), los que poseen una mayor proporción en la atmosfera son los llamados BTEX, acrónimo que significa benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

Estos compuestos a temperatura y presiones ambientales se presentan como vapores incoloros con un olor similar a los disolventes de pintura, y se caracteriza por ser miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos no polares, sin embargo, son casi inmisible con el agua.

3.1.1 BTEX COMO CONTAMINATE

Este grupo de sustancias se consideran contaminantes debido a características peculiares, poseen un bajo peso molecular, no son iónicos, alta volatilidad y un gran potencial de adsorción por diferentes vías de exposición (respiratoria, cutánea e ingestión), afectando directamente la salud, ya que están reconocidos como agentes neurotóxicos, poniendo especial atención en el benceno que se encuentra catalogado como un agente que puede producir cáncer y otras enfermedades. (Liu et al., 2013).^[5]

Además, se ha demostrado que son agentes activos en la formación de ozono troposférico, mejor conocido como smog fotoquímico.

El ozono es tanto beneficioso como perjudicial dependiendo de su concentración y en que parte se encuentre, ya que, si se forma en la capa más alta de la atmosfera, llamada estratosfera, cumple la función de filtrar la radiación solar nociva ayudando a la vida en la tierra.

Por otro lado, si se forma en la capa más baja de la atmosfera, llamada troposfera es altamente tóxico, perjudicando la calidad de vida en la tierra. Y esto se debe a que los contaminantes como los COV's alteran la composición de la atmósfera, donde pequeñas cantidades de estos contaminantes en conjunto con la presencia de radiación solar selectiva, con una longitud de onda umbral que provoca la reacción, y sin la cual la reacción no se produce, son suficientes para producir complejas series de reacciones que crean el smog fotoquímico. Es decir, se provoca que estos contaminantes se reduzcan o pierdan un oxígeno dando pie a que este oxígeno atómico pueda unirse a oxígeno molecular y formar ozono el cual es un potente oxidante.

3.1.2 BTEX COMO MATERIA PRIMA

Los agentes BTEX, son parte de muchos de los productos presentes en nuestro día a día y son la materia prima base para la fabricación de muchos otros como el óxido de propileno, plásticos, resinas, fibras sintéticas, ácido benzoico, fenol, sacarina, medicamentos, colorantes, perfumes, Tri-Nitrotolueno (TNT) y detergentes. Por lo que la suspensión de su uso no es factible en nuestra vida actual.



Figura 11. Refinería de petróleo, tanque de nafta.

3.1.3 NANOPARTÍCULAS

Desde hace ya un par de décadas las nanopartículas (NPs) son una línea de investigación que se encuentra a la vanguardia del desarrollo de la nanotecnología, ya que sus propiedades, (las cuales dependen del tamaño) les dan a estos materiales las características de indispensables y superiores en muchos ámbitos de las actividades humanas.^[57] Recientemente, las nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos han atraído mucha atención debido a sus propiedades únicas como, la relación superficie-volumen, la mayor área superficial, efecto antimicrobiano, antifúngico y la fácil metodología de separación. Por ello se han desarrollado diversos métodos físicos, químicos y biológicos para sintetizar NPs con una química superficial adecuada.

3.1.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

El hierro es el metal de transición más presente sobre la tierra y es por ello por lo que constituye el pilar principal de las infraestructuras actuales, si bien, en la naturaleza el hierro reacciona químicamente con el oxígeno presente en el aire, formando óxidos manera natural, estos, en el ámbito de la investigación pareciera que están algo olvidados, en comparación con otros metales pertenecientes al mismo grupo como el oro (Au), platino (Pt), cobalto (Co) y níquel (Ni).^[58]

Las tres formas más comunes de óxidos en la naturaleza son:

- La magnetita (Fe_3O_4)
- La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
- La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Estos óxidos también son muy importantes en el campo de la tecnología científica y, por tanto, son el objeto de este trabajo gracias a que poseen la característica del superparamagnetismo.^[59]

3.1.5 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO Y SU INCORPORACIÓN A MATRICES POROSAS

3.1.5.1 MATERIALES POROSOS

Desde hace algunas décadas se han utilizado materiales porosos para la remoción de contaminantes en agua, aire y suelo, dentro de estos materiales podemos encontrar óxidos de silicio, zeolitas y carbón en sus diferentes presentaciones (nanotubos, grafito, grafeno, filamentos) por su gran capacidad de adsorción y gran área superficial.

Mencionando algunos antecedentes tenemos el caso de Kevin Koshy en 2016, que menciona que las zeolitas se han utilizado para eliminar metales pesados (As, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, W y Zn) y especies iónicas (amonio NH_4^+ , cloruro Cl^- , fluoruro F^- , nitrato NO_3^- , fosfato PO_4^{3-} y sulfato SO_4^{2-}) de lodos industriales, drenaje ácido de minas y aguas residuales domésticas e industriales.^[60] D. C. Grant en 1987, propuso eliminar los

contaminantes radiactivos de la antigua planta de reprocesamiento de combustible nuclear de West Valley (Nueva York), mediante intercambio iónico. Se consideró que las zeolitas naturales, como clinoptilolita, erionita, chabasita y phillipsita, proporcionaban la flexibilidad y capacidad deseadas en condiciones variables. ^[61] Venkata K.K. Upadhyayula 2009, menciona que la adsorción de nanotubos de carbono (CNT) puede contribuir a la eliminación de patógenos bacterianos, materia orgánica natural y toxinas de cianobacterias de los sistemas acuáticos en los puntos de consumo. ^[62] y Shane A. Snyder 2007, investigó la eficacia de varias membranas y carbones activados para la eliminación de disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. ^[63]

3.1.6 MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS

En décadas más recientes se observó que gracias al avance de las síntesis de nanomateriales, estos pueden ser potenciados para optimizar su rendimiento de remoción, sumándole en algunos casos el factor de desinfección, remediación o degradación ya que algunos materiales a escalas nanométricas poseen capacidades antifúngicas, antivíricas, antibacterianas, catalíticas y al incorporarlos a los materiales mesoporosos actúan como puntos de anclaje y catalizadores para los contaminantes.

Algunos ejemplos de esto los podemos encontrar con Tahir Rasheed en 2019, que funcionalizó CNT con $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, los cuales se encuentran entre los candidatos fotocatalíticos heterogéneos más prometedores para la degradación de una serie de compuestos orgánicos, la reducción de metales pesados y las reacciones oxidativas selectivas. ^[64], Saifeldin M. Siddeeg 2020, produjo un novedoso nanocompuesto para la eliminación simultánea de contaminantes del agua, donde el núcleo de óxido de hierro con cáscara de sílice se utilizó para preparar el polímero magnético funcional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{metacrilato de glicidilo (GMA)-S-SH}$. ^[65] y Dafan Chen 2019, el cual fabricó microrods de sílice magnética ($\text{R-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) que se utilizaron para la eliminación de contaminantes coexistentes (petróleo, metales pesados, tintes orgánicos solubles) en agua. El $\text{R-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ podría actuar como un eficaz estabilizador sólido para dispersar los

contaminantes del petróleo en gotas, debido a su alta energía de adsorción en la interfase petróleo-agua. ^[66]

3.2 ANTECEDENTES ESPECIFICOS

3.2.1 MATERIALES POROSOS CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y/O DE ÓXIDOS METÁLICOS POR SÍNTESIS VERDE

A pesar de que los ejemplos anteriores han demostrado una gran evolución en la capacidad para realizar sus funciones, lo cierto es, que, en la mayoría de los casos, las materias primas y los procesos utilizados para su obtención implican la generación de grandes cantidades de contaminantes. Por lo que y atendiendo al llamado de la agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, se ha optado por intentar reproducir los procesos de fabricación de muchos materiales utilizando materias primas amigables con el ambiente o directamente orgánicas provenientes de plantas, raíces, semillas especias etc., como lo muestra Niraimathee en 2016, que utilizó un extracto acuoso de raíz de Mimosa púdica para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro, en donde observó la formación de nanopartículas de óxido de hierro con un diámetro medio de 67 nm, al exponer el extracto acuoso de raíz a una solución de sulfato ferroso. ^[67] S. Kanagasubbulakshmi en 2017, descubrió que un extracto inexplorado de hojas de *Lagenaria siceraria* podía utilizarse en la síntesis ecológica de nanopartículas de óxido de hierro (Fe₃O₄-NPs) obteniendo un tamaño comprendido entre 30 nm y 100 nm, las cuales poseían su propiedades antimicrobianas frente a bacterias Gram negativas (*Escherchia coli*) y Gram positivas (*Staphylococcus aureus*). ^[68] Jagpreet Singh en 2018 resumió los procesos y mecanismos fundamentales de las síntesis "verdes", especialmente para nanopartículas de metales y óxidos metálicos [oro (Au), plata (Ag), óxido de cobre (CuO) y óxido de zinc (ZnO)] utilizando extractos naturales. Explorando el papel de los componentes biológicos (fitoquímicos) esenciales (flavonoides, alcaloides, terpenoides, amidas y aldehídos) como agentes reductores. ^[69] Sunday Adewale Akintelu en 2020, desarrolló una síntesis de CuONPs a partir de fuentes

vegetales aprovechando la relativa abundancia de plantas para la producción de agentes reductores y estabilizadores necesarios para la síntesis, la eficiencia potencial de las biomoléculas vegetales en la mejora del efecto de toxicidad de las CuONPs contra los microbios, la prevención de la contaminación ambiental debido a los productos químicos no tóxicos y la eficacia de la degradación de las CuONPs sintetizadas a partir de fuentes vegetales.^[70] Soheil Dadari en 2022, sintetizaron por primera vez nanopartículas de níquel-bentonita (NBNP) a partir de extracto de *Scrophularia striata*. Las NBNPs se utilizaron como nuevos nanorrellenos para fabricar membranas de nanofiltración de NBNPs/polietersulfona (PES) antiincrustantes y antibacterianas, para rechazar metales pesados.^[71]

3.2.2 APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO METÁLICO INCORPORADAS A UNA MATRIZ POROSA

Actualmente existe una creciente demanda de dispositivos electrónicos, la cual a su vez conlleva una problemática ambiental severa, debido al aumento del consumo de materia prima, a la escasez de los materiales y a los residuos generados, ya sea, en su producción, o en su disposición final al término de su vida útil. Para tratar de mitigar este impacto negativo al ambiente se ha venido gestando el interés de la comunidad científica en la búsqueda de materias primas y procesos sustentables y sostenibles, que puedan complementar o en algún momento reemplazar a los ya existentes.

Algunos ejemplos de estas aplicaciones se muestran a continuación con, María Martínez-Cabañas en 2012 y 2016, que desarrollo nuevos materiales híbridos magnéticos mediante la encapsulación de nanopartículas de óxido de hierro en una matriz de carbón poroso y quitosano respectivamente por un método de síntesis verde para obtener nanopartículas metálicas utilizando extracto de eucalipto como agente reductor. Usando estos materiales para aplicaciones de supercondensadores de alto rendimiento.^[72], Jian Z. et al. en 2015 que sintetizó nanorods de óxido metálico altamente ordenados (MnO_2 , SnO_2 , NiO) dentro de nano membranas de carbono soportadas por sílice mesoporosa como materiales electroactivos para fabricar supercondensadores simétricos.^[73], Chenxi Zhang et al. Que en

2017 preparó celdas solares incorporando nanopartículas (NPs) de Au en películas mesoporosas de TiO_2 y depositando una película de pasivación de MgO. ^[74] y D Nunes et al. En 2019 que recopiló los últimos avances en sensores semiconductores nanoestructurados de óxido metálico, desde sensores de gas a sensores de humedad, pasando por sensores ultravioleta y biosensores. ^[75]

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde finales del siglo XIX la demanda general de energía y materias primas para procesos industriales se ha basado, en los denominados combustibles fósiles (derivados del petróleo), por desgracia este tipo de compuestos son altamente nocivos para el ambiente, debido a que, durante sus procesos de extracción, transportación, refinación y transformación, se generan u obtienen otros compuestos de igual o mayor toxicidad que sus antecesores.

Algunos de estos compuestos son los llamados hidrocarburos aromáticos, BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno). Los cuales, a pesar de representar una fuente de contaminación para el ambiente y la salud de los seres vivos, también son materia prima importante para la industria actual, siendo pilares en sectores como la fabricación de plásticos, pinturas, solventes, productos de limpieza, metalurgia, etc. Lo anterior hace que su uso se vuelva indispensable y habitual, lo cual por muchas circunstancias puede implicar una exposición prolongada de seres vivos con estos compuestos, causando graves afectaciones a su salud.

Afectaciones que según estudios (Yu y Kim, 2010 y Habeebullah, 2015) ^[76] ^[77], pueden ir desde dolores de cabeza, alergias, fatiga, náuseas, confusión mental, mareos, daño en la médula ósea, pérdida de la conciencia y alteraciones en el funcionamiento cognitivo hasta casos críticos como diferentes tipos de cáncer cerebral (semarnat 2013) ^[78], de vías respiratorias y gastrointestinales (Whitworth et al., 2008). ^[79]

Si bien podemos pensar que la exposición y por ende sus efectos nocivos son ajenos a nuestra vida cotidiana y que se reduce, a solo a aquellos que directamente trabajan con estos materiales, estamos muy equivocados, ya que, como se menciona anteriormente, el uso de los BTEX es habitual y generalizado en muchos productos, sometiéndonos a una exposición involuntaria incluso dentro de nuestros hogares.

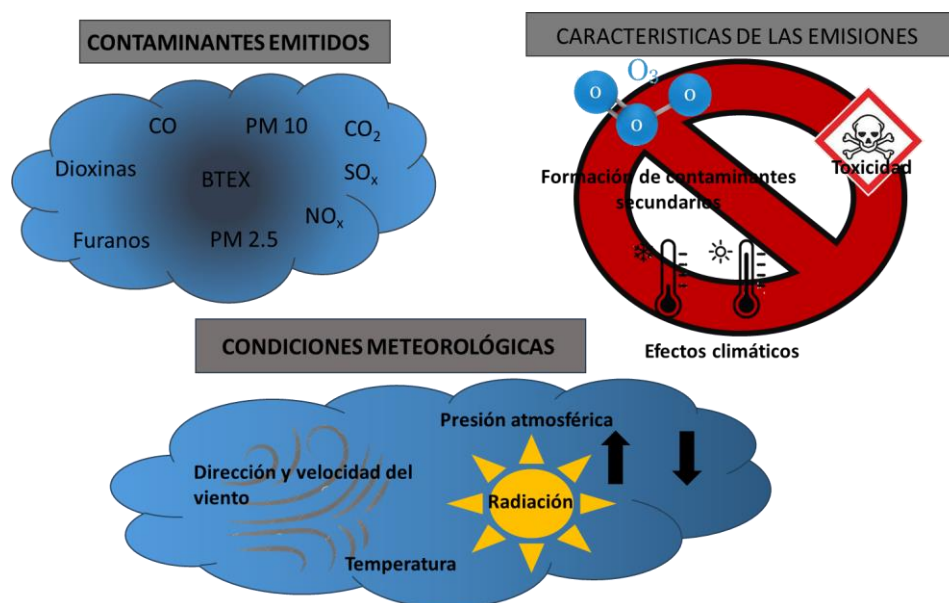


Figura 12. Factores que influyen en una mala calidad del aire. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (2019).

Por lo que, el impacto de las especies BTEX en la salud humana se ha convertido en tema de interés en todo el mundo, ya que, en China según, (Liu et al., 2013), ^[80] al medir concentraciones de BTEX dentro de los hogares en la ciudad de Beijing, encontraron concentraciones riesgosas de benceno. En Turquía (Demirel et al., 2014), ^[81] midieron las concentraciones de BTEX en las escuelas primarias, donde se encontraron que niveles altos los cuales se asociaban con un alto riesgo de cáncer para los niños en edad escolar en el área urbana. En Irán, (Baghani et al.) ^[82] midieron BTEX en salones de belleza. Los resultados obtenidos mostraron que el etilbenceno tuvo las concentraciones más altas en los salones entre los BTEX. Según las mediciones se determinó que xileno era el único que no alcanzaba las concentraciones necesarias para considerarlo como un agente de riesgo cancerígeno, caso opuesto al benceno y el etilbenceno que alcanzaron concentraciones riesgosas (Baghani et al., 2018). ^[7]

Debido a esto, el control y el conocimiento oportuno de las concentraciones de estos compuestos tóxicos, presentes en entornos ambientales o laborales son de vital importancia,

ya que nos proporcionaría la información necesaria para poder tomar acciones preventivas o correctivas efectivas, disminuyendo el impacto negativo de estos, sobre la calidad de vida de los sujetos en exposición, por lo que el desarrollo de tecnología capaz de satisfacer esta necesidad de manera práctica, in-situ, en tiempo real y sobre todo costeable, se vuelve inexorable dentro del marco de la preservación y prevención de la salud humana.

Este trabajo propone desarrollar un dispositivo a través de procesos amigables con el ambiente y que sea capaz de medir las concentraciones de contaminantes en tiempo real, sea portable y de bajo costo.

4.1 JUSTIFICACIÓN

Existen dispositivos capaces de sensar los compuestos BTEX, pero sus costos son elevados debido al método de sensado que emplean, comúnmente, necesitan de aleaciones complejas o costosas, o de reacciones químicas; este trabajo trata de dar una solución más viable a este problema empleando un material mesoporoso dopado con nanopartículas de óxido metálico (MCM-41@óxido de hierro).

Para este material se encontraron dentro de la revisión bibliográfica métodos de síntesis de nanopartículas para diferentes óxidos metálicos (Al^{+3} , Ag^+ , Au^+ , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Na^+), así como estrategias para su incorporación en distintas matrices, desde materiales mesoporosos hasta fibras naturales y sintéticas; estas técnicas representan síntesis reproducibles y eficaces, pero, el problema radica en los agentes sintéticos reductores utilizados y en la cantidad de energía utilizada en algunos de ellos. Dentro de los agentes sintéticos más utilizados son sustancias químicas tales como el borohidruro de sodio (NaBH_4), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y polivinilpirrolidona ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$) n, entre otros.

Este trabajo presenta una propuesta verde de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro y su posterior incorporación en un material mesoporoso de sílica, como aportación para mitigar el impacto negativo al ambiente generado por los procesos de producción de nanomateriales a través de métodos tradicionales.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro e incorporarlas en películas porosas de MCM-41 a través de la química verde, evaluando su comportamiento para su posible aplicación como sensor de hidrocarburos aromáticos BTEX.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desarrollar la ruta de biosíntesis de las nanopartículas (NPs) de óxido de hierro utilizando reductores naturales que ayuden a disminuir el tamaño de las NPs y minimizar la aglomeración.

Sintetizar y comparar las plataformas de películas porosas en relación con el tiempo de obtención, degradación, costo y propiedades mecánicas y eléctricas.

Obtener nanocompositos de la matriz porosa con la incorporación de las NPs metálicas y caracterizarlos morfológica, óptica y eléctricamente.

Depositar el nanocompositos sobre sustratos de silicio.

Evaluar las potenciales aplicaciones de los nanocompositos en base al rango, la sensibilidad y la resolución, así como la selectividad a la aplicación.

MATERIAL Y MÉTODOS

6 MATERIAL Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES, EQUIPO Y REACTIVOS

Los materiales, caracterizaciones y reactivos utilizados en este apartado fueron proporcionados por el laboratorio de procesos del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores campus Valsequillo, Instituto de Física (IFUAP), Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad de las Américas Puebla (UDLAP), Universidad Autónoma Metropolitana (UAM).

En los siguientes apartados se presentarán tablas de lo utilizado para la síntesis de los materiales, el depósito de las películas, así como algunas propiedades del material MCM-41 y MCM-41@IONP.

6.1.1 MCM-41

Este material poroso fue suministrado por el Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez perteneciente al Instituto de Ciencias de la BUAP (ICUAP). Y cuyas características principales se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades del material poroso MCM-41

MCM- 41	
PROPIEDAD	VALOR
COLOR	Blanco
PESO MOLECULAR	60.09 g/gmol
ÁREA SUPERFICIAL TEÓRICA APROX.	1000 cm ² / g
TAMAÑO DE PORO	2.1 – 2-7 nm
TAMAÑO DE CELDA UNITARIA	4.5 – 4.8 nm

6.1.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP)

Tabla 6. Reactivos y materiales para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (IONP)

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO			
REACTIVOS Y MATERIALES	VOLUMEN (mL)	MARCA	PUREZA (%)
MATRAZ ERLLEN MEYER	50	Pyrex	N/A
AGITADORES MAGNÉTICOS	N/A	N/A	N/A
PAPEL ALUMINIO	N/A	N/A	N/A
PARRILLA	N/A	Heedding	N/A
PUNTA ULTRASÓNICA	N/A	Emerson	N/A
TINA ULTRASÓNICA	N/A	Emerson	N/A
TAPONES DE NEOPRENO	N/A	N/A	N/A
GLOBOS	N/A	N/A	N/A
GAS NITRÓGENO	N/A	INFRA	99
MATRAZ AFORADO	100	Pyrex	N/A
PIPETAS	3	S/M	N/A
PAPEL FILTRO	N/A	N/A	N/A
EMBUDO DE PLÁSTICO	N/A	N/A	N/A
BALANZA ANALÍTICA	N/A	Velab	N/A
SOLUCIÓN DE SULFATO DE HIERRO [0.01] [0.005]M	2	Sigma Aldrich	99
SOLUCIÓN DE CLORURO DE HIERRO [0.01] [0.005]M	2	Sigma Aldrich	99
TÉ VERDE (CAMELLIA SINESIS)	5	N/A	99
COLA DE CABALLO (EQUISETUM)	5	N/A	99

ARVENSE)			
CLAVO (SYZYGIUM AROMATICUM)	5	N/A	99
AZUMIATE (BACCHARIS SALICIFOLIA)	5	N/A	99
HIERBA DE POLLO (COMMELINA DIFFUSA)	5	N/A	99
CAFÉ (COFFEA ARABICA L.)	5	N/A	99
RAÍZ DE SAPONARIA (SAPONARIA OFFICINALIS)	5	N/A	99
CHICALOTE (ARGEMONE MUNITA)	5	N/A	99
AGUA DESIONIZADA	50	N/A	99
ETANOL	50	Sigma Aldrich	99

6.1.3 MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO

Tabla 7. Reactivos y materiales para la síntesis de MCM-41@IONP

MCM-41@IONP			
REACTIVOS Y MATERIALES	VOLUMEN (ml)	MARCA	PUREZA (%)
MATRAZ	50	Pyrex	N/A
BALANZA	N/A	Velab	N/A
PARRILLA	N/A	Heeddings	N/A
TAPONES DE NEOPRENO	N/A	N/A	N/A
GLOBOS	N/A	N/A	N/A
GAS NITRÓGENO	N/A	INFRA	99

PAPEL FILTRO	N/A	N/A	N/A
AGITADORES MAGNÉTICOS	N/A	N/A	N/A
SOLUCIÓN DE SULFATO DE HIERRO [0.01] [0.005]M	2	Sigma Aldrich	99
SOLUCIÓN DE CLORURO DE HIERRO [0.01] [0.005]M	2	Sigma Aldrich	99
TÉ VERDE (CAMELLIA SINESIS)	5	N/A	99
COLA DE CABALLO (EQUISETUM ARVENSE)	5	N/A	99
CLAVO (SYZYGIIUM AROMATICUM)	5	N/A	99
AZUMIATE (BACCHARIS SALICIFOLIA)	5	N/A	99
HIERBA DE POLLO (COMMELINA DIFFUSA)	5	N/A	99
CAFÉ (COFFEA ARABICA L.)	5	N/A	99
RAIZ DE SAPONARIA (SAPONARIA OFFICINALIS)	5	N/A	99
CHICALOTE (ARGEMONE MUNITA)	5	N/A	99
AGUA DESIONIZADA	50	N/A	99
ETANOL	50	Sigma Aldrich	99
MCM-41	5 mg	Sigma Aldrich	100

6.1.4 PELÍCULA MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO

Tabla 8. Reactivos y materiales para depositar películas delgadas de MCM-41@IONP

PELÍCULAS DE MCM-41@IONP				
REACTIVOS	Y	VOLUMEN	MARCA	PUREZA
MATERIALES		(mL)		(%)
OBLEA SILICIO TIPO N		Orientación (100)	N/A	1-5Ω
SPIN COATING		N/A	N/A	N/A
PUNTA ULTRASÓNICA		N/A	EMERSON	N/A
PARILLA		N/A	HEEDDING	N/A
GAS NITRÓGENO		N/A	INFRA	99
PIPETA PASTEUR		3	N/A	N/A
MCM-41@ÓXIDO DE HIERRO		3mg	N/A	N/A
ACETONA		100	Sigma Aldrich	99
ISOPROPANOL		100	Sigma Aldrich	99
ETANOL		5	Sigma Aldrich	99
MATRAZ ERLLEN MEYER		50	Pyrex	N/A
TAPONES DE NEOPRENO		N/A	N/A	N/A
GLOBOS		N/A	N/A	N/A
AGITADORES MAGNÉTICOS		N/A	N/A	N/A
AZUMIATE (BACCHARIS SALICIFOLIA)		N/A	N/A	N/A
MUFLA		N/A	THERMOLYNE	N/A
ÁCIDO FLUORHIDRICO		5	Sigma Aldrich	4

6.2 QUÍMICA VERDE

En este apartado se pensó en la química verde (uso de productos naturales como alternativa a agentes químicos sintéticos comunes) ^[83], con el fin de coadyuvar al cuidado del medio ambiente, debido a que, actualmente la mayor parte de los procesos ya sean industriales o de investigación, utilizan químicos sintéticos contaminantes y que, a su vez a través de las reacciones químicas presentes, generan residuos iguales e incluso más contaminantes.

Dada la problemática ecológica mundial actual, la química verde se ha vuelto común e incluso necesaria en la producción industrial actual.

En 1998 Paul Anastas y John Warner establecieron 12 principios (Tabla 9) que promueven una filosofía, que establece altos estándares en la investigación y producción de sustancias y procesos químicos, maximizando sus beneficios y minimizando los efectos secundarios que pueden ser dañinos al ser humano y al medio ambiente. ^[84]

Tabla 9. Principios de la química verde

12 PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

La prevención de formación de residuos en lugar de remediación
Economía atómica
La reducción de productos químicos tóxicos/peligrosos
La generación de productos eficaces, pero no tóxicos.
La reducción del uso de solventes volátiles y tóxicos, y de sustancias auxiliares.
La disminución en el consumo energético.
La utilización de materias primas renovables.
La reducción del número de etapas de los procesos de síntesis y en concreto de las reacciones de derivación.
La potenciación de la catálisis lo más selectiva

posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

La generación de productos biodegradables

El desarrollo de metodologías analíticas para la
prevención de la contaminación.

La minimización del riesgo de accidentes químicos.

En consecuencia, a estos principios se propuso sustituir los agentes químicos antropogénicos que cumplen el papel de agente reductor, anti aglomerante y el químico o proceso que sirve de catalizador para realizar la incorporación a una matriz porosa, por el uso de plantas y sus extractos, obtenidos a través de dos diferentes solventes (agua y etanol) como sustitutos capaces de otorgar resultados similares a los expuestos por los tratamientos convencionales que incluyen por ejemplo al borohidruro de sodio, soluciones concentradas de amoníaco, de amonio, de hidróxido de sodio, de hidróxido de potasio, en general muchas soluciones ácidas y básicas, además de tratamientos hidrotermales que requieren altas temperaturas y presiones, y algunas combinaciones entre todos estos.

La selección de las plantas (Tabla 10) se basó en su disponibilidad geográfica, accesibilidad, bajo costo y sobre todo la adaptabilidad de un proceso de extracción y síntesis fácil, sencillo y capaz de ser reproducible por cualquiera en cualquier parte del mundo.

Dentro de la metodología propuesta se contemplaron distintas pruebas con cada uno de los extractos naturales, las cuales fueron cambiar el tipo de planta, cambiar atmosfera (aire-nitrógeno), concentración de la solución precursora de hierro, cambiar de solvente del extracto, relaciones solución de hierro- agente reductor, tiempos de agregación y alternancias entre todas ellas.

Tabla 10. Plantas seleccionadas para síntesis de IONP

PLANTAS
Cola de caballo (<i>Equisetum arvense</i>)
Clavo (<i>Syzygium aromaticum</i>)
Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)
Eucalipto (<i>Eucalyptus camaldulensis</i>)
Té verde (<i>Camellia Sinensis</i>)
Azumiate (<i>Baccharis salicifolia</i>)
Chicalote (<i>Argemone Munita</i>)
Hierba de pollo (<i>Commelina communis</i>)
Café (<i>Coffea arabica</i>)
Saponaria (<i>Saponaria officinalis</i>)

6.3 EXTRACTOS

A continuación, se muestra en la tabla 11, los Fitoquímicos con mayor concentración, presentes en cada una de las plantas, (Tabla 10), utilizadas para la síntesis verde de nanopartículas de óxido de hierro, así como una breve descripción del procedimiento para extraerlos.

Un buen disolvente se caracteriza por su óptima capacidad de extracción y su potencial para mantener la estabilidad de la estructura química de los compuestos. ^[85] En el caso específico de las plantas, que, son conocidas por ser fuentes naturales de antioxidantes (polifenoles, flavonoides ^[86] ^[87], vitaminas, esteroides ^[88]) y de metabolitos secundarios (alcaloides ^[89] ^[90], aceites esenciales, flavonoides ^[91], terpenos ^[92] ^[93] ^[94], taninos, glucósidos ^[95] y saponinas ^[96]), los cuales son sintetizados por las plantas como mecanismo de defensa contra sus consumidores. Dichos compuestos pueden extraerse mediante disolventes polares como el agua, disolventes orgánicos o mezclas binarias. ^[97]

Tabla 11. Fitoquímicos con mayor concentración presentes en cada una de las planta utilizadas para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.

FITOQUÍMICOS CON MAYOR PRESENCIA EN CADA TIPO DE PLANTA												
Compuesto	Tipo de compuesto		Equisetum arvense	Syzygium aromaticum	Eucalyptus	Camellia Sinensis	Baccharis salicifolia	Argemone Munita	Commelina communis	Coffea arabica	Saponaria officinalis	
βsitosterol Lactona de ácido oleandólico Ácido flavoélagico Ácido α-hidroxioleanólico	Esterol			X				X				
	Terpeno		X			X						
	Flavonoide		X									
	Terpeno		X							X		
Ácido β-hidroxioleanenoico α-D-glucopirranósido Paramomicina	Terpeno		X									
	Sacárido	X	X						X			
	antibiótico	X										
	Éter	X										
Tetraoxatetradecanol Propanesulfonato 2(1H)Fenantrenona Cineol	Surfactante catiónico	X										
	Hidrocarburo aromático	X										
	Terpeno				X							
	Terpeno		X		X							
limoneno Citronelal Eudesmol Pineno	Terpeno		X		X		X					
	Aldehido				X							
	Terpeno				X							
	Terpeno				X		X					
Terpinen-4-ol Galato de epigallocatequina Glucósidos de flavanol	Terpeno				X							
	Catequina					X						
	Flavonoide					X						
	Alcaloide					X				X		
Cafeína α-thujeno Mirceno α-felandreno	Terpeno						X					
	Terpeno						X		X			
	Terpeno						X					
	Terpeno			X			X					
β-ocimeno δ-cadineno Elemol Sanguinarina	Terpeno		X				X					
	Terpeno						X					
	Alcaloide							X				
	Alcaloide							X				
Tetrahidrocapsitin Cheilanthifolina Quelcitrina Protopina	Alcaloide							X				
	Alcaloide							X				
	Alcaloide							X				
	Alcaloide							X				
Quercetina-3-o-glucurónido Deoxinojirimicina Isoquercitrina Glucoluteolina	Flavonoide					X			X			
	Alcaloide								X			
	Flavonoide								X			
	Glucósido								X			
Ácido kaurenico Miltirona Orientina Ácido cloragénico	Terpeno								X			
	Terpeno								X			
	Flavonoide								X			
	Ácido hidroxicinámico									X		
Ácido siríngico Glucósidos triterpénicos Saporubina Saponarozida	Ácido hidroxicinámico									X		
	Terpeno					X					X	
	Saponinas										X	
	Saponinas										X	
Naftaleno	Hidrocarburo aromático				X							
						X						

6.3.1 ¿POR QUÉ UTILIZAR AGUA Y ETANOL PARA HACER EXTRACTOS DE PLANTAS?

El agua es considerada el solvente universal ya que no es un compuesto peligroso y su costo es bajo, en su faceta de solvente, se ha demostrado que es muy eficaz en la extracción de moléculas polares solubles (glucósidos, flavonoides, alcaloides y taninos), además de que gracias a su baja viscosidad puede llegar a acelerar el proceso de transferencia de masa, lo cual aumentaría la eficiencia del proceso de extracción al ayudar a la difusión de componentes menos solubles en agua a través de los tejidos vegetales. ^[98]

Por otro lado, en el caso de compuestos menos polares y poco solubles en agua (antocianinas, flavononas, flavonoles, isoflavonas y las flavonas metiladas, se podría lograr una mayor eficiencia utilizando disolventes orgánicos (etanol, metanol, isopropanol, acetona) o mezclas entre ellos. ^{[99] [100]} Esto se puede explicar por la interacción que existe entre dipolo-dipolo e interacciones de puentes de hidrógeno entre los fitoquímicos y el etanol. ^[101]

Según la bibliografía los enlaces que se hacen entre los fitoquímicos y los solventes para poder hacer el extracto se dan a partir de los grupos funcionales hidroxilo O-H, carbonilo C=O y ácidos carboxílicos C=O, esta conclusión se deriva, según Cao, J., et al. (2020), después de observar en el espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) que las muestras de 4 fitoquímicos bien identificados mostraban picos característicos de los grupos funcionales en la región $3390\text{--}3551\text{ cm}^{-1}$, los cuales en presencia de solventes se desplazaban por medio de un ensanchamiento hacia un número de onda más bajo o incluso desaparecían, lo cual implica que la interacción entre ambos compuestos se debe a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales pertenecientes a fitoquímicos y solventes. ^{[102] [103][104]}

6.3.2 EXTRACTO CON AGUA

En este primer experimento se utilizó agua como disolvente, debido a que es considerado el disolvente universal, mote que se le da gracias a la capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias, lo cual ayuda a que se disuelvan cuando interaccionan con las moléculas polares del agua.

En cada vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 100 mL de agua desionizada, 3 g secos y en trozos, de cada una de las plantas respectivamente, esta mezcla heterogénea se colocó sobre una parrilla a 100 °C hasta alcanzar el punto de ebullición, una vez alcanzado se dejó hervir de 3 a 4 minutos, se apagó la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Una vez que la mezcla se enfrió, se procedió a pasar la solución a filtración mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico, este proceso se realizó dos veces, para tratar de eliminar la mayor cantidad de materia orgánica remanente. Una vez filtrado, se etiquetó y se almacenó en un frasco ámbar a 4 °C, para su posterior uso.

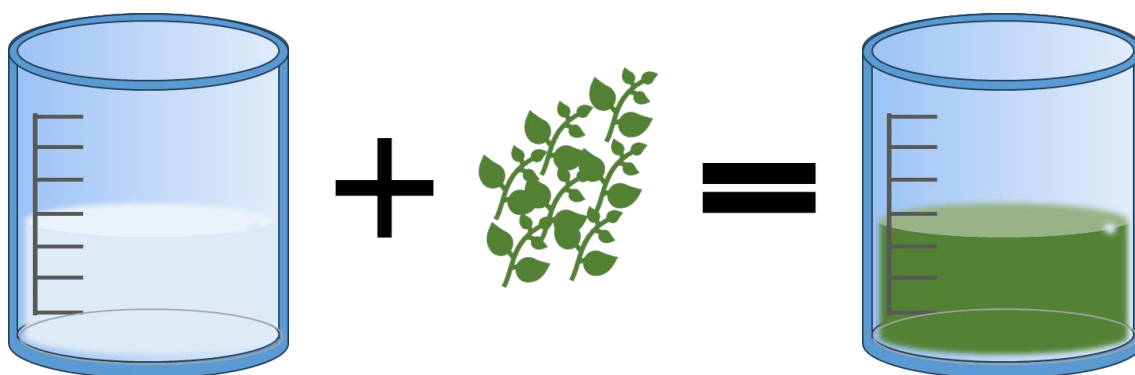


Figura 13. Extractos de plantas con agua

6.3.3 EXTRACTO CON ETANOL

En este experimento se utilizó etanol como disolvente, debido a que, igual que el agua es un compuesto polar con un grupo funcional hidroxilo, el cual puede formar puentes de hidrógeno, con otras sustancias orgánicas.

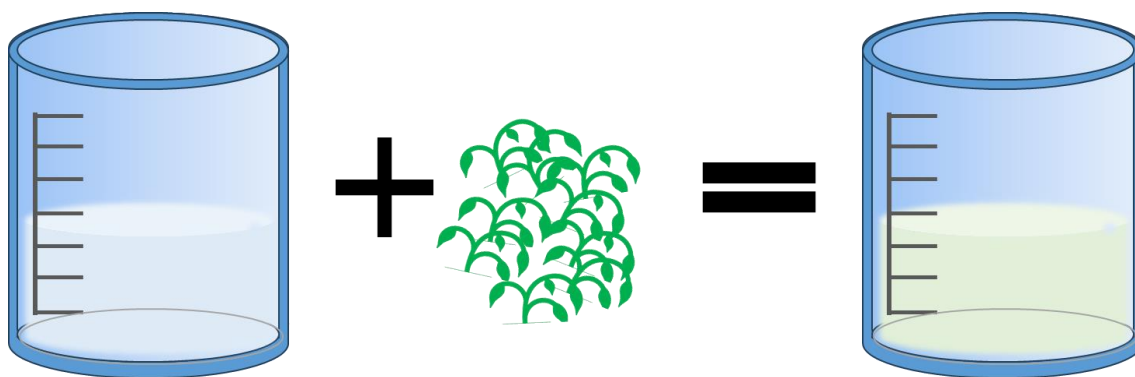


Figura 14. Extracto de plantas con etanol.

En cada vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 100 mL de etanol, 3 g secos y en trozos de cada una de las plantas respectivamente esta mezcla heterogénea se colocó sobre una parrilla a 80 °C hasta alcanzar el punto de ebullición, una vez alcanzado se dejó hervir de 3 a 4 minutos, se apagó la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Una vez que la mezcla se enfrió, se procedió a pasar la solución a filtración mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico, este proceso se realizó dos veces, para tratar de eliminar la mayor cantidad de materia orgánica remanente. Una vez filtrado, se etiquetó y se almacenó en un frasco ámbar a 4 °C, para su posterior uso.

6.4 SÍNTESIS VERDE MCM-41@IONP

En este apartado se trabajó, con la intención de encontrar la mejor metodología de incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro en el MCM-41, por lo que con base en la experiencia previa en el trabajo con estos materiales se propusieron los siguientes procesos, los cuales se llevarían a cabo una vez seleccionando el mejor resultado de obtención de las nanopartículas.

6.4.1 IN- SITU. AGUA-AIRE

En esta primera prueba de incorporación, se utilizará agua como disolvente, con la finalidad de obtener una ruta de síntesis-de incorporación sencilla, barata y a condiciones ambientales.

Con lo anterior, se pesarán 0.06g de MCM-41 en un matraz Erlen-Meyer, el cual se dejará en desgasificación por 12 horas en una mufla a 150 °C, para extraerle la humedad. Una vez transcurrido el tiempo, se le colocará un agitador magnético y se dejará enfriar a temperatura ambiente; posteriormente se pondrá en agitación a una temperatura de 105 °C y se comenzará a adicionar el agente reductor (extracto en agua de la planta seleccionada). Una vez adicionado por completo, se dejará unos segundos en agitación para homogenizar la muestra, para proseguir con la adición del precursor de hierro, (en este caso se experimentará con dos diferentes FeSO_4 y FeCl_3 y ambos a concentraciones diferentes [0.01, 0.005] M) en una relación de 5:2 respectivamente.

Nota. La solución precursora de hierro se agregará por goteo de aproximadamente una gota por segundo.

Una vez concluida la adición del precursor, nuestra muestra se dejará en agitación magnética por una hora, manteniendo las condiciones, pasado ese tiempo, se apagará la parrilla y se dejará enfriar la muestra a temperatura ambiente. Una vez fría, la muestra se pasará a filtración, mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico, una vez completado el proceso de filtración, se tomará con cuidado el papel filtro y se somete a un secado a 30°C en parrilla, por lo que podremos observar que entre más se va secando, se comenzarán a formar hojuelas del material, el cual se retirará y recuperará en un contenedor con mucho cuidado, se etiquetará y se almacenará, para su posterior caracterización.

6.4.2 IN- SITU. AGUA-NITRÓGENO

En esta segunda prueba de incorporación se utilizará agua como disolvente, sin contacto con el aire ambiental, y sustituyéndolo por un gas no reactivo (nitrógeno) con la finalidad de obtener una ruta de síntesis-con variación de condiciones ambientales.

Con lo anterior, se pesarán 0.06 g de MCM-41 en un matraz Erlen-Meyer el cual se dejará en desgasificación por 12 horas en una mufla a 150 °C, para extraerle la humedad. Una vez transcurrido el tiempo, se le colocará un agitador magnético, tapón de neopreno para evitar que absorba la humedad del ambiente y se dejará enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se extraerá el aire que pudiera haber quedado atrapado y se le inyectará la atmosfera de nitrógeno, se colocará en agitación a una temperatura de 105 °C y se comenzará a adicionar el agente reductor (extracto en agua de la planta seleccionada), una vez adicionado por completo, se dejará unos segundos en agitación para homogenizar la muestra, para proseguir con la adición del precursor de hierro, (en este caso se experimentó con dos diferentes FeSO_4 y FeCl_3 y ambos a concentraciones diferentes [0.01, 0.005] M) en una relación de 5:2 respectivamente.

Nota. La solución precursora de hierro se agregará por goteo de aproximadamente una gota por segundo.

Una vez concluida la adición del precursor, la muestra se dejará en agitación magnética por una hora, manteniendo las condiciones, pasado ese tiempo, se apagará la parrilla y se dejará enfriar la muestra a temperatura ambiente. Una vez fría, la muestra se pasará a filtración, mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico. Una vez completado el proceso de filtración, se tomará con cuidado el papel filtro y se someterá a un secado a 30 °C en parrilla, por lo que podremos observar que entre más se va secando, se comenzarán a formar hojuelas del material, el cual se retirará y recuperará en un contenedor con mucho cuidado, se etiquetará y se almacenará, para su posterior caracterización.

6.4.3 IN- SITU. ETANOL-NITRÓGENO

En esta tercera prueba de incorporación se utilizará etanol como disolvente, sin contacto con el aire, y sustituyéndolo por un gas no reactivo (nitrógeno) con la finalidad de obtener una ruta de síntesis-incorporación sencilla y reproducible.

Por lo que se pesarán 0.06 g de MCM-41 en un matraz Erlen-Meyer el cual se dejará en desgasificación por 12 horas en una mufla a 150 °C, para extraerle la humedad. Una vez transcurrido el tiempo, se le colocará un agitador magnético, tapón de neopreno para evitar que absorba la humedad del ambiente y se dejará enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se extraerá el aire que pudiera haber quedado y se le inyectará atmósfera de nitrógeno, se colocará en agitación a una temperatura de 80 °C y se comenzará a adicionar el agente reductor (extracto en etanol de la planta seleccionada), una vez adicionado por completo, se dejará unos segundos en agitación para homogenizar la muestra, para proseguir con la adición del precursor de hierro, (en este caso se experimentó con dos diferentes FeSO_4 y FeCl_3 y ambos a concentraciones diferentes [0.01, 0.005] M) en una relación de 5:2 respectivamente.

Nota. La solución precursora de hierro se agregará por goteo de aproximadamente una gota por segundo.

Una vez concluida la adición del precursor, nuestra muestra se dejará en agitación magnética por una hora, manteniendo las condiciones, pasado ese tiempo, se apagará la parrilla y se dejará enfriar la muestra a temperatura ambiente. Una vez fría, la muestra se pasará a filtración, mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico, una vez completado el proceso de filtración, se tomará con cuidado el papel filtro y se someterá a un secado a 30 °C en parrilla, por lo que podremos observar que entre más se va secando, se comenzarán a formar hojuelas del material, el cual se retirará y recuperará en un contenedor con mucho cuidado, para etiquetarse y almacenarse, para su posterior caracterización.



Figura 16. Matraz MCM-41, atmósfera de nitrógeno.

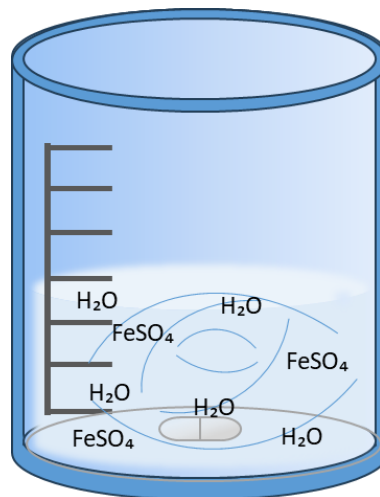


Figura 15. Soluciones precursoras de hierro en diferentes concentraciones

6.4.4 POST-SÍNTESIS. ETANOL-AIRE

En esta prueba de incorporación se utilizará etanol como disolvente, en contacto con el aire, con la finalidad de obtener una ruta de síntesis-incorporación sencilla, barata y a condiciones ambientales.

Con lo anterior, se pesarán 0.06 g de MCM-41 en un matraz Erlen-Meyer, el cual se dejará en desgasificación por 12 horas en una mufla a 150 °C, para extraerle la humedad. Una vez transcurrido el tiempo, se le colocará un agitador magnético y se dejará enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se colocará en agitación a una temperatura de 80 °C y se comenzará a adicionar el agente reductor (extracto en etanol de la planta seleccionada), una vez adicionado por completo, se dejará unos segundos en agitación para homogenizar la muestra, para proseguir con la adición del precursor de hierro, (en este caso se experimentó con dos diferentes FeSO_4 y FeCl_3 y ambos a concentraciones diferentes [0.01, 0.005] M) en una relación de 5:2 respectivamente.

Nota. La solución precursora de hierro se agregará por goteo de aproximadamente una gota por segundo.

Una vez concluida la adición del precursor, nuestra muestra se dejará en agitación magnética por una hora, manteniendo las condiciones, pasado ese tiempo, se apagará la parrilla y se dejará enfriar la muestra a temperatura ambiente. Una vez fría, la muestra se pasará a filtración, mediante un papel filtro ultrafino colocado sobre un embudo de plástico, una vez completado el proceso de filtración, se tomará con cuidado el papel filtro y se someterá a un secado a 30 °C en parrilla, por lo que podremos observar que entre más se va secando, se comenzarán a formar hojuelas del material, el cual se retirará y recuperará en un contenedor con mucho cuidado, para su etiquetado y almacenamiento, para su posterior caracterización.

6.5 PELÍCULAS DE MCM-41@IONP EN SU APLICACIÓN EN UN DISPOSITIVO MIS

Las películas se realizarán a partir de una solución homogénea de la muestra de MCM-41@IONP en polvo (una vez seleccionada la mejor ruta de síntesis e incorporación), sobre un sustrato de silicio tipo N con una orientación (100), que posee una resistencia de 1-5 Ω .

6.5.1 LIMPIEZA DE LA OBLEA

Antes de depositar la película sobre el sustrato, éste debe estar previamente limpio de toda impureza, ya que de no ser así y por la naturaleza de la aplicación que se le quiere dar (sistemas electrónicos) puede ser un factor decisivo para el correcto funcionamiento del dispositivo.

Por esto la limpieza se llevó a cabo mediante dos procesos estándar, RCA1 y RCA2, cuya metodología se describe a continuación.

- **RCA1**

Es un procedimiento estándar de limpieza cuyo objetivo es remover contaminantes existentes en el silicio antes de un proceso de fabricación y consiste en mezclar 5 partes de agua desionizada 1 parte de hidróxido de amonio y una parte de peróxido de hidrógeno

Al agua se le agrega el hidróxido de amonio muy lentamente y se pone a calentar a unos 80 grados aproximadamente, una vez alcanzada la temperatura, la solución se retira del calentamiento y se le agrega la parte correspondiente de peróxido de hidrógeno y se pone en agitación de 1 a 2 minutos, una vez transcurrido este tiempo la oblea de silicio se sumerge y se deja ahí por 15 min., para finalmente depositar la oblea en un contenedor con agua desionizada para su enjuague.

- **RCA2**

Este procedimiento consiste en mezclar 6 partes de agua desionizada con una parte de ácido clorhídrico y 1 parte de peróxido de hidrogeno.

Al agua se le adiciona la parte correspondiente de ácido clorhídrico y se pone en calentamiento hasta alcanzar los 80° aproximadamente, una vez alcanzada la temperatura la solución es retirada del calentamiento y se le adiciona el peróxido, poniendo en agitación la nueva solución por unos minutos, para posteriormente sumergir la oblea en la solución y dejar que actúe sobre ella por 10 min., para finalizar con un enjuague con agua desionizada.

Teniendo la limpieza se procede a realizar el depósito, el cual se llevó a cabo por la técnica de spin-coating, la cual se describe enseguida.

6.5.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN

Se pesarán 3 mg de MCM-41@IONP sintetizado con la metodología seleccionada, a los cuales se adicionarán 5 ml de Etanol, se le colocará un agitador magnético y se someterá a agitación por 24 horas, una vez transcurrido el tiempo, la solución se somete a la punta ultrasónica por 2 horas más.

Nota. Concluido el ciclo en la punta ultrasónica se debe depositar de inmediato para evitar que el MCM-41@IONP se sedimente.

6.5.3 DEPÓSITO

Una vez disuelta completamente la muestra, se procede a hacer el depósito, por medio de spin-coating (figura 17) Modelo WS650, programado con paso de 1ms., tiempo de revoluciones de 30 segundo a 2200 revoluciones.

La oblea se coloca en el orificio de succión, se prende un compresor que genera un vacío y que es lo que evitará que se mueva nuestro sustrato al girar, una vez bien firme, se comienza a gotear la solución sobre el sustrato hasta que se sature evitando su que se derrame por las orillas, una vez saturado se activa el equipo y se espera hasta que pare, contando como una capa.



Figura 17. Spin-Coating

6.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se describirán las técnicas de caracterización utilizadas para MCM-41 y MCM-41@IONP.

6.6.1 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS)

Este análisis se realizó gracias al apoyo del Laboratorio de Mediciones por Técnicas de Rayos X CIDS de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y de la UAM empleando un difractómetro a 45mV Bruker de Rayos X D8 Discover bajo las siguientes características:

- En polvo
- 40kV
- Radiaciones $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)
- Paso 0.01
- En un rango de bajos ángulos de 2Θ : 1-5

La técnica se basa en que los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos y al ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico, genera un haz de rayos X emergentes, esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino, por lo que los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones específicas y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. ^[105]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Bragg

Ecuación 1. Ley de

La ecuación 1 muestra la ecuación fundamental de la cristalografía conocida como ley de Bragg, donde n es un número entero positivo que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación de los rayos X incidentes, d es la separación entre planos cristalográficos y θ es el ángulo entre la dirección de la radiación incidente y la normal a de los planos. ^[106]

6.6.2 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La adsorción es un proceso fisicoquímico, que por lo general implica la transferencia de masa de una sustancia en un flujo (adsorbato) a la superficie de una sustancia sólida (adsorbente). ^[107] Esto se produce ya que el adsorbato y la superficie sólida (adsorbente) no están en equilibrio, dicho equilibrio de adsorción suele representarse por medio de la correlación entre la cantidad de flujo adsorbido y la presión a una temperatura específica, esta correlación es mejor conocida como isoterma, para gases o vapores en un sistema adsorbato-adsorbente determinado. Estas isotermas corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. ^[108]

En general, este proceso de adsorción ocurre en fases y utilizando la teoría correspondiente en cada una de ellas, se puede extraer información sobre la superficie específica, el volumen, tamaño y distribución de poro en el material.

Fases:

- I. Adsorción en sitios aislados
- II. Adsorción en monocapa (área superficial)
- III. Formación de multi capas
- IV. Condensación capilar (tamaño, volumen y distribución de poro)

La técnica más usual para determinar esta información en sólidos es la fisisorción de gases y se basa en la adsorción de nitrógeno molecular (N_2) a 77 K. Donde, en primera instancia i), el nitrógeno se adsorbe en los microporos, donde la energía de adsorción es muy grande. Posteriormente, el N_2 continúa adsorbiéndose, hasta formar lo que conocemos como una monocapa ii), la cual permite calcular el área superficial del sólido. Este proceso persiste

hasta comenzar a acumularse capa sobre capa proceso que es conocido como de multicapas iii), que culminan en la condensación capilar iv), (fase final de la adsorción de nitrógeno). En esta punto del proceso, se emplea la ecuación de Kelvin, la cual nos ayuda a determinar la distribución del tamaño de los poros en los sólidos mesoporosos. [109]

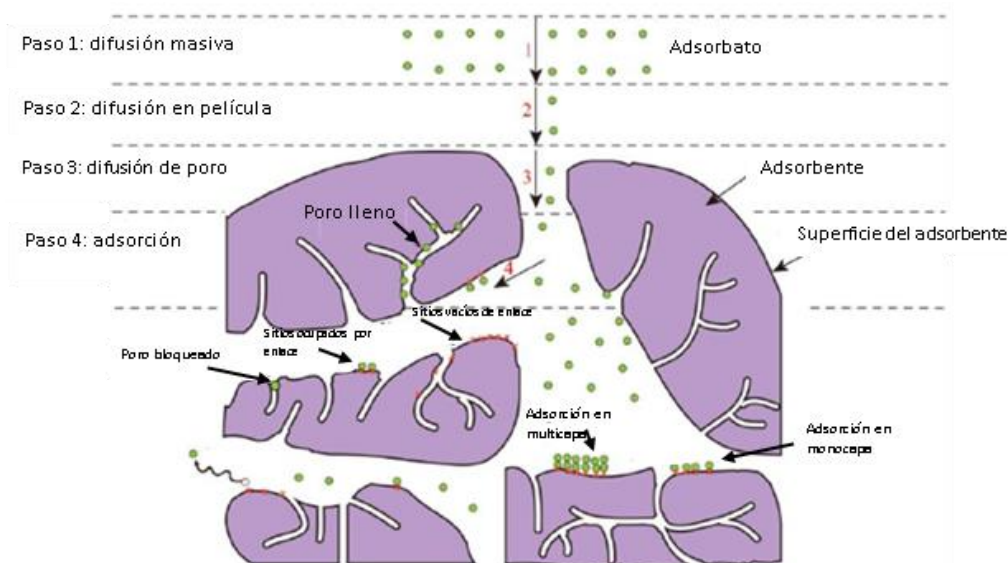


Figura 18. Proceso de adsorción típico sobre un adsorbente poroso.

En la figura 19 se puede observar la clasificación de las isotermas de adsorción de materiales porosos según la IUPAC, mediante la cual, se puede derivar qué tipo de material poroso tenemos e incluso una aproximación del rango de tamaño de poros que podríamos encontrar.

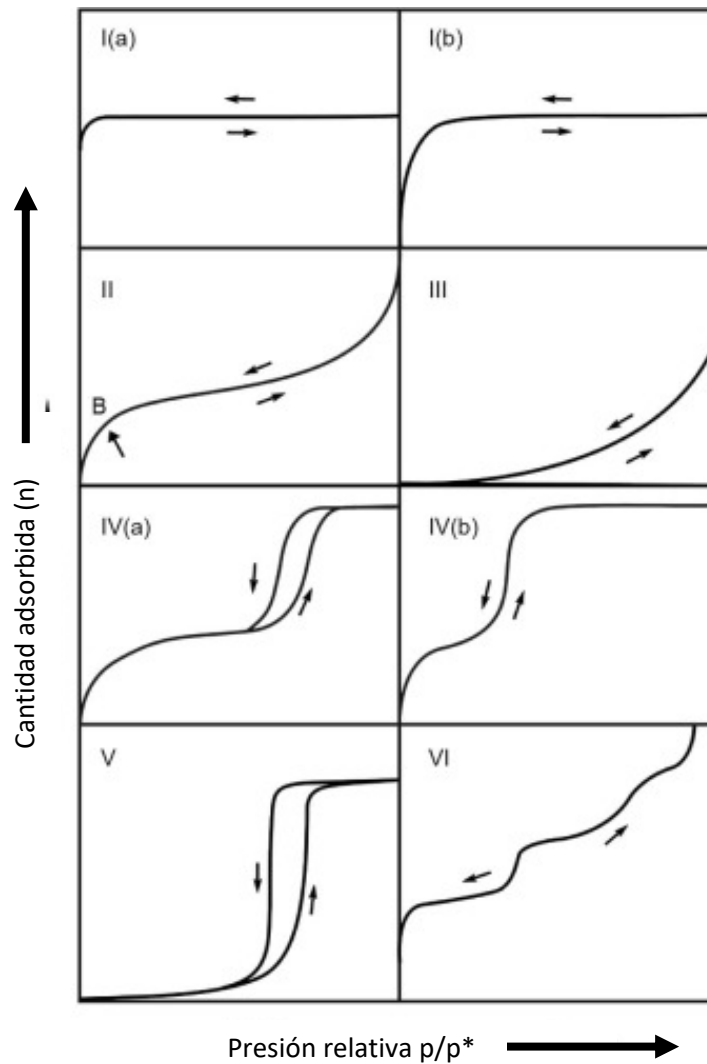


Figura 19. Tipos de isothermas para materiales porosos según la IUPAC.

Para la isoterma de tipo I se muestra una concavidad con respecto al eje horizontal donde la cantidad de adsorción se aproxima a un valor constante conforme la presión relativa va aumentando. La limitación de la adsorción está influida predominantemente por el volumen accesible en comparación con la superficie interna, caracterizando esta isoterma a materiales microporosos.

Para isothermas Tipo II, típicas de sólidos no porosos o macroporosos, corresponde a la adsorción en monocapa y multicapa sin impedimentos. En la Figura 19, el eje horizontal designa la presión relativa en la cual se ha completado el recubrimiento monocapa, indicando así el principio de adsorción multicapa.

La isoterma Tipo III muestra convexidad a lo largo del eje horizontal y se observa en materiales macroporosos o no porosos. Esto ocurre cuando existe una afinidad mínima entre el adsorbato y el adsorbente y las interacciones adsorbato-adsorbente son menores.

La isoterma de tipo IV muestra un bucle de histéresis, asociado a la condensación capilar característica de la adsorción/desorción en materiales mesoporosos.

Cuando hay poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, la isoterma de los materiales mesoporosos se comporta como la isoterma V, pero está, es muy rara de observar.

Por último, la isoterma de tipo VI muestra la adsorción en escalones de varias capas sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones corresponde a la adsorción de una capa.

Cuando existe condensación capilar durante la adsorción podemos observar la aparición de un bucle de histéresis el cual puede ser clasificado, figura 20.

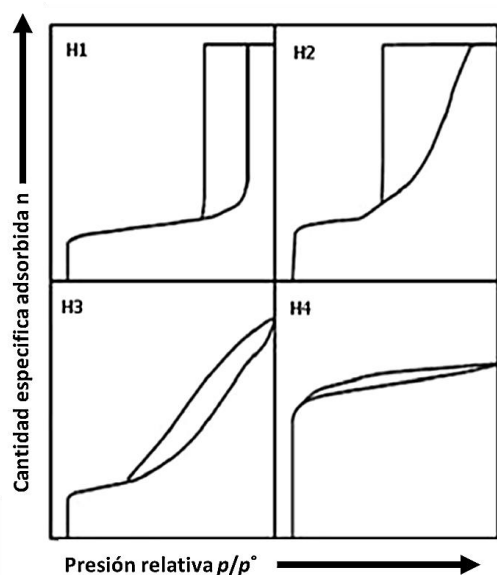


Figura 20. Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC.

Donde el ciclo de tipo H1 es simétrico con ciclos de adsorción y desorción estrechamente paralelos y suele encontrarse en sistemas de poros cilíndricos.

El tipo H2 es asimétrico y triangular y puede asignarse a sistemas porosos con efectos de conectividad de la red de poros.

El tipo H3 es típico de poros con forma de hendidura en poros cilíndricos. El ciclo de histéresis H3 se ha descrito para MCM-41

El tipo H4 tiene ciclos horizontales y casi paralelos. Este tipo se ha atribuido a la adsorción-desorción en poros en forma de hendidura, que son más estrechos que los del tipo H3. ^[110].

6.6.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Los métodos Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y Brunauer-Emmett-Teller (BET) son técnicas comúnmente utilizadas para el análisis de superficies en materiales porosos.

Se conoce como método B.E.T. al creado por, Brunauer, Emmett y Teller, el cual se utiliza para determinar la superficie específica de un material, basándose en la adsorción física de moléculas de un adsorbato (cantidad de gas adsorbido) en la superficie de un material sólido (monocapa) y midiendo la cantidad adsorbida a distintas presiones (energía de adsorción). ^[111]

$$\frac{P}{V_0 - V} = \frac{1}{C-1} \left(\frac{V}{V_m} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

Ecuación 2. Forma

general de la ecuación B.E.T.

Donde:

P es la presión de equilibrio del adsorbato

V es el volumen de gas adsorbido a la presión P

V₀ es el volumen de gas adsorbido en la monocapa

V_m es el volumen de gas correspondiente a una monocapa

C es la constante relacionada a la energía de adsorción

Por otro lado, el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) es una extensión del método BET ya que se utiliza para analizar la distribución del tamaño de los poros en un material.

El método consiste en analizar la rama de desorción de la isoterma de adsorción para obtener información sobre el tamaño de los poros. Este método es útil para tamaños de poro en el rango de 2-50 nm.

6.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN, SEM

La técnica de SEM permite obtener información morfológica de la superficie de las muestras mediante la interacción de electrones con la materia. La longitud de onda de los electrones es menor de 1 Å por lo que se puede obtener una resolución del orden atómico. Cuando éstos inciden sobre las capas superficiales menos profundas del material pierden energía al excitar los átomos del material. En la diferencia de energía se generan los electrones secundarios y retro dispersados ^[112]. El electrón secundario proviene principalmente de la superficie llana y la imagen alcanza una resolución mayor. Los electrones retro dispersados aparecen por los electrones que llegan a mayor profundidad en la muestra. La señal resultante se amplifica y se observa a través de una pantalla de computadora.

6.6.4 DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

El microscopio utilizado para la medición de SEM dispone de un sistema de análisis integrado, Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), que se puede ser usado simultáneamente. Ésta es una técnica de análisis no destructiva donde un electrón de mayor energía excitado por el bombardeo de electrones libera la diferencia de energía como un rayo X electrones. El rayo X tiene un espectro característico basado en su átomo de origen, lo que proporciona información analítica de los elementos de la muestra en unas cuantas micras o espesor total. ^[113]

6.6.5 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopía Raman es una herramienta de caracterización usada para estudiar las características estructurales y electrónicas de los materiales. Bajo el fundamento de absorber los fotones incidentes, excitando las moléculas del material y emitiendo un fotón dispersado. La diferencia de frecuencia entre el fotón incidente y el dispersado producen el espectro Raman, por lo que podemos decir que muestra los estados vibracionales del material. En el caso en que los fotones dispersados tengan una energía menor que la de los incidentes se dice que aparece una dispersión Stokes y en el caso contrario una dispersión anti-Stokes.^[114]

6.6.6 ESPECTROSCOPIA FTIR

La espectroscopia FT-IR obtiene los datos espectrales de todas las longitudes de onda en una sola corrida, generando una fuente continua en una amplia gama de longitudes de onda infrarrojas, la cual pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra, donde parte de la radiación es absorbida y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la “huella” molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que los patrones de los espectros facilitan la identificación de la muestra, ya que las moléculas tienen huellas de infrarrojos específicas. En resumen, esta técnica se traduce en:

- Generar espectros con patrones que proporcionan información estructural.
- La transformada de Fourier convierte la salida del detector en un espectro interpretable.

6.6.7 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

El análisis llamado DLS (Dispersión Dinámica de Luz), el cual otorga un valor promedio de tamaño de partícula, se llevó a cabo en el equipo Zetasizer 7.12 de Malvern Instruments Ltd a temperatura de 25 grados con todos los extractos de las plantas mencionadas en la tabla 10 del capítulo 3 en sus variantes con etanol y agua como dispersantes.

La dispersión dinámica de luz es una técnica fisicoquímica que permite la medición del tamaño hidrodinámico de partículas en dispersión, cuantificando el movimiento por difusión. Puede medir y caracterizar la distribución de tamaños de partículas en suspensión (hasta un mínimo de 1 nm de diámetro) o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros.^[115]

Donde la muestra se ilumina con un rayo láser y un fotodetector detecta las fluctuaciones de la luz dispersada en un ángulo de dispersión conocido. Las posiciones relativas de las partículas varían debido al movimiento browniano y la luz se dispersa “imprimiendo” información sobre dicho movimiento. De esta manera, analizando las fluctuaciones de la luz dispersada se obtiene información de las propias partículas. Por otro lado, la dispersión de luz dinámica de la suspensión de la muestra permanece en reposo, refiriéndose a la "vibración" de las partículas y no al movimiento.^[116]

El DLS ha sido utilizado, como una herramienta de diagnóstico de las condiciones en que el solvente podría cristalizar^[117] o para el seguimiento de la cristalización en soluciones macromoleculares sobresaturadas.^[118]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado se centrará en los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados, así como al dispositivo.

7.1 MATERIALES

Se presentan las caracterizaciones realizadas a los composites y por separado a cada uno de los materiales que los conforman, así como al dispositivo tipo MIS, detallando el tipo de técnica utilizada para cada análisis realizado, la institución y las personas encargadas que brindaron el apoyo para realizar dichas pruebas.

7.2 MCM-41

Si bien este material es comercial, se realizaron las caracterizaciones apropiadas para tenerlas como información de referencia y así poder compararlas con la información del nuevo material de MCM-41@IONP sintetizado, las caracterizaciones a realizar son: Dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS), Adsorción y desorción de nitrógeno, RAMAN, SEM y EDS.

7.2.1 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS) MCM-41

El MCM-41 es un material a base de sílice con una matriz hexagonal regular de poros cilíndricos, en el cual, si bien las paredes de los poros son amorfas, gracias al arreglo hexagonal que posee se generan reflexiones tipo hkO (materiales con modelo de capa cilíndrica) y hkl ^[119], lo que se traduce en picos de difracción en ángulos de dispersión

bajos (en el rango de 2θ : 1-5), lo cual, se debe a las distancias Inter planares tan pequeñas que posee (40-45 Å) y al arreglo de red hexagonal.

Los materiales porosos son fácilmente identificables mediante su patrón de difracción de rayos X y por el análisis TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), ya que cualquier modelo con una matriz hexagonal de poros cilíndricos grandes con paredes de poros relativamente delgadas exhibirán un patrón similar. ^[120]

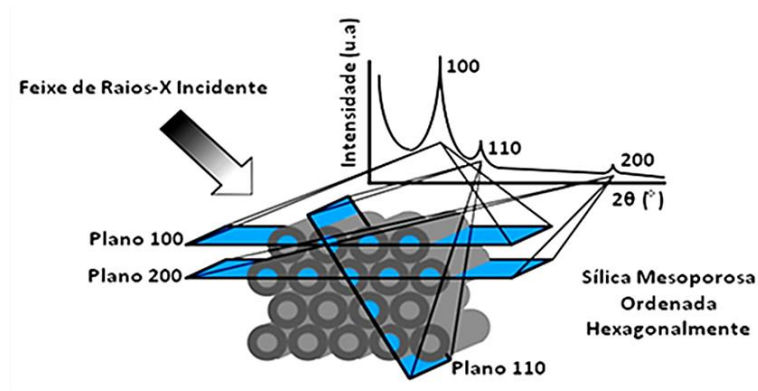
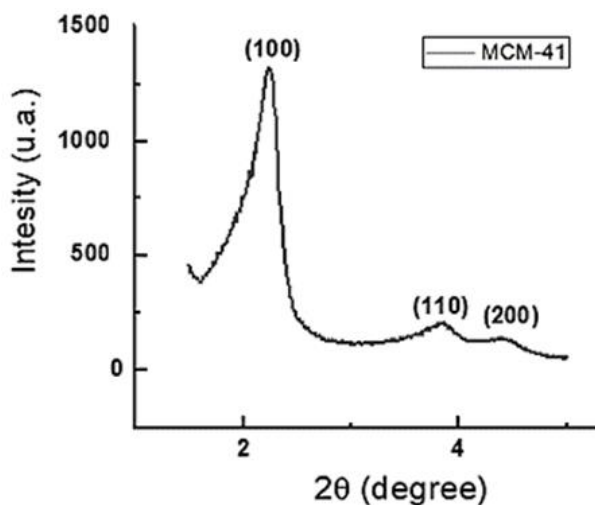


Figura 21. Planos cristalográficos característicos del MCM-41

Sabemos que el MCM-41 presenta tres picos característicos en su patrón de difracción, estos picos corresponden a la referencia (ICDD) International Centre for Diffraction Data, PDF 00-049-1712 pertenecientes al material MCM-41, que contempla los ángulos de difracción siguientes: (100), (110) y (200) figura 21. ^{[121][122]} A sí mismo Bernal et al. 2019, presenta las distancias Inter planares para MCM-41 comercial de Sigma Aldrich en los picos (100)=39.5 Å, (110)

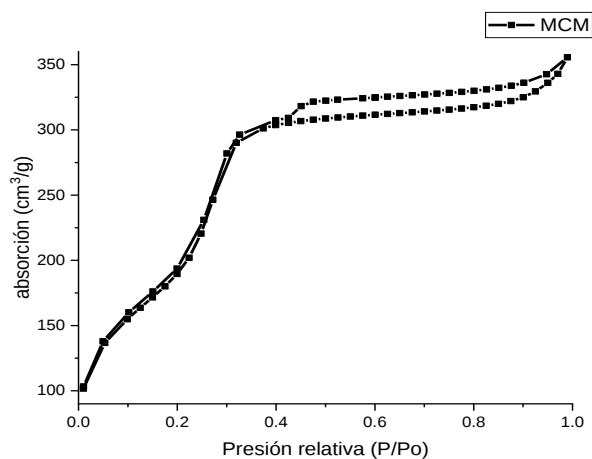
En la gráfica 1 podemos observar el patrón de difracción del material MCM-41 comercial Sigma Aldrich a bajos ángulos, el cual se midió para tener valores de referencia reales. En esta grafica se presentan los tres picos característicos del MCM-41, pertenecientes a los tres planos cristalográficos predominantes, donde el primero se encuentra en $2\theta= 2.2^\circ$ (100) y es el que presenta más intensidad y se logra ver de manera clara, al mismo tiempo observamos dos picos restantes en $2\theta= 3.8^\circ$ (110) y en $2\theta= 4.4^\circ$ (200), que son más anchos y de menor intensidad, concordando con los estudios de Kresge, et. al. (1992). ^[123]



Gráfica 1. Espectro de difracción de rayos X del MCM-41 comercial.

7.2.2 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO EN EL MCM-41

En la gráfica 2 podemos observar la isoterma formada por el proceso de adsorción y desorción de nitrógeno realizado al MCM-41, la cual presenta una forma de isoterma escalonada tipo IVa y IVb, que, la bibliográfica y la clasificación de la IUPAC, menciona que es propia de los materiales mesoporosos y cuya forma de histéresis tipo H4 indica que los poros pueden ser de tipo cilíndrico. Lo cual corrobora la descripción bibliográfica del material MCM-41.

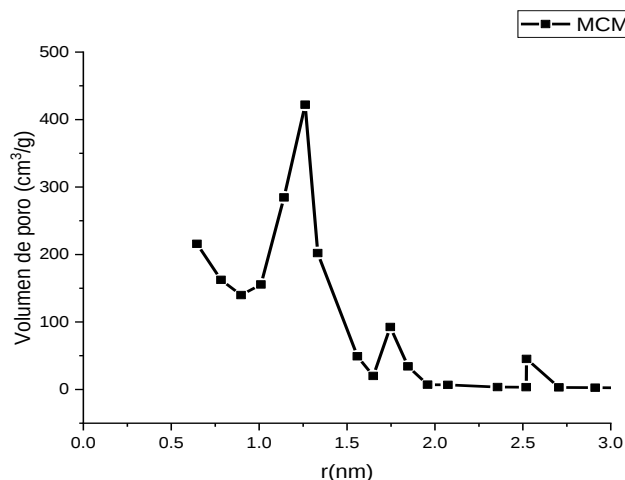


Gráfica 2. Isotherma de adsorción y desorción del MCM-41 comercial.

En la gráfica 3 podemos observar la relación entre el volumen de poro y el tamaño de poro, comúnmente llamado distribución de tamaño de poro para la desorción, la cual presenta una

distribución de tamaño trimodal, debido a que encontramos tres picos claramente definidos, teniendo una mayor intensidad (concentración) en el rango de 1.3nm, seguido de los poros de 1.7nm y por último con una menor cantidad los de 2.1 nm de radio. Determinando que el tamaño de poro predominante en el material son lo que tienen 1.3 nm de radio.

El tamaño de nuestro poro es importante debido a que debe ser lo bastante grande para dejar entrar y formarse las nanopartículas IONP y permitir entrar los contaminantes BTEX.



Gráfica 3. Distribución de tamaño de poro en la desorción para el material MCM-41 comercial.

7.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN, SEM.

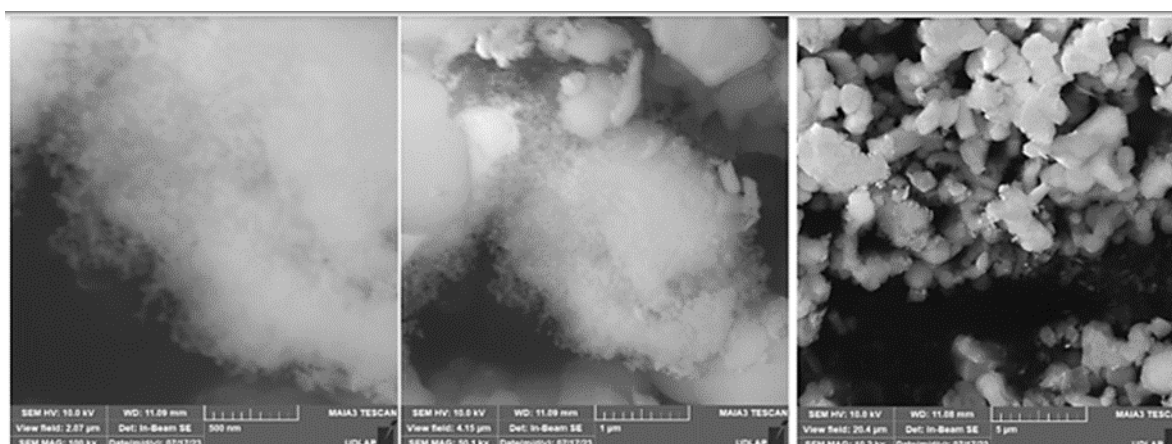


Figura 22. Imágenes de SEM a) 500nm MCM-41, b) 1μm MCM-41, c) 5μm MCM-41

En la figura 22 tenemos las fotografías por SEM a 500nm donde podemos observar un clúster de MCM-41, que, a pesar de la propia naturaleza del material, (óxido de silicio, con características dieléctricas lo cual genera que la muestra se cargue y no arroje imágenes nítidas), se puede observar claramente que existe una parte porosa. En la imagen a 1 micra, podemos observar una toma ampliada del mismo punto y el contraste entre el material (Blanco) y el espacio vacío (negro) observando nuevamente la parte porosa del material. Por último, tenemos la imagen a 5 micras, imagen más alejada y por lo tanto una que nos brinda un área más extensa del material en donde podemos observar las paredes externa del clúster y no tanto sus poros, por eso en esta imagen podemos ver formas geométricas definidas.

7.2.4 DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

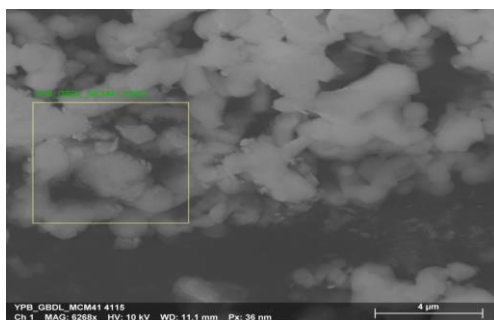


Figura 23. Región seleccionada para EDS en la muestra de MCM-41.

En la figura 23 podemos observar la región seleccionada para el análisis de composición elemental, el cual nos dará, en términos de porcentaje de masa y la concentración de los elementos que conforman esa región de la muestra.

Tabla 12. Contenido elemental y el porcentaje en masa de la muestra de MCM-41

RESULTADOS DEL ANÁLISIS EDS MCM-41						
ELEMENTO	Oxígeno	Silicio	Carbón	Sodio	Aluminio	Total
NO.	8	14	6	11	13	
ATÓMICO						
MASA NORM.	43.04	40.13	14.4	1.62	0.81	100.00
(%)						
ATOM (%)	49.65	26.37	22.13	1.3	0.55	100.00

En la tabla 12 podemos observar los resultados de este análisis el cual confirma la presencia de oxígeno y silicio, pertenecientes al MCM-41 (SiO_2). Siendo estos dos los elementos predominantes, además de que el porcentaje de silicio es prácticamente igual al del oxígeno, esto se debe a que si observamos la estructura del MCM-41 (figura 24) encontramos que los grupo silanol y siloxano tienen casi la misma cantidad de silicios que de oxígenos, por lo que los resultados son consistentes.

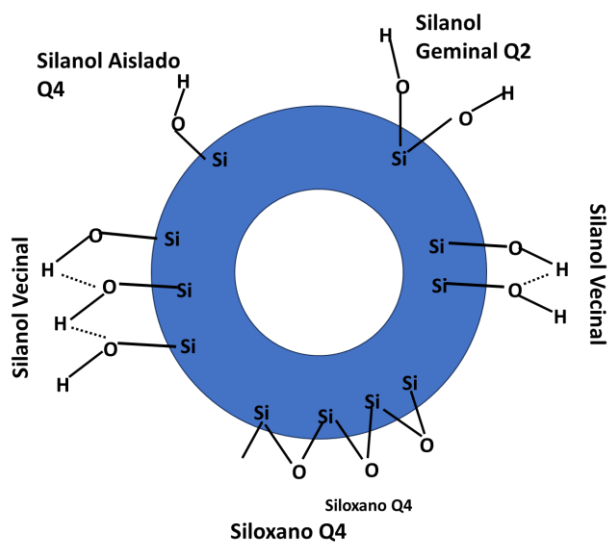
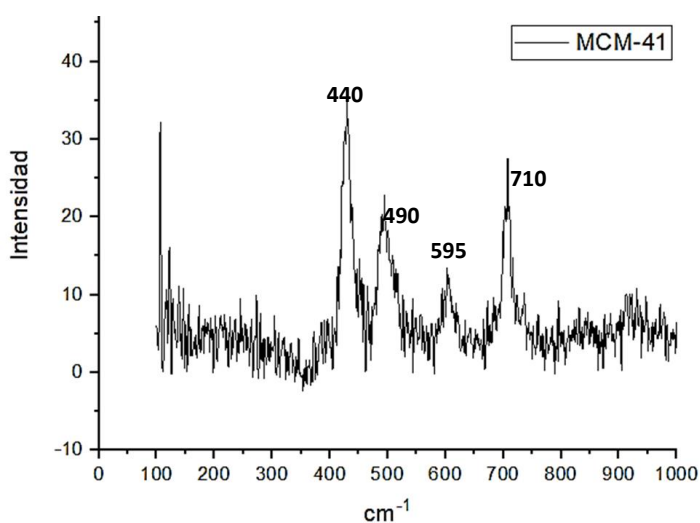


Figura 24. Estructura química de los grupos siloxano y silanol, en los poros del MCM-41.

7.2.5 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La bibliografía nos menciona que los modos de vibración que construyen el espectro Raman característico del MCM-41 se encuentran en los picos 440, 490, 595 y 710 cm^{-1} , relacionados con las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace Si-O-Si, que está directamente asociado con los grupos silanoles superficiales y a los enlaces siloxano. [124] [125] [126]



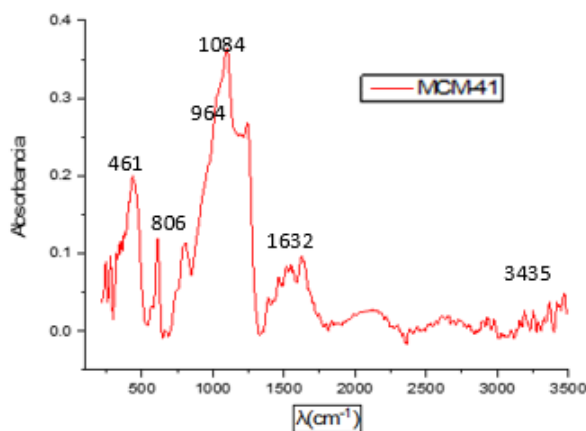
Gráfica 4. Espectro Raman del MCM-41 comercial.

En la gráfica 4 se presenta el espectro de la muestra de MCM-41 Sigma Aldrich donde podemos observar que presenta los picos característicos en 440, 490, 595 y 710 cm^{-1} , pertenecientes a los enlaces O-Si-O de los grupos siloxano y silanoles que conforman el MCM-41.

7.2.6 ESPECTROSCOPIA FTIR

Según la bibliografía el material MCM-41 caracterizado por esta técnica presenta una banda ancha centrada en la longitud de onda 3435 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace

del grupo O-H originario de las moléculas de agua adsorbidas y del grupo silanol, la banda a 1632 cm^{-1} puede atribuirse a la vibración del agua, la banda intensa centrada en 1084 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico Si-O-Si, y las dos bandas a 964 cm^{-1} y 806 cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace Si-OH y a la vibración simétrica respectivamente. Por último, observamos una banda a 461 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional Si-O-Si. En la gráfica 5 podemos observar el patrón espectral del MCM-41 Sigma Aldrich en la cual podemos encontrar coincidencia en los picos característicos reportados en la literatura. ^[127]



Gráfica 5. Espectro de FTIR de MCM-41 comercial.

7.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

Este análisis se realizó en el Laboratorio de Química General del Instituto de Física ubicado en la segunda planta del edificio VAL2 perteneciente al Eco campus Valsequillo de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

7.3.1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

Para este análisis se realizaron más de 50 muestras, para encontrar el proceso y las variables que nos arrojarían el mejor resultado con respecto a un menor tamaño de partícula. En la tabla 13 se presenta una comparación de los resultados de algunas de las muestras

realizadas, observando que, durante el desarrollo de la ruta de síntesis, el análisis de cada uno de los resultados ayudo a encontrar las mejores condiciones, así como los mejores agentes reductores, ya que se puede apreciar que las primeras muestras tenían tamaños que incluso llegaban a ser de micras y poco a poco se pudo ir reduciendo hasta obtener nanopartículas de unas cuantas decenas de nanómetros.

Tabla 13. Síntesis de IONP

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (IONP)						
MUESTRA	AGENTE REDUCTOR	TEMPERATURA	SOLVENTE	ATMÓSFERA	CONCENTRACIÓN DEL PRECURSOR (M)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)
AbCE	azumiate	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	31
TVCE	té verde	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	28
EDCE	hierba de pollo	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	34
CaFeE	café	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	50
CCCE	Cola de Caballo	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	208
SpCE	Saponaria	80 °C	Etanol	Nitrógeno	0.01	86
FeCE	Clavo	80 °C	Etanol	Aire	0.01	124
CFeO	Cardo	80 °C	Agua	Aire	0.01	1440
A						
Fecl3c	Cola de Caballo	80 °C	Agua	Aire	0.01	366
AbC	azumiate	80 °C	Agua	Aire	0.05	145
TVF	té verde	25°C	Agua	Aire	0.05	229
EDCA	hierba de pollo	80 °C	Agua	Aire	0.01	368

<i>FeCl₃c</i>	café	80 °C	Agua	Aire	0.05	554
<i>CCF</i>	Cola de Caballo	25°C	Agua	Aire	0.05	311
<i>SpF</i>	Saponaria	25°C	Agua	Aire	0.05	354
<i>CaFO</i>	Cardo	80 °C	Etanol	Aire	0.05	51
<i>A</i>						
<i>fecl₃e</i>	eucalipto	80 °C	Agua	Aire	0.05	395

En la tabla 14 apreciamos los resultados más favorables con respecto al menor tamaño de partícula, así como las variables tomadas en cuenta. Donde podemos observar que dentro de la ruta de síntesis se contemplan tres plantas como los mejores agentes reductores.

Tabla 14. Resultados más prometedores de las diferentes rutas de síntesis de IONP

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO									
REDUCTOR	T(°C)	AGITACIÓN (MIN)	TIPO DE AGITACIÓN	PRECURSOR	PRECURSOR/EXTRACTO	DISOLVENTE	CONCENTRACIÓN Molar [M]	TIEMPO 20 min	TAMAÑO DE PARTÍCULA
TÉ VERDE	60	60	magnética	FeSO ₄	2-5	Etanol	0.01	goteo	25
AZUMIATE	60	60	magnética	FeSO ₄	2-5	Etanol	0.01	goteo	31
HIERBA DE POLLO	60	60	magnética	FeSO ₄	2-5	Etanol	0.01	goteo	33

En la figura 26 a, b y c observamos dos de los tres mejores resultados del análisis DLS de todos los agentes reductores (Tabla 14) para el tamaño promedio de partícula y sus porcentajes de distribución, obteniendo una gráfica bimodal para el análisis con azumiate como agente reductor, siendo el de menor tamaño y mayor presencia el de 31.17 nm. Así como también una gráfica bimodal (25 b) para el Té verde presentando su mayor porcentaje de distribución en el tamaño de 28.68 nm.

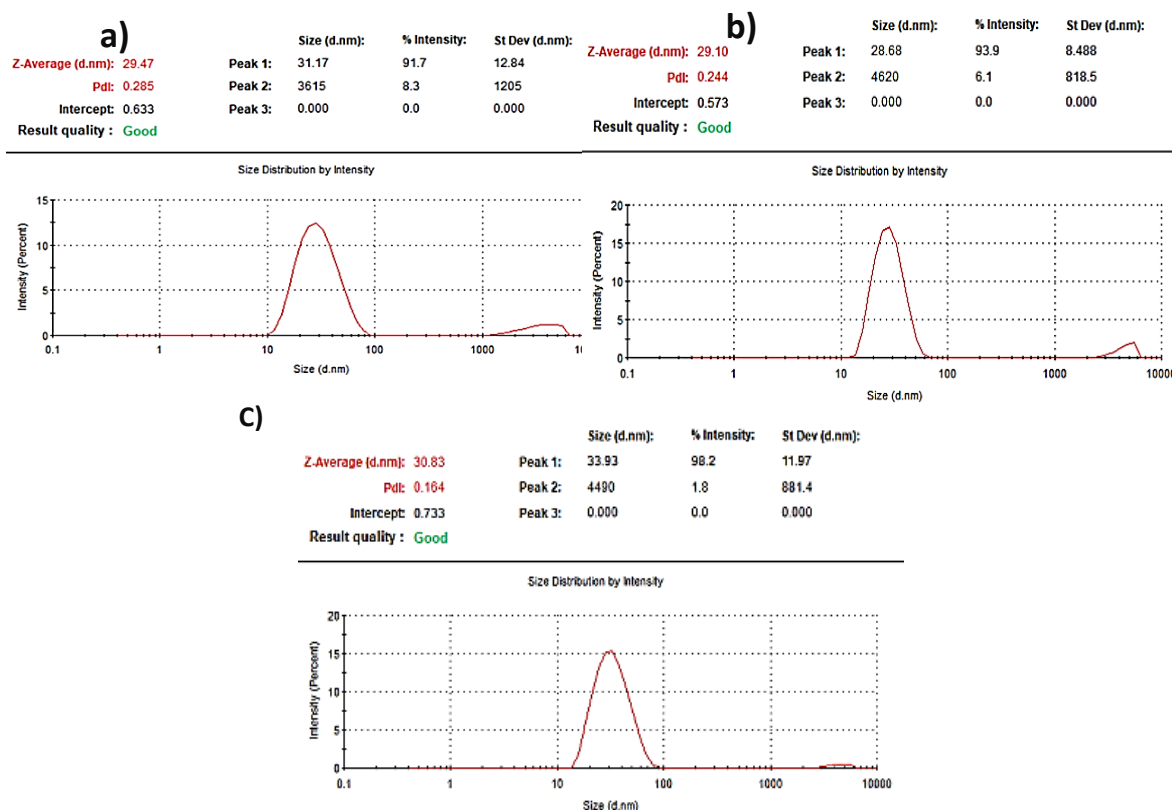


Figura 25. Distribución de tamaño de poro de IONP sintetizadas con a) azumiante, b) té verde y c) hierba de pollo.

En la figura 25c observamos el tercer mejor resultado con el agente reductor llamado hierba de pollo, arrojando valores en el tamaño de partícula de 33.93nm, siendo el tamaño más grande de los tres. Si bien las tres no parecieran tener un tamaño de partícula homogéneo, ya que poseen gráficas bimodales con picos muy amplios, el rango en que se encuentran cae en valores menores a 100 nm.

Una vez identificadas tres plantas y sus rutas de síntesis, las cuales arrojaron los mejores resultados entre todas las pruebas, se procedió a decantarnos por una sola, la cual se utilizaría para hacer nuestro compuesto y sería el objeto de estudio en lo subsecuente, para ello se evaluaron algunos aspectos importantes como: la disponibilidad de la planta, que tan difícil es limpiar y filtrar el extracto, la intensidad del pico de distribución de tamaño y la

homogeneidad en la distribución de tamaño. Dicho proceso y selección se resume en la siguiente tabla 15.

Tabla 15 Parámetros de selección del extracto a utilizar para la síntesis e incorporación de IONP

CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL EXTRACTOR						
PLANT A	DISOLVE NTE Y PRECUR SOR	DISPO NIBILI DAD	TIEMPO DE LIMPIEZA Y FILTRADO DEL EXTRACTO	INTENSID AD DEL PICO DE DISTRIBU CIÓN DE TAMAÑO	HOMOGENE IDAD EN LA DISTRIBUCI ÓN DE TAMAÑO	TAMAÑ O DE PARTÍC ULA
AZUMI ATE	Etanol- FeSO ₄	Todo el año	2 horas	91.70%	Baja	31.17
TE VERDE	Etanol- FeSO ₄	Todo el año	1.5 días	93.90%	Alta	28.68
HIERB A DE POLLO	Etanol- FeSO ₄	Tempor ada	2 horas	98.20%	Media	33.93

Se tomó la decisión de trabajar con el azumiate, a pesar de no tener el menor tamaño o la mejor homogeneidad de los tres. Y que al igual que la hierba de pollo fue el más sencillo y rápido de manejar, limpiar y conseguir. El inconveniente principal con él té verde, es que no se podía tener la certeza de la existencia o no de trazas de otras plantas que pudieran interferir con el proceso o dar valores poco fiables, por lo que se dependía totalmente del origen del distribuidor para su calidad y composición.

Por lo que de este apartado en adelante las pruebas y caracterizaciones serán contemplando el uso del extracto de **azumiate con ETANOL-NITRÓGENO y con solución precursora de FeSO₄**.

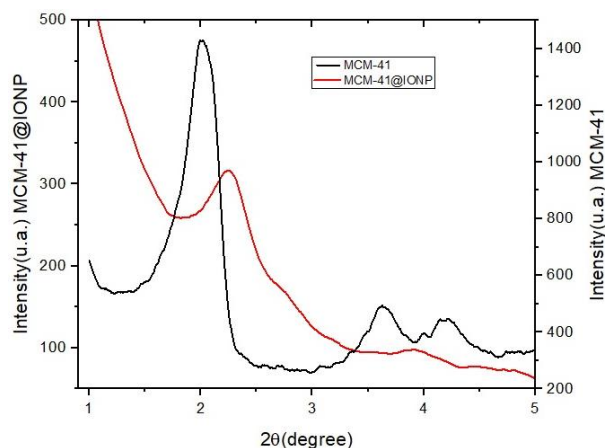
7.4 MCM-41@IONP

Este apartado se centra en realizar análisis para demostrar que las nanopartículas de óxido de hierro (IONP) sintetizadas anteriormente, están incorporadas dentro de los poros del MCM-41, para esto se utilizaron las mismas caracterizaciones que para la muestra de MCM-41 SIGMA ALDRICH del apartado (6.1.1.), utilizando las muestras de MCM-41@IONP sintetizadas con la metodología de incorporación IN-SITU ETANOL - NITRÓGENO, descrita en el apartado (6.4.3.), comparando estos resultados y con ayuda de la literatura poder confirmar la incorporación.

7.4.1 DISPERSIÓN DE RAYOS X DE ÁNGULO REDUCIDO (SAXS) MCM-41@IONP

En la gráfica 6 se muestra la comparación del espectro de difracción de rayos x de la muestra de MCM-41 puro (a) con la muestra de MCM-41 con IONP(b), y podemos observar que existen diferencias notorias entre ambos, ya que mientras el espectro de (a) presenta sus tres planos cristalográficos característicos, el patrón (b) presenta señales solamente en los ángulos $2\theta = 2.28^\circ$ y $2\theta = 3.9^\circ$ pertenecientes a los planos (100) y (110) respectivamente, en donde para ambos picos se observa con una disminución evidente en la intensidad y un ensanchamiento del pico, todo esto se deben a la incorporación de un material extraño (IONP) en el MCM-41.

Si bien con esta caracterización no podemos confirmar si la incorporación de nanopartículas se produjo dentro de los poros o si bien se realizó en la superficie del material, si podemos confirmar que las nanopartículas están presentes en la muestra, lo cual genera que el material MCM-41 pierda un poco de su arreglo cristalino, o en otras palabras la incorporación de nanopartículas genera que se haga un poco más amorfo.



Grafica 6. Comparación del espectro de difracción de rayos x a bajo ángulos del MCM-41 negro y la muestra MCM-41@IONP rojo.

Tabla 16. Comparación del parámetro de red de MCM-41 puro y MCM-41@IONP.

PARÁMETRO DE RED

<i>Muestra</i>	θ_{100}	d_{100} (nm)	a (nm)
MCM-41	2.2	3.95	4.5
MCM-41@IONP	2.28	1.9	2.2

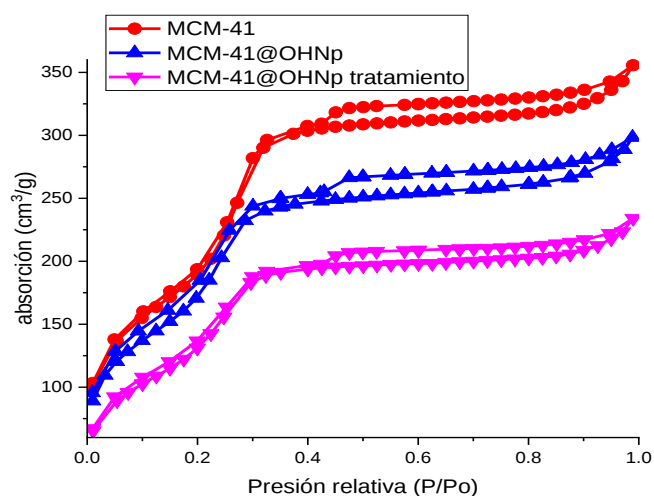
7.4.2 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO MCM-41@IONP

La gráfica 7 presenta la comparación de isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para el MCM-41 puro (rojo), el MCM-41@IONP sin tratamiento térmico final (azul) y el MCM-41@IONP con tratamiento térmico final (magenta).

Podemos observar que las tres muestras poseen isothermas del tipo IVa y IVb (características de materiales mesoporosos con un ciclo de histéresis), donde, la parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción monocapa, ya que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II.

Además se observa que la muestra que tiene mayor volumen de adsorción es la del material MCM-41 puro (rojo), esto se debe a que, posee una alta porosidad y a su vez que sus poros están completamente vacíos dando una gran capacidad de adsorción, teniendo de sus poros disponibles, por otro lado podemos ver que las muestras MCM-41@IONP (azul y magenta), presentan un menor volumen de adsorción respectivamente, esto se debe a la presencia de las nanopartículas de óxido de hierro dentro de sus poros, las cuales están ocupando poros, disminuyendo la capacidad de adsorción.

Con esta caracterización podemos decir que una parte de nuestras nanopartículas se encuentran dentro de los poros, teniendo en cuenta que existe la posibilidad de que algunas estén también en la superficie del material, esto se puede comprobar solo con técnicas de alta resolución como TEM.



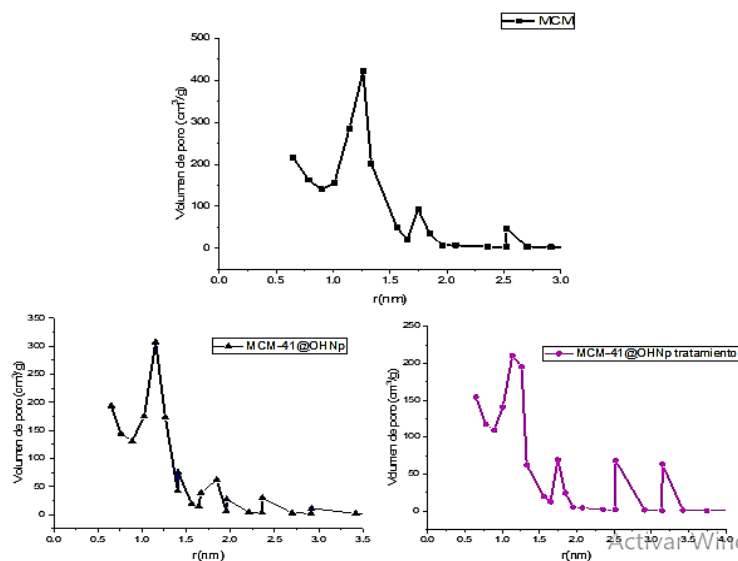
Gráfica 7. Comparación de Isotermas de adsorción y desorción de las muestras.

Se presentan las distribuciones de tamaño de poro de adsorción de las muestras de a) MCM-41 puro, b) MCM-41@IONP y c) MCM-41@IONP con un tratamiento térmico final.

Las muestras con nanopartículas se sintetizaron bajo la ruta IN-SITU ETANOL-NITRÓGENO, pero en una de ellas se omitió el último paso, el cual consiste en un filtrado con ayuda de un papel filtro y el tratamiento térmico, lo cual se reemplazó con dejarlo secar

a temperatura ambiente, con la finalidad de observar la influencia del tratamiento térmico en las propiedades de interés de nuestro material.

En la gráfica 8a) podemos observar una distribución trimodal bien definida, perteneciente al MCM-41 puro, cuyos picos presentan sus máximos en 1.26nm, 1.75nm y en 2.6nm, teniendo una mayor concentración de volumen de poro el primer pico con tamaño de 1.26 nm. Por otro lado, la gráfica 8b) presenta una gráfica Penta modal (5 picos), con sus máximos en 1.15nm, 1.47nm, 1.7nm, 1.9nm y 2.7nm respectivamente, conservando en el primer pico la mayor concentración de volumen de poro, teniendo una distribución evidentemente poco homogénea, a comparación de 8a), ya que, si observamos los picos que, a excepción del primero y tal vez el ultimo no están bien definidos y son muy anchos. De igual forma, la muestra 8c) con tratamiento térmico final, presenta una gráfica tetramodal (4 picos) con los picos mejor definidos, que los de la muestra 8b) y teniendo sus máximos en 1.24 nm, 1.75 nm, 2.6 nm los cuales concuerdan con los de la muestra de MCM-41 puro y un pico nuevo en 3.5nm.



Grafica 8. Comparativa de las distribuciones de tamaño de poro de a) el material MCM-41 Sigma Aldrich, b) la muestra de MCM-41@IONP y c) la muestra de MCM-41@IONP con tratamiento térmico.

7.4.3 SEM DE MCM-41@IONP

En la figura 26 se muestra la comparativa de las imágenes de SEM de la muestra de MCM-41 puro en polvo y de la muestra de MCM-41 con la incorporación de las nanopartículas de hierro en polvo a 5 μ m de distancia en ellas se observa que la imagen del MCM-41 con respecto al MCM-41@IONP presenta una diferencia notable, esta es en el contraste, ya que en la muestra de MCM-41 puro presenta un contraste marcado que dificulta la visibilidad, esto se debe a la naturaleza dieléctrica del material, la cual genera que la muestra se cargue y no sea posible su visualización, por otra parte observamos que la imagen de MCM-41@IONP presenta menos contraste lo cual facilita la visualización del material debido a que por la presencia del hierro la muestra se hace más conductora, por eso la imagen del material con las nanopartículas de hierro se observa con mucho mas brillo.

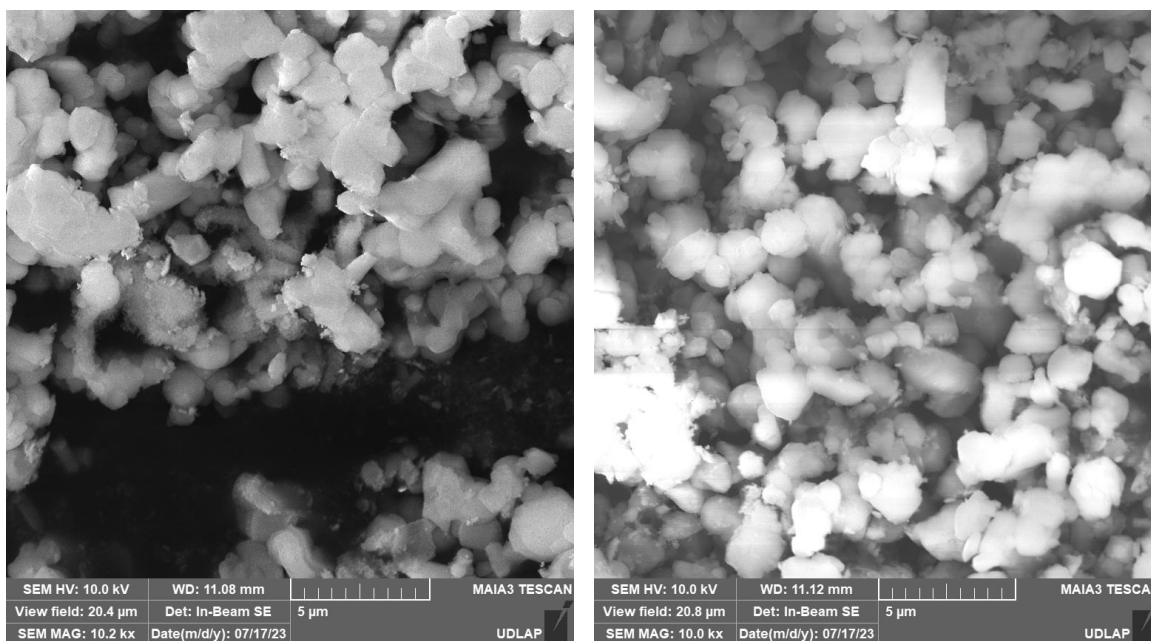


Figura 26. Imágenes de SEM a) 5 μ m MCM-41, b) 5 μ m MCM-41@IONP.

En la figura 27 se muestra la comparativa de las imágenes de SEM de la muestra MCM-41 puro y de MCM-41@IONP en polvo, a una distancia de 1 μ m. Gracias a este acercamiento, podemos observar, además de la diferencia de contrastes ya mencionada, otra característica del material MCM-41 puro, que es su porosidad, ya que en la imagen a) se muestra que

gran parte del material posee bordes muy difusos o difuminados, que representan la parte porosa del material, a diferencia de la imagen b) que presenta menos contraste, brillos y disminuyendo la concentración de esos bordes difuminados, y que al contrario el material se ve con formas geométricas bien definidas, lo cual se debe a la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro dentro de los poros.

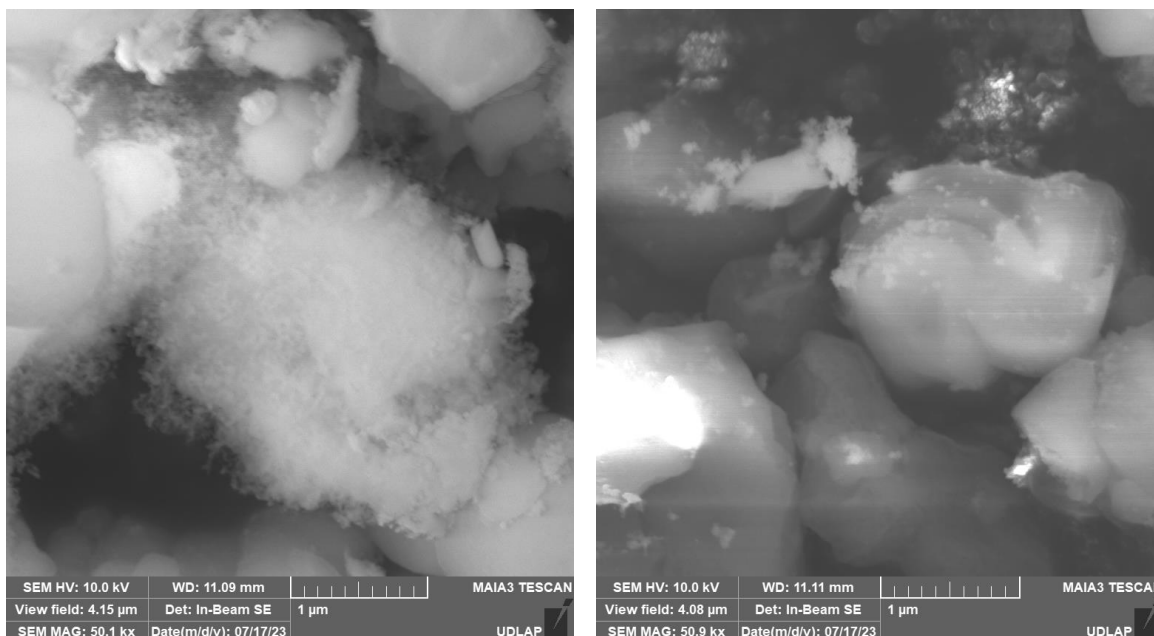


Figura 27. Imágenes de SEM a) 1μm MCM-41, b) 1μm MCM-41@IONP.

En la figura 28 se muestra la comparativa de las imágenes de SEM de MCM-41 y de MCM-41@IONP, a una distancia de 500nm, distancia máxima de acercamiento a la cual se pudieron tomar imágenes claras. Gracias a este acercamiento, podemos observar de manera más clara las áreas porosas de nuestro material y como estas disminuyen con la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro, en consecuencia la imagen a) presenta zonas con gran densidad de poros, donde la mayoría de los clusters se ven con contornos difusos, por otro lado la imagen b), presenta menor concentración de esas zonas porosas y por lo tanto muestra formas geométricas definidas, lo cual se debe a la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro que están llenando parte de esos poros.

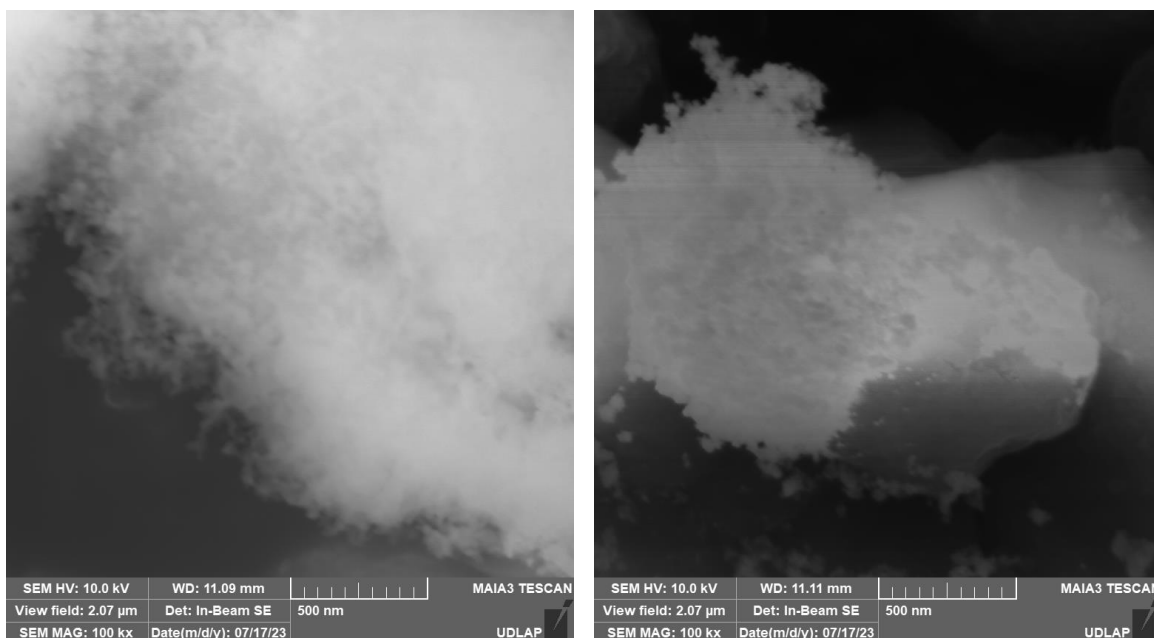


Figura 28. Imágenes de SEM a) 500 nm MCM-41, b) 500 nm MCM-41@IONP.

Por otro lado, gracias al análisis SEM podemos obtener otro tipo de parámetros, para esto seleccionamos la región de estudio para el análisis EDS, la cual se presenta en la figura 29.



Figura 29. Área seleccionada para EDS de la muestra de MCM-41@IONP.

La tabla 17 muestra los valores obtenidos por el análisis, los cuales representan la composición elemental en porcentaje en masa de la muestra MCM-41 con incorporación de nanopartículas de óxido de hierro. Se puede confirmar la presencia de oxígeno y silicio,

pertenecientes al MCM-41 (SiO_2), siendo los elementos predominantes debido a que es la matriz de nuestro material. Por otro lado, confirma la presencia del elemento hierro debido a la incorporación de las nanopartículas.

Tabla 17. Contenido elemental y el porcentaje en masa de la muestra de MCM-41@IONP.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS EDS MCM-41@IONP							
ELEMENTO	Oxígeno	Silicio	Carbón	Sodio	Aluminio	Hierro	Total
NO.	8	14	6	11	13	26	
ATÓMICO							
MASA	49.46	31.99	17.38	0.09	0.34	0.75	100.00
NORM. (%)							
ATOM. (%)	54.17	19.96	25.35	0.07	0.22	0.23	100.00

Para poder identificar cada uno de los elementos de interés presentes en una zona específica de la muestra, así como su distribución espacial obtuvimos la figura 30 que es un mapeo elemental EDS de silicio (rojo), oxígeno (verde), carbono (azul) y hierro (Cian).

Demostrando con esto que, si bien en las imágenes de SEM no pueden apreciar las nanopartículas por los colores de contraste, el análisis EDS nos muestra la presencia y la posición espacial en el material.

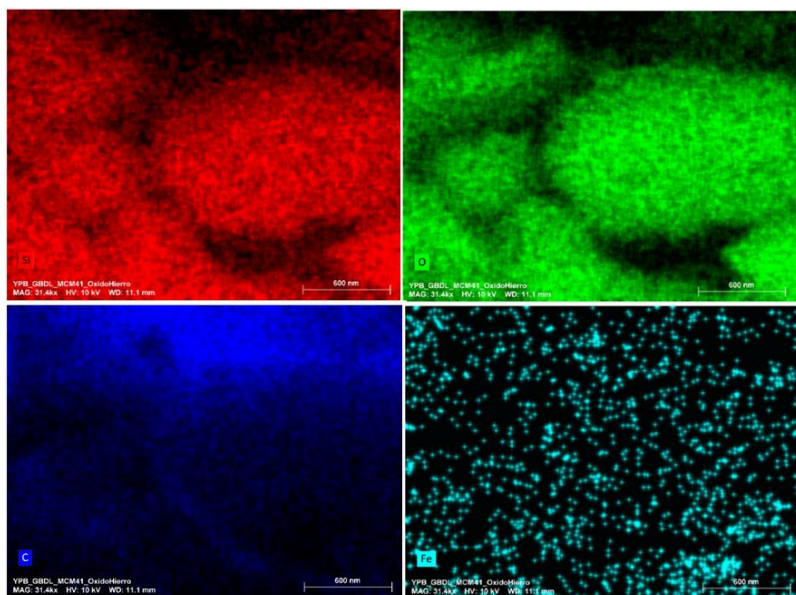


Figura 30. Mapeo elemental EDS del nanomaterial MCM-41@IONP, silicio (rojo), oxígeno (verde), carbono (azul) y hierro (Cian).

En la tabla 18 se muestra el comparativo de los valores de la composición elemental para las muestras MCM-41 y MCM-41@IONP obtenidos. Confirmando la presencia de Fe y observando que el porcentaje de oxígeno crece en la muestra con nanopartículas de óxido de hierro con respecto a la muestra de MCM-41 puro, esto se debe a la captura de O₂ en el aire por parte del hierro para formar los óxidos.

Tabla 18. Comparativa de resultados de EDS

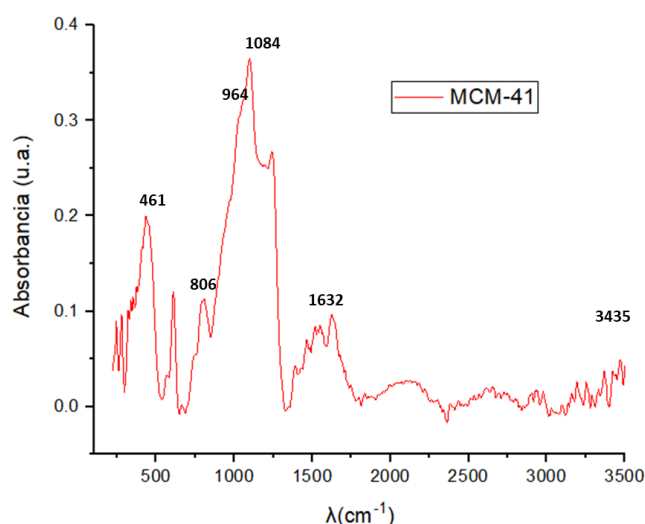
COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS		
	EDS	
MUESTRA	SiO ₂	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄
PESO	60.02	-----
MOLECULAR		
MASA NORM.	83.17	82.2
(%)		
ATOM. (%)	76.02	74.36

7.4.4 FTIR MCM-41@IONP

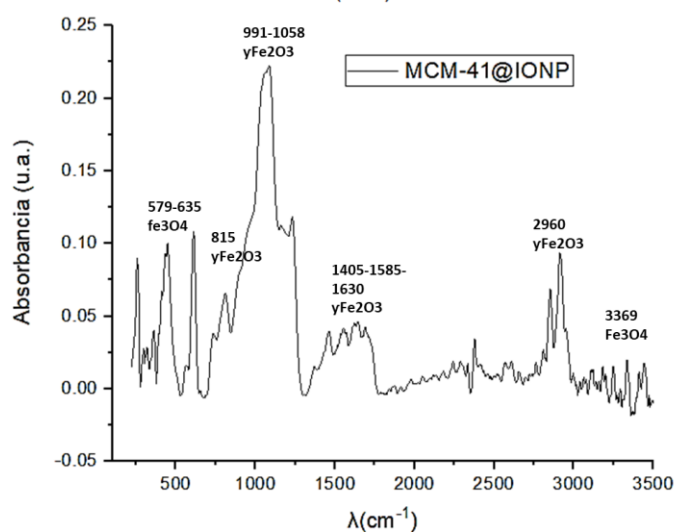
Los espectros se analizaron en un rango de longitudes de onda de 250-3500 cm⁻¹, esta caracterización se realizó para evaluar el composito de MCM-41@IONP y saber a qué especie o especies pertenece el hierro que aparece en la imagen espectral de EDS, comparando el espectro de absorción con el del MCM-41 puro. En la gráfica 9 podemos observar el espectro FTIR del material MCM-41 puro comercial (rojo), el cual presenta bandas en las longitudes de onda 461 cm⁻¹ y 806 cm⁻¹ pertenecientes a los enlaces Si-O, en 964 cm⁻¹, 1084 cm⁻¹ y 1632 cm⁻¹ propios de los enlaces Si-O-Si y en 3435 cm⁻¹ concerniente a los enlaces OH, las cuales concuerdan con lo reportado en la bibliografía. Por otro lado, en la gráfica 10 se muestra el espectro de absorción del material MCM-41@IONP (negro), que muestra la presencia de bandas de absorción de dos diferentes óxidos de hierro en las longitudes de onda de 579 cm⁻¹, 635 cm⁻¹ y 3369 cm⁻¹ los cuales se

atribuyen a las vibraciones del Fe_3O_4 y en las bandas de 815 cm^{-1} , 991 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} las cuales son vibraciones típicas del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo que podemos ver que tenemos presencia de nanopartículas de dos diferentes óxidos de hierro la maghemita y la magnetita.

Se observa que la muestra MCM-14@IONP (negro), si bien mantiene en gran parte la forma básica del MCM-41 puro(rojo), se puede observar la aparición de bandas pertenecientes a las nanopartículas de óxido de hierro y al mismo tiempo se observa una disminución de la intensidad en los picos del MCM-41 puro. Este fenómeno es lógico y puede explicarse debido a que la matriz del material es el MCM-41 y las nanopartículas son un incorporado que se encuentra en mucho menor cantidad.



Grafica 9. Espectro FTIR de MCM-41 puro.



Grafica 10. Espectro FTIR de la muestra MCM-41@IONP.

Conclusiones

8 CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del material mesoporoso MCM-41@IONP para el desarrollo de dispositivos de tipo capacitor MIS. Los objetivos que se plantearon inicialmente en el desarrollo de esta investigación fueron alcanzados casi por completo en esta etapa del trabajo y las conclusiones obtenidas se presentan a continuación en la misma secuencia que los objetivos iniciales en los que fueron planteados.

CONCLUSIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO

1. Se desarrollo una síntesis de nanopartículas, barata, debido a que la materia prima principal son plantas de acceso común y un precursor de hierro relativamente sencillo de conseguir además de no necesitar grandes consumos de energía por uso de equipos especiales y fácil de reproducir, con respecto a los métodos convencionales, ya que no se requieren de equipos para altas presiones o temperaturas.
2. Después de experimentar la síntesis con 10 diferentes tipos de plantas se llegó a la conclusión de que los mejores resultados fueron obtenidos con el extracto de azumiate, té verde y hierba de pollo, obteniendo tamaños de partícula de 31.17, 28.31 y 33.5 nanómetros respectivamente.
3. Según la información presente en la bibliografía y al comparar los fitoquímicos reportados en cada planta se puede conjeturar que el tipo de fitoquímico en la reducción de tamaño en este trabajo, pertenecen a los flavonoides y terpenos, ya que estos son los tipos que están presentes en el azumiate, té verde y hierba de pollo, que fueron las que presentaron los tamaños más pequeños.
4. No se encontró trabajo de síntesis de nanopartículas utilizando hierba de pollo o azumiate, ni de incorporación de nanopartículas por estos.
5. Mediante la caracterización óptica (FTIR) confirmamos la formación de dos especies diferentes de óxido de hierro (maghemita y la magnetita), con la técnica de síntesis verde desarrollada.

COLUSIONES DEL MCM-41@IONP

6. Gracias a los resultados de Fisisorción de N₂, composicional (EDS) y morfología (SEM) se confirma que existe incorporación de las IONP dentro de los poros de la matriz MCM-41.
7. Por medio del análisis óptico SAXs se pudieron obtener el tamaño del cristal, la distancia interplanar y el parámetro de red del material MCM-41@IONP.
8. Con la ayuda de las isothermas de adsorción (fisisorción N₂), parámetro de red, distancia interplanar (SAXs) se confirma la existencia de nanopartículas más pequeñas que las reportadas por el análisis DLS, debido a que están dentro de los poros.

PROYECCIÓN

Dado la naturaleza del momento histórico de pandemia que vivimos en el marco de esta tesis la proyección del trabajo es la siguiente:

- 1) Realizar la cromatografía (HPLC) para los extractos.
- 2) Obtener las cartas taxonómicas de las plantas utilizadas.
- 3) Trabajar los datos de fisisorción bajo la teoría del funcional de la densidad no local, (NLDFT). Para la obtención del tamaño y la distribución de poro, con exactitud.
- 4) Caracterizar eléctricamente (I-V y C-V) los dispositivos MIS de MCM-41 y MCM-41@IONP.
- 5) Exponer los dispositivos a diferentes COV's.

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] María, J., & Montero, S. (n.d.). Retrieved November 29, 2023, from <https://www.ritsq.org/wp-content/uploads/reach-uah/Sanchez-UAH-2008.pdf>
- [2] Marina, L., Beatriz, G., Miguel, R., & Antonio, D. (2008). Evaluación de la exposición a BTEX en la población del Campo de Gibraltar p.10.
- [3] Liu, J., Mu, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Wang, X., Liu, Y., & Sun, Z. (2009). Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Science of the Total Environment*, 408(1), 109–116.
- [4] García, M., Arellano, M., Daessle, L., Villada, M., & Quintero, M. (2015). Mapa Cualitativo para el Análisis de Riesgo por BTEX de la Ciudad de Ensenada, Baja California, México. *Salud Ambient*, 15 (1), 4-12.
- [5] Tucker, G. (2004). Air pollution and control, indoor. In: Seidel A (ed) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 1, 5th edn. Wiley, Hoboken, New Jersey, pp 816–839
- [6] Science, G. (2013). Indoor Air Quality in Two University Sports Facilities. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(6), 1723–1730.
- [7] Liu, Z., Teng, Y., Zhang, K., Cao, Y., & Pan, W. (2013). CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41(4), 469–475.
- [8] Boonpoke, A., Chiarakorn, S., Laosiripojana, N., Towprayoon, S., & Chidthaisong, A. (2011). Investigation of CO₂ adsorption by bagasse-based activated carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 89–94.
- [9] Daniel, M., J.M. Millanar, Aummara Yodsa-nga, & Kitirote Wantala. (2017). Gas phase Catalytic Oxidation of VOCS using Hydrothermally Synthesized Nest-like K-OMS 2 Catalyst. *Sains Malaysiana*, 46(02), 275–283.
- [10] P. Klankaw, Chamorn Chawengkijwanich, Nurak Grisdanurak, & Siriluk Chiarakorn. (2012). The hybrid photocatalyst of TiO₂–SiO₂ thin film prepared from rice husk silica. *Superlattices and Microstructures*, 51(3), 343–352.
- [11] Wantala, K., Khamjumhol, C., Thananukool, N., & Neramittagapong, A. (2014). Degradation of Reactive Red 3 by heterogeneous Fenton-like process over iron-containing RH-MCM-41 assisted by UV irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 54(3), 699–706.
- [12] Martin, T., Galarneau, A., Francesco Di Renzo, Brunel, D., François Fajula, Heinisch, S., G. Crétier, & Rocca, J. (2004). Great Improvement of Chromatographic Performance

Using MCM-41 Spheres as Stationary Phase in HPLC. *Chemistry of Materials*, 16(9), 1725–1731.

[13] Daifullah, A. A. M., & Girgis, B. S. (2003). Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 181–193.

[14] Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 237–242.

[15] Cocheo, V., Boaretto, C., Sacco, P. (1996) High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *Am Ind Hyg Assoc J* 57:897–904.

[16] Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., N. Locoge, Ramalho, O., Kirchner, S., & J.-C. Galloo. (2005). Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*, 39(14), 2535–2544.

[17] Lindroos, M., Hörnström, D., Larsson, G., Gustavsson, M., & van Maris, A. J. A. (2019). Continuous removal of the model pharmaceutical chloroquine from water using melanin-covered *Escherichia coli* in a membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 74–80.

[18] Štandeker, S., Novak, Z., & Knez, Ž. (2009). Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1114–1118.

[19] Schuh, L., Reginato, M., Florêncio, I. M., Nunes, M., Boron, L., Eliana Fortes Gris, Victor Carlos Mello, & Sônia Nair Bão. (2023). From Nature to Innovation: The Uncharted Potential of Natural Deep Eutectic Solvents. *Molecules*, 28(22), 7653–7653.

[20] Harris, V. G. (2023). *Modern Ferrites*, Volume 1. John Wiley & Sons.

[21] Takashiro Akitsu. (2017). *Descriptive Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds*. IntechOpen.

[22] Cornell, R. M., & Udo Schwertmann. (2006). *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-Vch.

[23] Majewski, P., & Thierry, B. (2007). Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32(3-4), 203–215.

-
- [24] Klotz, S., Steinle-Neumann, G., Strässle, Th., Philippe, J., Hansen, Th., & Wenzel, M. J. (2008). Magnetism and the Verwey transition in Fe_3O_4 under pressure. *Physical Review B*, 77(1).
- [25] Yang, T., Wen, X., Cao, D.-B., Li, Y., Wang, J., & Huo, C. (2009). Structures and energetics of H_2O adsorption on the Fe_3O_4 (111) surface. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4), 506–512.
- [26] Kwang T., Eom, D., Chan, S., Flytzani-Stephanopoulos, M., Flynn, G., Wen, X., & Batista, E. (2012). *Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Study of Water Adsorption on Fe_3O_4 : Implications for Catalysis*. 134(46), 18979–18985.
- [27] Anand, N., Reddy, K. H. P., Satyanarayana, T., Rao, K. S. R., & Burri, D. R. (2012). A magnetically recoverable $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocatalyst for the synthesis of 2-phenylquinazolines under solvent-free conditions. *Catal. Sci. Technol.*, 2(3), 570–574.
- [28] Gawande, M. B., Branco, P. S., & Varma, R. S. (2013). Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3371.
- [29] Tang, B., Wang, G., Zhuo, L., Ge, J., & Cui, L. (2006). Facile Route to $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanorods and Magnetic Property of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanorods. *Inorganic Chemistry*, 45(13), 5196–5200.
- [30] Selvaraj, S., Moon, H., & Kim, D.-H. (2020). Combined effect of nano-structured NiCo_2S_4 coated hematite photoanodes for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Catalysis Today*, 347, 63–69.
- [31] Wang, X., Chen, X., Gao, L., Zheng, H., Ji, M., Tang, C., Shen, T., & Zhang, Z. (2004). Synthesis of $\beta\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and electrochemical properties of $\beta\text{-FeOOH}$. *Journal of Materials Chemistry*, 14(5), 905–907.
- [32] Kumar, V., Kaushik, N., Santosh Kumar Tiwari, Singh, D., & Singh, B. (2023). Green synthesis of iron nanoparticles: Sources and multifarious biotechnological applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127017–127017.
- [33] Abouelkheir, S. S., Hassan A.H. Ibrahim, & Beltagy, E. A. (2023). Functionalized maghemite superparamagnetic iron oxide nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SPIONs}$)-amylase enzyme hybrid in biofuel production. *Scientific Reports*, 13(1).
- [34] Y. Slimani, & E. Hannachi. (2023). Synthesis of ferrite nanoparticles using sonochemical methods. *Elsevier EBooks*, 121–147.
- [35] Zarate, M. (2015). Mapa cualitativo para el análisis de riesgo por BTEX por proximidad con gasolineras en la ciudad de Ensenada, Baja California, México. <https://ojs.diffundit.com/index.php/rsa/article/view/548>.

-
- [36] Anu Mary Ealia, S., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263(3), 032019.
- [37] Kumari, N., Tripathi, A., Sapna Chaudhar, Mehta, B., & Khushboo Bhardawaj. (2020). A detailed review on the types and applications of nanoparticles or nanomedicine. *International Research Journal of Pharmacy*, 11(11), 21–24.
- [38] Pezeshkvar, T., Banafsheh Norouzi, & Moradian, M. (2023). Biosynthesis of iron oxide nanorods using *Cydonia oblonga* leaf extract and its application as a catalyst in electrochemical detection of nitrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(27).
- [39] hanker, U., Jassal, V., Rani, M., & Balbir Singh Kaith. (2016). Towards green synthesis of nanoparticles: From bio-assisted sources to benign solvents. A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96(9), 801–835.
- [40] Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2018). Home. [online] Available at: <http://www.fao.org/home/en/> [Accessed 30 sep. 2018].
- [41] Fraden, J. (2016). Handbook of modern sensors. 3rd ed. New York: Springer.
- [42] Bolade, O., Williams, A., & Benson, N. (2020). Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100279.
- [43] Herlekar, M., Barve, S., & Kumar, R. (2014). Plant-Mediated Green Synthesis of Iron Nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, 2014, 1–9.
- [44] Muhammad Nazim Lakhan, Chen, R., Altaf Hussain Shar, Chand, K., Ahmer Hussain Shah, Ahmed, M., Irfan, A., Ahmed, R., Liu, J., & Wang, J. (2020). Eco-friendly green synthesis of clove buds extract functionalized silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antidiatom activity. *Journal of Microbiological Methods*, 173, 105934–105934.
- [45] Nava, O. J., Luque, P. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltrán, A., Mota-González, M. L., & Olivas, A. (2017). Influence of *Camellia sinensis* extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 121–125.
- [46] Chandra, H., Kumari, P., Bontempi, E., & Yadav, S. (2020). Medicinal plants: Treasure trove for green synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 24, 101518.

-
- [47] Salayová, A., Bedlovičová, Z., Daneu, N., Baláž, M., Lukáčová Bujňáková, Z., Balážová, L., & Tkáčiková, L. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity using various medicinal plant extracts: Morphology and antibacterial efficacy. *Nanomaterials*, 11(4), 1005.
- [48] Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397–415.
- [49] Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317–331.
- [50] Ohe, K., Wakamatsu, A., & Oshima, T. (2019). Development of Yttrium(III)–Incorporated Magnetite for Adsorptive Removal of Arsenic and a Study of the Adsorption Mechanism. *Kagaku kogaku ronbunshu*, 45(5), 168–176.
- [51] Morejón, A., Loreley, W., Liem, F., & Díaz, C. (2020). Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para el aislamiento de ADN plasmídico. *Revista Cubana de Química*, 32(2), 195-217.
- [52] Dhal, J. P., Dash, T., & Hota, G. (2019). Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. *Journal of Porous Materials*, 27(1), 205–216.
- [53] Selvaraj, R., Pai, S., Vinayagam, R., Varadavenkatesan, T., Kumar, P. S., Duc, P. A., & Rangasamy, G. (2022). A recent update on green synthesized iron and iron oxide nanoparticles for environmental applications. *Chemosphere*, 308, 136331.
- [54] Hu, P., & Wang, S. (2021). Research on As₂O₃ adsorption enhancement characteristics of Mn-modified γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131660–131660.
- [55] Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. K. (2006). Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1), 77–110.
- [56] Tran Dinh Lan, & Hong, T. (2013). BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of HoChiMinh. 25(2), 348–356.
- [57] Salata, O. (2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 2(1), 3.
- [58] Huber, D. L. (2005). Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*, 1(5), 482–501.

-
- [59] Teja, A. S., & Koh, P.-Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1-2), 22–45.
- [60] Koshy, N., & Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460–1472.
- [61] Takaaki Wajima. (2016). Removal of Ag(I) from Aqueous Solution by Japanese Natural Clinoptilolite. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 06(04), 470–487.
- [62] Upadhyayula, V. K. K., Deng, S., Mitchell, M. C., & Smith, G. B. (2009). Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Science of the Total Environment*, 408(1), 1–13.
- [63] Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. (2007). *Desalination*, 202(1-3), 156–181.
- [64] Rasheed, T., Adeel, M., Nabeel, F., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2019). TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Science of the Total Environment*, 688, 299–311.
- [65] Siddeeg, S. M., Amari, A., Tahoona, M. A., Norah Salem Alsaiani, & Faouzi Ben Rebah. (2020). Removal of meloxicam, piroxicam and Cd²⁺ by Fe₃O₄/SiO₂/glycidyl methacrylate-S-SH nanocomposite loaded with laccase. *Alexandria Engineering Journal*, 59(2), 905–914.
- [66] Chen, D., Li, Y., Bao, M., Hou, Y., Jin, J., Yin, Z., & Wang, Z. (2019). Magnet-Responsive Silica Microrods as Solid Stabilizer and Adsorbent for Simultaneous Removal of Coexisting Contaminants in Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(16), 13786–13795.
- [67] Niraimathee, V. A., Subha, V., Ravindran, R. S. E., & Renganathan, S. (2016). Green synthesis of iron oxide nanoparticles from Mimosa pudica root extract. *International Journal of Environment and Sustainable Development*, 15(3), 227.
- [68] Kanagasubbulakshmi, S., & Kadirvelu, K. (2017). Green synthesis of Iron oxide nanoparticles using Lagenaria siceraria and evaluation of its Antimicrobial activity. *Defence Life Science Journal*, 2(4), 422.
- [69] Singh, J., Dutta, T., Kim, K.-H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. (2018). “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1).
- [70] Akintelu, S. A., Folorunso, A. S., Folorunso, F. A., & Oyebamiji, A. K. (2020). Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. *Heliyon*, 6(7), e04508.

-
- [71] Dadari, S., Rahimi, M., & Zinadini, S. (2021). Novel antibacterial and antifouling PES nanofiltration membrane incorporated with green synthesized nickel-bentonite nanoparticles for heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134116.
- [72] Martínez-Cabanas, M., López-García, M., Barriada, J. L., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2016). Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As(V) removal. *Chemical Engineering Journal*, 301, 83–91.
- [73] Zhi, J., Deng, S., Wang, Y., & Hu, A. (2015). Highly Ordered Metal Oxide Nanorods inside Mesoporous Silica Supported Carbon Nanomembranes: High Performance Electrode Materials for Symmetrical Supercapacitor Devices. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(16), 8530–8536.
- [74] Zhang, C., Luo, Q., Shi, J., Yue, L., Wang, Z., Chen, X., & Huang, S. (2017). Efficient perovskite solar cells by combination use of Au nanoparticles and insulating metal oxide. *Nanoscale*, 9(8), 2852–2864.
- [75] Nunes, D., Pimentel, A., Gonçalves, A., Pereira, S., Branquinho, R., Barquinha, P., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semiconductor Science and Technology*, 34(4), 043001.
- [76] Yu, C.W., Kim, J.T. (2010). Building pathology, investigation of sick buildings-VOC emissions. *Indoor and Built Environ.* 19, 30–39.
- [77] Habeebullah, T. M. (2014). Risk assessment of exposure to BTEX in the Holy City of Makkah. *Arabian Journal of Geosciences*, 8(2), 1155–1162.
- [78] Semarnat 2013.
- [79] Whitworth, K. W., Symanski, E., & Coker, A. L. (2008). Childhood Lymphohematopoietic Cancer Incidence and Hazardous Air Pollutants in Southeast Texas, 1995–2004. *Environmental Health Perspectives*, 116(11), 1576–1580.
- [80] Liu, Q., Liu, Y., & Zhang, M. (2013). Personal exposure and source characteristics of carbonyl compounds and BTEXs within homes in Beijing, China. *Building and Environment*, 61, 210–216.
- [81] Demirel, G., Özden, Ö., Döğeroğlu, T., & Gaga, E. O. (2014). Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 537–548.

-
- [82] Baghani, A. N., Rostami, R., Arfaeina, H., Hazrati, S., Fazlzadeh, M., & Delikhoon, M. (2018). BTEX in indoor air of beauty salons: Risk assessment, levels and factors influencing their concentrations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 159, 102–108.
- [83] Anastas, P. and Warner, J. (2014). *Green chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- [84] Anastas, P. T., & John Charles Warner. (2014). *Green chemistry : theory and practice*. Oxford University Press.
- [85] Paterson. (1999). *Phytochemical Methods. A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*. J. B. Harborne. 15 x 23.4 cm, 302 pp. London: Chapman & Hall, 1988. Price f79. ISBN 0-412-57260 (hardback). *Plant Pathology*, 48(1), 146–146.
- [86] Begum, S., Siddiqui, B. S., Khatoon, R., & Aftab, F. (2014). Phytochemical studies on *Syzygium aromaticum* Linn. *J. Chem. Soc. Pak*, 36(3), 512.
- [87] Kulshrestha, S., & Goel, A. (2021). A panoramic view on argemone mexicana: Its medicinal importance and phytochemical potentials. *Plant Archives*, 21(no 1).
- [88] Altameme, H. J., Hameed, I. H., & Abu-Serag, N. A. (2015). Analysis of bioactive phytochemical compounds of two medicinal plants, *Equisetum arvense* and *Alchemilla vulgaris* seed using gas chromatographymass spectrometry and fourier-transform infrared spectroscopy. *Malays. Appl. Biol*, 44(4), 47-58.
- [89] Zhao, T., Li, C., Wang, S., & Song, X. (2022). Green Tea (*Camellia sinensis*): A Review of Its Phytochemistry, Pharmacology, and Toxicology. *Molecules*, 27(12), 3909.
- [90] Chanda, P., Gupta, N., Kumari, A., Bhattacharya, S., Chakraborty, S., Pal, R., & Bhattacharjee, A. (2022). A review on pharmacological potential of Argemone mexicana in management of wound healing & antidiabetic activity. *no. June*.
- [91] El Ghallab, Y., Al Jahid, A., Jamal Eddine, J., Ait Haj Said, A., Zarayby, L., & Derfoufi, S. (2020). *Syzygium aromaticum* L.: Phytochemical investigation and comparison of the scavenging activity of essential oil, extracts and eugenol. *Advances in Traditional Medicine*, 20, 153-158.
- [92] Surbhi, Kumar, A., Singh, S., Kumari, P., & Rasane, P. (2023). Eucalyptus: phytochemical composition, extraction methods and food and medicinal applications. *Advances in Traditional Medicine*, 23(2), 369-380.
- [93] Izzreen, N. Q. (2019). Flavanols and Flavonols Content of *Camellia sinensis* with Different Maturity Stage Planted at Cameron Highland and Sabah Tea Plantation in Malaysia. *EC Nutrition*, 14, 07-13.
- [94] Abad, M. J., & Bermejo, P. (2006). *Baccharis* (Compositae): a review update. *Arkivoc*, 2007(7), 76–96.

-
- [95] Liu, Y., Tang, Y., Ren, S., & Chen, L. (2023). Antibacterial Components and Modes of the Methanol-Phase Extract from *Commelina communis* Linn. *Plants*, 12(4), 890–890.
- [96] Endonova, G. B., Antsupova, T. P., Zhamsaranova, S. D., & Lygdenov, D. V. (2015). Study of flavonoid and antioxidant activity of *Saponaria officinalis* L. that occurs in buryatia. *Biosciences Biotechnology Research*, 12(3).
- [97] Plaskova, A., & Mlcek, J. (2023). New insights of the application of water or ethanol-water plant extract rich in active compounds in food. *Frontiers in Nutrition*, 10, 1118761.
- [98] Lim, K. J. A., Cabajar, A. A., Lobarbio, C. F. Y., Taboada, E. B., & Lacks, D. J. (2019). Extraction of bioactive compounds from mango (*Mangifera indica* L. var. Carabao) seed kernel with ethanol–water binary solvent systems. *Journal of Food Science and Technology*, 56(5), 2536–2544.
- [99] Shah, M. A., Bosco, S. J. D., & Mir, S. A. (2014). Plant extracts as natural antioxidants in meat and meat products. *Meat Science*, 98(1), 21–33.
- [100] Asija, R., Kumawat, R., Sharma, D., & Sagar, P. (2015). Evaluation of Anti -cancer Activity of Ethanolic Extract of *Spinacia oleracea* by High Throughput Screening. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 33(2), 225–227.
- [101] Cao, J., Cao, J., Wang, H., Chen, L., Cao, F., & Su, E. (2020). Solubility improvement of phytochemicals using (natural) deep eutectic solvents and their bioactivity evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 113997–113997.
- [102] Phaechamud, T., Tuntarawongsa, S., & Charoensuksai, P. (2015). Evaporation Behavior and Characterization of Eutectic Solvent and Ibuprofen Eutectic Solution. *AAPS PharmSciTech*, 17(5), 1213–1220.
- [103] Thu, T., Nguyễn Hoài Nam, Do Hai Doan, My, T., Bui Thuc Quang, Phạm Hồng Nam, Phan Quoc Thong, N.X. Phuc, & Phuong Thu Ha. (2016). Folate attached, curcumin loaded Fe₃O₄ nanoparticles: A novel multifunctional drug delivery system for cancer treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 172, 98–104.
- [104] Laboukhi-Khorsi, S., Daoud, K., & Chemat, S. (2017). Efficient Solvent Selection Approach for High Solubility of Active Phytochemicals: Application for the Extraction of an Antimalarial Compound from Medicinal Plants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 4332–4339.
- [105] ark, D.-H., Yang, J.-H., Ajayan Vinu, Elzatahry, A. A., & Choy, J.-H. (2016). *X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopic analyses for intercalative nanohybrids with low crystallinity*. 9(2), 190–205.

-
- [106] Jenkins, R., & Snyder, R. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. Wiley-Interscience.
- [107] Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667.
- [108] Chircov, C., Spoială, A., Păun, C., Crăciun, L., Fikai, D., Fikai, A., Andronescu, E., & Turculeț, Ș. C. (2020). Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents. *Molecules*, 25(17), 3814.
- [109] Analía Natalí Arias, Jhonny Villarroel-Rocha, Karim Sapag, María Fernanda Mori, Planes, G. A., Flexer, V., & Alvaro Yamil Tesio. (2021). One-pot synthesis of hierarchical porous carbons with extended ultramicropores: New prospective materials for supercapacitors. *Carbon Trends*, 5, 100110–100110.
- [110] Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4(4), 559–566.
- [111] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- [112] Hejna, J. (2006). Topographic and material contrast in low-voltage scanning electron microscopy. *Scanning*, 17(6), 387–394.
- [113] Sh. Sohrabnezhad, & M. Karamzadeh. (2017). Enhancement in visible light photocatalytic activity by embedding Cu nanoparticles over CuS/MCM-41 nanocomposite. *Applied Physics A*, 123(7).
- [114] Marcoulides, G. A., & Hershberger, S. L. (2014). *Multivariate Statistical Methods : a First Course*. Taylor and Francis.
- [115] Rivera. (2020). Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro por ablación láser en medio acuoso. *Unal.edu.co*.
- [116] Estelrich, J. & Pons, M. (1991). La espectroscopía de correlación fotónica y sus aplicaciones, *Industria farmacéutica: Equipos, procesos y tecnología* 4, 81-86.
- [117] John Bradford Bishop, Martin, J. C., & Rosenblum, W. M. (1991). A light scattering method for qualitatively monitoring aggregation rates in macromolecular systems. *Journal of Crystal Growth*, 110(1-2), 164–170.
- [118] Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, 8, 409-427.

-
- [119] Said A., Décultot, D., Farid C., Fernand L., & Younes K. (2023). Experimental study of the bistatic acoustic scattering from cylindrical shell. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 186, 109892–109892.
- [120] 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. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834–10843.
- [121] Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 125(3), 170-223.
- [122] Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112.
- [123] Saleh, T. A. (2021). Synthesis of hybrid materials: methods and classification. *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites*, 177–212.
- [124] Vedrine, J. C. (2016). Heterogeneous catalytic partial oxidation of lower alkanes (C 1 –C 6) on mixed metal oxides. *Journal of Energy Chemistry*, 25(6), 936–946.
- [125] Abdel, M. S., Betiha, M. A., Shaban, S. A., Elsabagh, A. M., Abd, R. M., & Fathy. (2015). Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(1), 49–57.
- [126] Li, Y., Yang, Q., Yang, J., & Li, C. (2006). Synthesis of mesoporous aluminosilicates with low Si/Al ratios using a single-source molecular precursor under acidic conditions. *Journal of Porous Materials*, 13(3-4), 187–193.
- [127] Shi, L., Wang, K., Yang, C., Qian, H., Liu, D., & Pan, R. (2018). Synthesis, characterization of Nafion-functionalized MCM-41 and its catalytic application in preparation of CL-20 via HNO 3 electrolyte involved nitration of TAIW. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(5), 588–593.