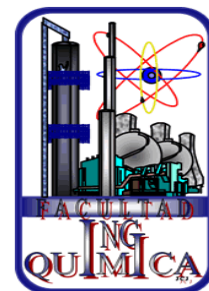


Benemérita Universidad Autónoma De Puebla



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Síntesis y caracterización de sílice mesoporoso
cargado con dodecilamina utilizando
Pluronic P123 como surfactante”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

Jordi Castro León

Director de Tesis:

Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Co Director de Tesis:

Dr. Efraín Rubio Rosas

Puebla, Pue. Junio 2018

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis sinodales Dra. Gabriela y Dra. Deisy por haber aceptado ser mis jueves y evaluadores en este proyecto tan importante para mi persona.

Agradezco a mis asesores, Dr. Jenaro y Dr. Efraín por el apoyo y la asesoría que me han dado desde hace varios años que los conozco y ahora ayudándome con la conclusión de mis estudios universitarios, le presentación de mi tesis.

De igual manera agradezco a todos mis amigos y amigas que me han acompañado en este viaje y por siempre estar al pendiente de mí en las adversidades y alegrías que hemos compartido, porque los amigos son nuestra segunda familia.

Finalmente, las personas que han hecho posible que yo esté donde estoy parado hoy en día, que nunca me han abandonado, siempre me han acompañado y en ocasiones dado un impulso para seguir adelante y jamás rendirme, **INFINITAMENTE AGRADECIDO** con mi FAMILIA.

“...I’m gonna show you, how great I am” – Muhammad Ali

ÍNDICE

TESIS PROFESIONAL	I
RESUMEN	VI
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	VII
OBJETIVOS	VIII
HIPÓTESIS	IX
JUSTIFICACIÓN	X
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	1
MATERIAL MESOPOROSO	2
MATERIAL M41S	4
MATERIAL SBA	5
APLICACIONES DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS	6
MÉTODOS PARA SÍNTETIZAR MATERIALES MESOPOROSOS	8
MÉTODO SOL-GEL	8
TÉCNICA DE PLANTILLA ASISTIDA.	9
TÉCNICA DE MICROONDAS ASISTIDAS	10
SURFACTANTE	11
CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES	12
CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA	17
TIPOS DE MICELAS	19
FORMACIÓN DE MICELAS A PARTIR DEL PLURONIC P123	21
AGENTES INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	22
FUNCIONALIDAD DE INHIBIDOR	23
ESTADOS DEL ARTE	24
CAPÍTULO II METODOLOGÍA	27
SÍNTESIS DEL SÍLICE MESOPOROSO	28
MATERIALES	28
SÍNTESIS DE LA SÍLICE MESOPOROSO.	28
INCORPORACIÓN DEL AGENTE INHIBIDOR	30
INCORPORACIÓN DEL AGENTE INHIBIDOR.	30

CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	32
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	32
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)	33
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	34
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	34
ANÁLISIS SUPERFICIAL BRUNAUER EMMETT TELLER (BET)	35
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (AT).	36
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	37
CAPÍTULO III RESULTADOS Y CONCLUSIÓN	39
RESULTADOS	40
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	40
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	41
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)	42
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	43
ANÁLISIS BRUENAUER EMMETT TELLER (BET)	44
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)	48
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (AT)	50
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	53
CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	60

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Microscopía electrónica de transmisión de un material mesoporoso.</i>	2
<i>Figura 2. Esquema de síntesis de materiales mesoporosos</i>	9
<i>Figura 3. Molécula de un surfactante</i>	11
<i>Figura 4. Clasificación de los surfactantes</i>	13
<i>Figura 5. Formación de micela.</i>	16
<i>Figura 6 Molécula de surfactante Pluronic P123</i>	17
<i>Figura 7. Concentración micelar crítica</i>	18
<i>Figura 8. Tipos de micelas</i>	20
<i>Figura 9. Formación de micelas Pluronic P123</i>	22
<i>Figura 10. Material mesoporoso cargado con inhibidor</i>	23
<i>Figura 11. Diagrama de la síntesis de la sílice mesoporoso</i>	30
<i>Figura 12. Incorporación de los agentes inhibidores</i>	32
<i>Figura 13. Equipo Bruker modelo D8 Discover utilizado para realizar DRX</i>	33
<i>Figura 14. Equipo Bruker, modelo Vertex 70 empleado para realizar EITF.</i>	33
<i>Figura 15. Equipo JSM-6610LV de la marca JEOL usado para realizar MEB</i>	34
<i>Figura 16. Equipo JEM2010 FEG modelo JEOL para realizar MET.</i>	35
<i>Figura 17. Equipo Quantochrom Autosorb-1, analizador de área de superficie ASIC-VP7</i>	36
<i>Figura 18. Equipo Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter usado para AT.</i>	37
<i>Figura 19. Equipo Reference 600 Potentiosta/Galvanostat(ZRA Gamry Instruments para EIE.</i>	38
<i>Figura 20. Sílice mesoporoso</i>	40
<i>Figura 21. Imágenes por el SEM de sílice mesoporoso acercamiento A) 2500x y B) 5000x</i>	41
<i>Figura 22. Imágenes de TEM de sílice mesoporoso</i>	42
<i>Figura 23. Espectroscopia de FTIR del sílice mesoporoso calcinado y Pluronic P123</i>	43
<i>Figura 24. Difractograma de sílice mesoporoso</i>	44
<i>Figura 25. Isotermas de adsorción y desorción de sílice mesoporoso</i>	46
<i>Figura 26. Distribución de tamaño de poro por método BJH</i>	47
<i>Figura 27. Espectroscopia de EITF de sílices incorporadas con dodecilamina</i>	49
<i>Figura 28. Espectroscopia de EITF de sílice incorporado con inhibidor comercial</i>	50
<i>Figura 29. AT de sílice mesoporoso incorporado con dodecilamina</i>	51
<i>Figura 30. AT de sílice mesoporoso incorporado con inhibidor comercial</i>	52
<i>Figura 31. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 0 y 1.</i>	54
<i>Figura 32. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 3 y 4</i>	55
<i>Figura 33. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 24 y 25.</i>	56
<i>Figura 34. Evolución de impedancia de las muestras</i>	57

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Reactivos de la síntesis e incorporación agente inhibidor</i>	28
<i>Tabla 2. Concentración de agentes inhibidores</i>	30
<i>Tabla 3. Resultados del análisis BET</i>	47
<i>Tabla 4. Pérdidas de peso de sílice incorporado con dodecilamina</i>	51
<i>Tabla 5. Pérdidas de peso de sílice mesoporoso incorporado con inhibidor comercial</i>	53

RESUMEN

Se sintetizó sílice mesoporoso por el método sol-gel utilizando tetraetoxisilano como fuente de sílice y Pluronic P123 como surfactante. Después de la síntesis la muestra se calcinó para eliminar el surfactante y el sílice mesoporoso obtenido se sometió a inmersión en soluciones de dos inhibidores: dodecilamina y un inhibidor comercial, en etanol a tres concentraciones: 0.5, 1 y 2 % relación masa-volumen, con el objetivo de cargar el material mesoporoso con dodecilamina. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), análisis superficial Brunauer Emmet Teller (BET) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Las técnicas de caracterización DRX, TEM y BET mostraron que se obtuvo sílice mesoporoso con un tamaño de poro de 4.5 nm, el análisis de TGA y FTIR confirmaron que el sílice mesoporoso absorbió parte de los inhibidores. Para comprobar la liberación del inhibidor, se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a pH ácido utilizando un sustrato de acero al carbono. Los resultados de EIS mostraron que el sílice mesoporoso cargado con 0.02 % masa-volumen presenta los mejores resultados.

Planteamiento del Problema

La corrosión ha sido un problema que ha afectado diferentes áreas en nuestro entorno por ejemplo, en la industria, en nuestros hogares, entre algunas otras áreas. Una forma de protección de la corrosión son los recubrimientos convencionales, sin embargo a pesar de los avances tecnológicos, estos recubrimientos tienen un tiempo de vida limitado, ya que cuando se dañan debido al desgaste normal es necesario reemplazarlos, lo cual genera pérdidas económicas, por lo tanto es necesario seguir realizando nuevas investigaciones para mejorar el desempeño los recubrimientos protectores. Una forma de mejorar las propiedades de los recubrimientos puede ser insertando materiales mesoporosos en una matriz polimérica, estos materiales mesoporosos tienen el potencial para almacenar especies químicas que pueden ser liberadas de forma controlada proporcionando nuevas propiedades a los recubrimientos de tal manera que permite aumentar el tiempo de vida útil de los recubrimientos.

Objetivos

GENERAL

- Sintetizar y caracterizar sílice mesoporoso utilizando como surfactante Pluronic P123 para utilizarla como reservorio de agentes inhibidores de la corrosión.

ESPECÍFICOS

- Sintetizar sílice mesoporoso por el método sol-gel.
- Caracterizar el sílice mesoporoso por medio de las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EI-TF) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- Determinar el área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- Dopar el material mesoporoso con dos inhibidores de corrosión.
- Caracterización de sílice mesoporoso cargado con los inhibidores por las técnicas de caracterización: Análisis Termogravimétrico (AT), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EI-TF) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Hipótesis

El sílice mesoporoso sintetizado a partir del Pluronic P123 puede ser utilizado como reservorio para introducir diversas especies químicas para dar una funcionalidad específica, por lo tanto es capaz de adsorber o almacenar compuestos activos tales como inhibidores de corrosión como la dodecilamina con una potencial aplicación en recubrimientos anticorrosivos.

Justificación

La síntesis de un material mesoporoso puede tener aplicación en el mejoramiento de los recubrimientos protectores así como en otras diferentes áreas de investigación, las principales propiedades que distinguen a los materiales mesoporosos es una gran área superficial, ordenamiento estructurado y los espacios o huecos intersticiales que posee, tales características los hacen excepcionalmente adecuados para utilizarlos como reservorios para diferentes especies químicas.

Capítulo I

Antecedentes

MATERIAL MESOPOROSO

El material mesoporoso, es definido por la IUPAC, como un material con poros libres con diámetros con un rango de 2 a 50 nanómetros. Entre sus principales características se encuentra, su mesoestructura altamente ordenada, una gran área superficial, la cual permite la adsorción de grandes moléculas para diferentes aplicaciones. (Rahmat, Zuhairi Abdullah, & Rahman Mohamed, 2010).

Cualquier material consistente de átomos unidos por enlaces químicos y con espacios a lo largo del mismo, con una formación de átomos unidos por enlaces que son más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, es considerado como el anfitrión. Las aberturas o espacios que posee entre las cadenas de átomos se les determina como: poros. Los espacios que no son poros, son llamados espacios intersticiales. Si su diámetro libre es inferior a 2.5 Angstroms (\AA) en tres direcciones, al menos aproximadamente, ortogonales, puede ser simplemente grande para acomodar un átomo intersticial o un ion pequeño, usualmente monoatómico. Los poros puede que se encuentren vacíos u ocupados por la especie invitada. (Liebau, 2003).

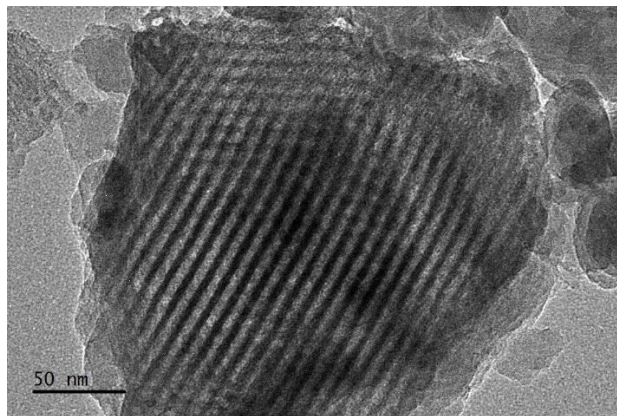


Figura 1. Microscopía electrónica de transmisión de un material mesoporoso.

La mayoría de las síntesis enfocadas para la formación de materiales mesoporosos inorgánicos en general, están basados en el uso de plantillas de moléculas orgánicas que son usadas en diferentes procesos de ensamblado o plantillas texturales alrededor del cual el precursor inorgánico puede condensarse. Por lo que, también mecanismos de síntesis libres de las plantillas como el mecanismo de nanoconstrucción de bloques y otros enfoques han sido reportadas.

Una gran diversidad en los enfoques de síntesis es conocida por la formación de diferentes materiales, materiales similares pueden ser realizados por diferentes métodos de síntesis y surfactantes, de los cuales nos permiten otros parámetros para ser alterados o controlados. Como diferencias en los radios químicos, la naturaleza de los químicos y aditivos que son aplicados como temperaturas y tiempos de síntesis, también configuraciones alternativas de síntesis y combinaciones han sido usadas para la obtención de las condiciones de síntesis necesarias. Por ésta razón, el conocimiento de los métodos y parámetros que influyen el material final nos permitirá el tamaño de poro, el control de la morfología y propiedades estructurales del material. Simplificando, la síntesis y control de la síntesis del material mesoporoso, se pueden limitar por la alteración de la combinación de la elección del tipo surfactante, el mecanismo específico del tipo de surfactante o del precursor de sílice. (Meynen, Cool, & Vansant, 2009)

El primer material mesoporoso ordenado que fue reportado fue primeramente reportado en 1991 por la empresa Mobil Oil Corp. Ésta invención relaciona para una nueva síntesis de materiales cristalinos porosos y empleado posteriormente como absorbente y en conversión catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos, el cuál

exhibe una amplia e inusual capacidad de absorción y un arreglo de poros de tamaño uniforme con un máxima sección transversal de menos de 13 Å (angstroms) (United States Patente nº 5,057,296, 1990).

Material M41S

Éstos materiales fueron reportados como sílices del tipo M41S. Es un término genérico para varios tipos de materiales MCM (Composición de Materia Mobil) en el rango de mesoporos. Todos los materiales M41S tienen poros uniformes bien definidos que son ordenados en un amplio rango. Por lo que, las paredes de los poros consisten en sílice amorfa que puede contener varios heteroelementos como ejemplos, aluminio, titanio, cobalto, zirconio, cobre, fierro, zinc, entre algunos otros. Por medio de cambio de condiciones de síntesis, se puede alterar el ordenamiento de los materiales y más adelante, crear nuevos tipos de estructuras pertenecientes a las de la familia M41S.

Las tres estructuras más importantes de estos materiales son MCM-41 la cual es una estructura hexagonal, MCM-48 con una estructura cúbica y MCM-50 con una estructura laminar. Los parámetros clave para la síntesis de materiales M41S son la composición del hidrogel, el tipo y la longitud del surfactante, la alcalinidad, la temperatura y el tiempo de síntesis de los mismos. Los materiales M41S pueden ser sintetizados como materiales pulverizados, películas delgadas sobre distintos soportes o como materiales monolíticos. (Meynen, Cool, & Vansant, 2009)

Material SBA

En 1998 Dongyun Zhao y co., sintetizaron una nueva familia de materiales de sílice mesoporosos altamente ordenados, el uso de copolímeros tribloque anfifílicos para la directa organización de polimerizar especies sílices, resulto en la preparación estructuras de sílice de mesoporos hexagonales bien ordenados, con dimensiones de poro uniformes de aproximadamente 300 Å. (Zhao, y otros, 1998)

Diferentes materiales con arreglos periódicos han sido denotados como materiales SBA (Santa Barbara Acidos), han sido sintetizados en medios ácidos y por el uso de copolímeros tribloque no iónicos disponibles comercialmente ($\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$), una gran variedad de estructuras han sido reportadas en la literatura, como ejemplos están SBA-1 estructuras cúbicas, SBA-11 con estructuras hexagonales en 3D, SBA-14 estructuras laminares, SBA-15 estructuras hexagonales en 2D, entre muchas otras. Los materiales SBA-15 de manera inmediata, acapararon la atención por sus características deseables y recientemente es la SBA más intensamente estudiada. El tamaño de los microporos fue que dependía de las condiciones de síntesis (Meynen, Cool, & Vansant, 2009).

Los materiales SBA-15 pueden ser sintetizados sobre un rango de composiciones y condiciones de reacción de mezcla de reacción, El uso de concentraciones de copolímeros en bloque superiores al 6% en peso, producen gel de sílice o no se precipita la sílice, mientras que concentraciones del copolímero inferiores al 0.5% en peso, resulta solo en sílice amorfo. La preparación del material SBA-15 se ha alcanzado en un rango de temperaturas aproximadas de 35 a 80° C. En cambio a temperatura ambiente, solo sílice amorfa pulverizada o producto pobremente ordenados son obtenidos. Por otro lado,

altas temperaturas, superiores a 80° C cosecha gel de sílice. Las fuentes de sílice adecuadas para la síntetización de dichos materiales son Tetraetoxisilano (TEOS), Tetrametoxisilano (TMOS) y Tetrapropoxisilano (TPOS). Mesoporos hexagonales SBA-15 han sido formados en medios ácidos ($\text{pH} < 1$) con HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . En caso de realizarse a pH mayores en un rango de 2 a 6, la sílice no precipita y se forman geles de sílice. En cambio con pH igual a 7, solo se obtiene sílice amorfa o desordenada. (Zhao, y otros, 1998)

APLICACIONES DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS

Los materiales mesoporoso, debido a sus diferentes propiedades que posee, ha incrementado un interés en diferentes áreas de investigación. Entre las cuales se encuentran medicina, catalizadores, remediación de aguas residuales, protección para la corrosión, entre algunas otras.

Para el área de la medicina, se empieza a realizar pruebas para emplear nanocontenedores de sílice mesoporoso como atractivos medios de transporte y liberación de medicamentos. Entre los experimentos, está la incorporación de sulfasalazina en su estructura porosa, para su liberación. (Ghasemi, 2017)

Las moléculas mesoporosas presentan una alta área superficial, con dimensiones de poro regulares. Ésta propiedad es de gran utilidad, para la producción de vehículos en los que se pueden apoyar las fases catalíticamente activas tales como heteropoliácidos, aminas, complejos de metales de transición y óxidos. La gran área superficial de los mesoporos ordenados junto con la presencia de grupos capaces de ser funcionalizados

ha sido de gran utilidad para soportar óxidos metálicos y compuestos organometales que logran dispersiones muy altas de la fase activa.

Existe una gran cantidad de conocimiento sobre soporte de metales en portadores, como carbono y zeolitas, entre otros, y sobre el logro de altas dispersiones de metales. Las superficies muy altas de materiales mesoporosos ordenados ofrecen nuevas posibilidades para obtener catalizadores de metales nobles altamente dispersos. (Corma, 1997)

Para la remediación de aguas residuales, se han sintetizado sílices mesoporosos magnéticos, con los cuales se ha estudiado su capacidad para absorber especies catiónicas o aniónicas. (Brigante, Pecini, & Avena, 2016)

Entre las aplicaciones, se encuentra también la sintetización de nanopartículas de sílice, empleados como reservorios de dodecilamina, como un sistema activo de protección contra la corrosión, un tema de gran relevancia para la ciencia de la protección de la corrosión. (Falcón J. B., 2013)

Uno de los métodos de combatir las especies corrosivas, es el uso de recubrimientos de sistemas poliméricos, que se aplican sobre la superficie metálica, creando una barrera. Desafortunadamente, la aplicación de recubrimientos para la protección de los metales ha sido limitada por diversas razones. Como el consumo de las cargas de las láminas de los polímeros y se deteriora el rendimiento del mismo. Por lo cual se ha probado nanocontenedores de sílice mesoporoso pulverizado como huésped de un inhibidor de la corrosión y dispersado en la matriz. (Saremi, 2014)

MÉTODOS PARA SÍNTETIZAR MATERIALES MESOPOROSOS

A partir del descubrimiento de los materiales mesoporosos por la empresa Mobil en 1992, dichos materiales han incrementado su interés debido a las propiedades que posee, como estructura de poro deseable, morfología de superficie, enorme volumen de poro y la habilidad de fácil funcionalización. A lo largo de la historia, se han empleado una variedad de métodos para sintetizar sílices mesoporosos, como el método Sol-Gel, técnica de microondas asistidas, técnica de grabado químico y aprovechamiento de plantillas. (Kumar, Malik, & Purohit, 2017)

Método Sol-Gel

El proceso de sol-gel es una técnica química la cual es ampliamente empleada en los campos de ciencia de materiales e ingeniería de cerámicos, otro de los nombres usados para éste proceso es método de deposición de solución química. En el proceso del sol-gel, al comenzar una solución coloidal, está preparado para el crecimiento de la una red inorgánica y luego el proceso de gelificación del sol, se lleva a cabo afuera para formar una red en una fase líquida continua, el precursor empleado para la síntesis de dichos coloides, usualmente consisten de un elemento de metal o metaloide rodeado por varios reactivos. El material inicial es procesado para formar un óxido y formar un gel en contacto con agua o ácido diluido.

La eliminación del líquido del sol produce el gel, el tamaño y forma de la partícula son controlados por la transición sol/gel. La calcinación del gel produce el óxido. Las reacciones involucradas en la química del sol-gel son principalmente basadas en la

hidrolisis posterior a la condensación de alcóxidos metálicos. Hoy en día este método es ampliamente utilizado para sintetizar materiales mesoporosos con diferentes morfologías. Para la síntesis de material mesoporoso mediante el proceso de sol-gel, se pueden usar diferentes plantillas como agentes directores de estructura tales como surfactantes catiónicos, copolímeros tribloque y moléculas pequeñas orgánicas, en la Figura 2 se presenta un esquema de la síntesis de materiales mesoporosos. (Kumar, Malik, & Purohit, 2017)

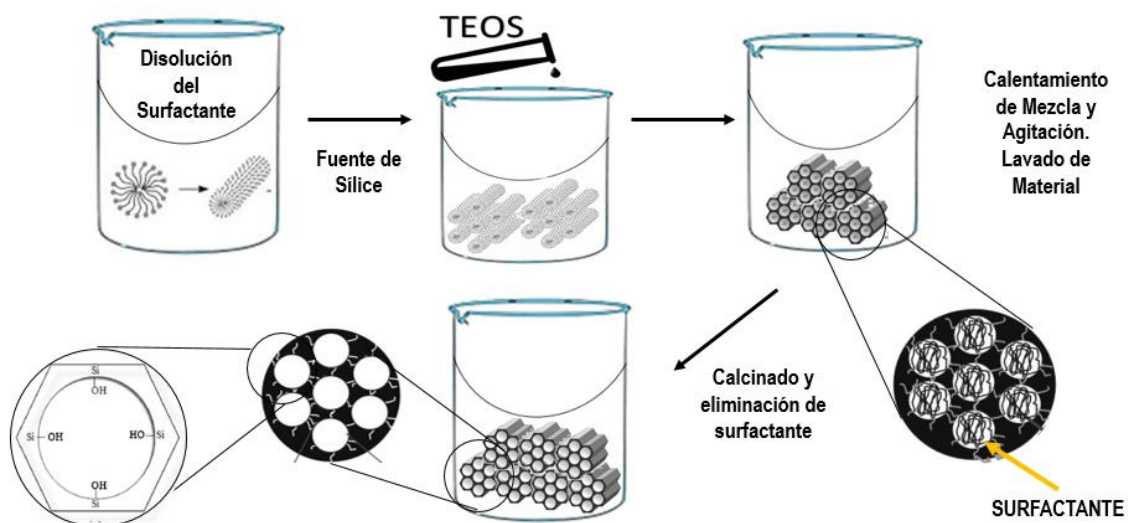


Figura 2. Esquema de síntesis de materiales mesoporosos

Técnica de plantilla asistida.

Técnica de plantilla asistida es bien conocida y una técnica barata para sintetizar materiales mesoporosos ordenados. En ésta técnica, una plantilla es usada para sintetizar materiales mesoporosos, puede clasificarse dentro de dos categorías una es método exoplantilla (creación de plantillas de materia dura) y otra endoplantilla (creación

de plantillas de materia suave) es usada como plantilla para síntesis de materiales mesoporosos ordenados.

En endoplantillas no se usa plantillas sólidas rígidas. Por lo tanto también se les conoce como método de plantilla suave. En el método de exoplantillas, un sólido poroso es empleado como la plantilla en lugar del surfactante. Por lo tanto éste método es conocido como “plantilla de materia dura”. Los espacios huecos que provee el marco de la exoplantilla son llenados con un precursor inorgánico el cual es transformado bajo condiciones deseadas. De esta manera, el sistema de los poros de la plantilla se copia como si fuera una imagen negativa después de la eliminación del marco de referencia de la exoplantilla llena. (Kumar, Malik, & Purohit, 2017)

Técnica de Microondas Asistidas

El proceso hidrotermal de microondas fue descubierto en 1992 y este proceso se utiliza para la síntesis rápida de numerosos óxidos cerámicos, fases hidroxiladas, materiales porosos y polvos metálicos. La síntesis asistida por microondas para hacer tamices moleculares es relativamente una nueva técnica en el campo del área de tecnología de la investigación. Usando este proceso, se fabrican varios tipos de zeolita (zeolita A, Y, MCM-41, etc.). También se han aceptado técnicas asistidas por microondas para la síntesis de materiales mesoporosos.

Se informó que los materiales mesoporosos MCM-41 pueden obtenerse mediante calentamiento por microondas utilizando el Cetil Trimetil Amonio Bromuro (CTAB) como plantilla y se encontró que el resultado por calentamiento con microondas, materiales

mesoporosos altamente ordenados se pueden sintetizar en un tiempo muy corto. Las microondas pueden proporcionar un alto calentamiento localizado que puede ser mayor que la temperatura registrada del recipiente de reacción. Por lo tanto, en algún momento, el microondas es la mejor forma de sintetizar materiales mesoporosos y otros materiales no esenciales. (Kumar, Malik, & Purohit, 2017)

SURFACTANTE

Los surfactantes son productos muy versátiles de la industria química, que aparecen en diversos productos, como el aceite de los motores, la farmacéutica, los detergentes que se emplean en lavanderías y en nuestras casas. En la última década se ha expandido la aplicación de los mismos en otras áreas. Un surfactante es una sustancia, que presente a bajas concentraciones en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en la superficie o interfases de un sistema y de alterar en cierto grado las energías libres superficiales o interfases de dichas superficies o interfases.

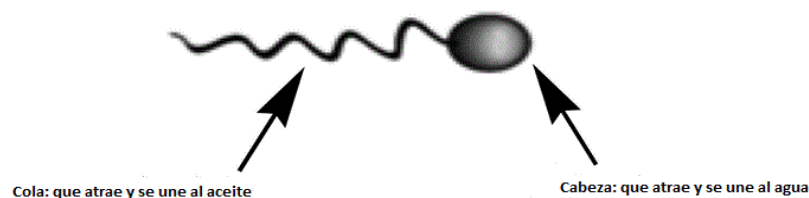


Figura 3. Molécula del un surfactante

Surfactantes tienen la estructura molecular característica consistiendo de un grupo estructural que posee muy poca atracción por el solvente, conocido como el grupo liofóbico unido a un grupo que posee una fuerte atracción hacia el solvente, llamado grupo

liofílico. Ésta estructura es conocida como una estructura anfipática. Cuando una molécula con una estructura anfipática es disuelta en un solvente, el grupo liofóbico puede distorsionar la estructura del solvente, incrementando la energía libre del sistema. Cuando esto sucede, el responde en cierto modo en orden para minimizar el contacto entre el grupo liofóbico y el solvente. En el caso de que un surfactante se disuelva en un medio acuoso, el grupo liofóbico distorsiona la estructura del agua. Como resultado de la distorsión, algunas de las moléculas del surfactante, son expulsadas para la interface del sistema, con sus grupos hidrofóbicos orientados predominantemente hacia el aire para disminuir el contacto entre las moléculas del agua y dichos grupos. La estructura química del agrupamiento adecuado de la parte liofóbica y liofílica de la molecula de surfactante varia respecto a la naturaleza del solvente y las condiciones de uso. (Rosen & Kunjappu, 2012)

CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofóbico, los surfactantes se clasifican de la siguiente manera:

- Aniónicos. La parte superficial activa de la molécula posee una carga negativa.
- Catiónicos. La porción superficial activa de la molécula posee una carga positiva.
- Zwitterionic. Ambas carga se encuentran presentes en la parte superficial activa.
- Noiónicos. La parte superficial activa no presenta una carga aparente.

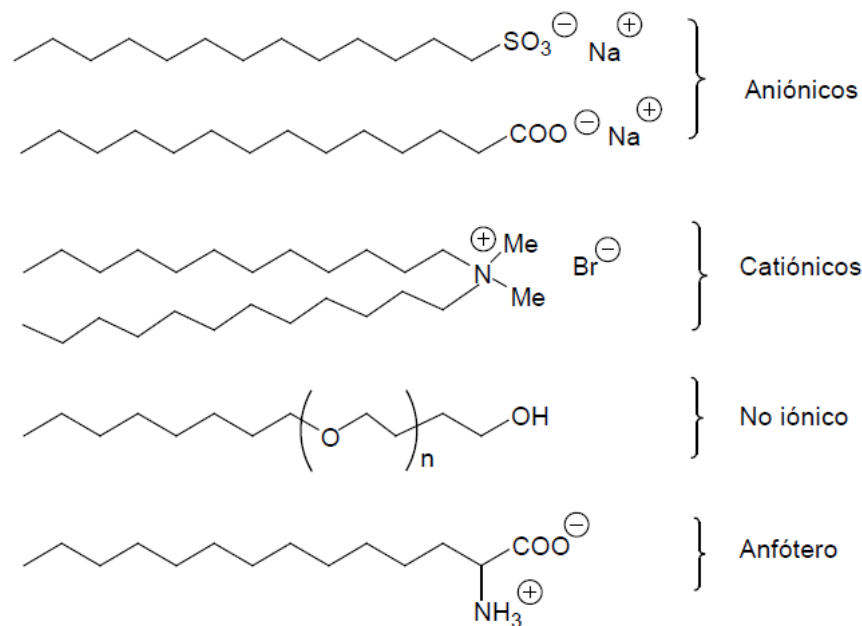


Figura 4. Clasificación de los surfactantes

Los **surfactantes aniónicos** es la mayor clase de materiales que se consumen, entre 70 y 75% de los surfactantes son de ésta clase, a su vez se dividen en jabones o carboxilatos alcalinos, los de mayor producción además de sulfatos y sulfanatos y en una proporción menor los fosfatos. (Meyers, 2006)

Su característica principal es que son aquellos surfactantes que están cargados con una carga negativa, que se puede utilizar para cambiar la carga negativa de alguna superficie a una carga positiva y una de las desventajas es que son muy sensibles a cationes di o tri covalentes. (Rosen & Kunjappu, 2012)

Los **surfactantes catiónicos** la parte activa de la carga es positiva, algunas de las ventajas que nos aportan éste tipo de surfactante es que es compatible con los surfactantes, noionicos y zwitteronic, también se absorben fácilmente en superficies sólidas que generalmente poseen una carga negativa, además le pueden comunicar

otras características al sustrato. Aunque estos surfactante, en su mayoría no son compatibles con los surfactantes aniónicos, incluso el precio de dichos surfactantes es más caro que los aniónicos y noionicos, y su poder detergente es de pobre desempeño e igualmente con la suspensión de carbón. (Rosen & Kunjappu, 2012)

Además los surfactantes catiónicos, tomaron relevancia por su potencial comercialización de sus propiedades bacterioestáticas que fue reconocida en 1938. A partir de ahí, los materiales fueron introducidos en cientos de productos comerciales, Actualmente surfactantes catiónicos, juegan un rol importante como agentes antisépticos en cosméticos, en general como fungicidas y germicidas, como suavizantes de telas y acondicionadores del cabello, y en una serie de aplicaciones químicas a granel. (Meyers, 2006).

Los **zwitteronic o anfóteros** tienen la capacidad de ser compatibles con cualquier otro surfactante, sin importar su carga, se pueden absorber en superficies con carga positiva o negativa sin la necesidad de formar una capa hidrofóbica en la superficie, además de ser menos irritantes al contacto con la piel o los ojos. (Rosen & Kunjappu, 2012)

A pesar que los materiales anfóteros representan una pequeña porción de la producción total a nivel mundial, su posición en el mercado ha incrementado significativamente, por sus propiedades como material imparcial. Es particularmente importante que ellos comúnmente presentan una sinergia cuando son empleados con otra clase de surfactantes. Su naturaleza puede hacerlos especialmente útiles en

aplicaciones que requieran contacto biológico, como los champús para bebés. (Meyers, 2006)

Los **surfactantes noionicos** tienen la facilidad de que son compatibles con cualquiera de los surfactantes anteriormente mencionados, están libres de electrolitos, son resistentes al agua dura, cationes metálicos polivalentes, solubles en agua y compuestos orgánicos, incluyendo hidrocarburos, a pesar de que generalmente se encuentran en estado líquido o pasta. Se adsorben dentro de superficies con cualquiera de los grupos, hidrofílico o hidrofóbico orientados hacia la superficie, dependiendo de la naturaleza de la superficie. Si los grupos polares son aptos de enlazarse con el grupo hidrofílico del surfactante que está presente en la superficie, entonces el surfactante probablemente sea adsorbido con su grupo hidrofílico orientado hacia la superficie, haciendo la superficie más hidrofóbica, si grupos están ausentes de la superficie, entonces el surfactante será probablemente orientado con su grupo hidrofóbico hacia la superficie, haciéndolo más hidrofílico. Entre los efectos generales de la naturaleza del grupo hidrofóbico son el incremento de la tendencia a adsorber en la interfase o para formar agregados, llamados micelas. Además provoca un empaquetamiento más flexible de las moléculas de surfactante.

De manera particular, los surfactantes no iónicos poseen características importantes para la sintetizar un material mesoporoso, entre las principales ventajas para considerar a un surfactante no iónico se encuentran: la disponibilidad generalmente como un material cien por ciento libre de electrolitos. Puede hacerse resistente al agua dura,

cationes metálicos polivalentes, electrolito a una alta concentración, soluble en agua y en disolventes orgánicos, incluyendo hidrocarburos. (Rosen & Kunjappu, 2012)

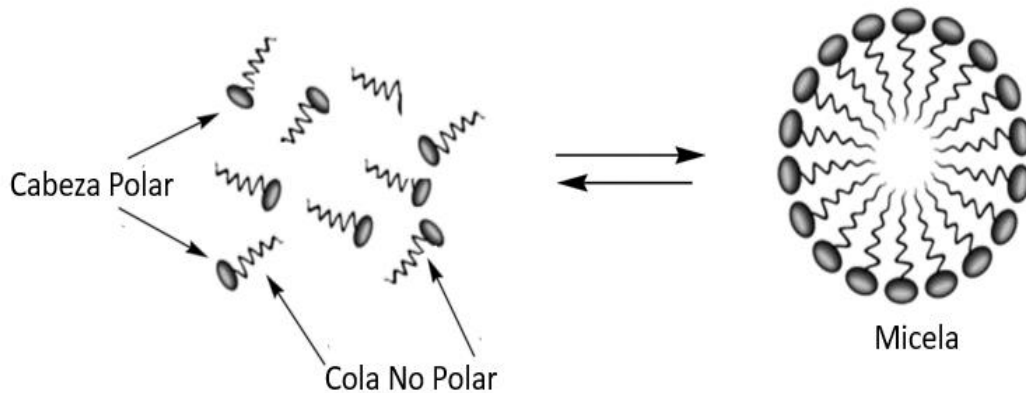


Figura 5. Formación de micela.

Aunque los dos tipos de surfactantes discutidos hasta ahora pueden caracterizarse por la existencia de una carga eléctrica neta en la molécula que imparte un grado requerido de solubilidad, tal situación no es un requisito fundamental para la existencia de actividad superficial en el agua. Algunas de las ventajas más importantes pueden incluir una sensibilidad significativamente menor a la presencia de electrólitos en el sistema, un efecto reducido del pH de la solución y la flexibilidad sintética de la capacidad de diseñar el grado requerido de solubilidad en la molécula mediante el control cuidadoso del tamaño del grupo hidrofílico. Una característica interesante de muchos surfactantes no iónicos, especialmente la familia de polioxietileno (POE), es que exhiben una relación de temperatura-solubilidad inversa; es decir, a medida que aumenta la temperatura de la solución, disminuye su solubilidad en agua. El fenómeno se atribuye a una interrupción de las interacciones específicas, en este caso, el enlace de hidrógeno, entre el agua y las unidades de POE en la molécula. (Meyers, 2006)

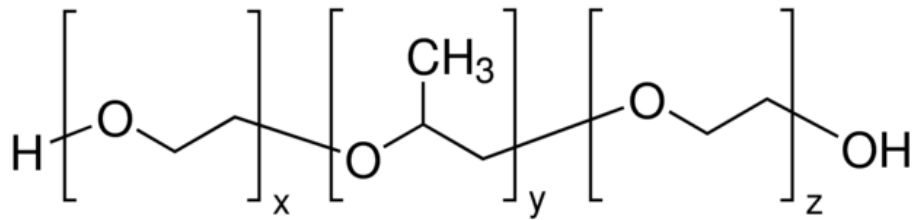


Figura 6 Molécula de surfactante Pluronic P123

CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Ahora la atención se concentrará en una de las propiedades más importantes de los surfactantes y ésta propiedad es la formación de micelas, la propiedad que poseen para formar aglomeraciones en solución de tamaño coloidal. Las micelas es un tema de estudio que ha tomado un gran interés para la química orgánica y bioquímica entre muchas otras áreas. Desde que se comenzó a estudiar los surfactantes, fue reconocida su propiedad fue inusual e indicaba a presencia de partículas coloidales en la solución.

Cuando la conductividad equivalente de un surfactante aniónico en agua es graficado contra la raíz cuadrada de la normalidad de la solución, la curva obtenida, en lugar de presentar un ligero decremento de la curva, de la disminución de electrolitos iónicos de este tipo, presenta un fuerte rompimiento con lo cual, disminuye la normalidad de la solución y se presenta un fuerte incremento en la masa por unidad de carga del material en solución, con lo cual se interpreta como evidencia de la formación en ese punto de micelas a partir de las moléculas de surfactantes no asociadas. La concentración a la cual ocurre este fenómeno es llamada la concentración micelar crítica.

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se disuelven en agua, materiales que contienen un grupo hidrofóbico distorsionan la estructura del agua y posteriormente

se incrementa la energía libre del sistema. Ellos se concentran a la superficie, cuando se orientan a manera que el grupo hidrofílico se aleje del solvente, la energía libre es minimizada. Como sea, hay otra manera de minimiza la energía libre en el sistema. La distorsión de la estructura del solvente, puede también disminuir mediante la agregación de las moléculas en las micelas, con sus grupos hidrofóbicos dirigidos hacia el interior de la micela y sus grupos hidrofílicos dirigidos hacia el solvente. Micelización es un mecanismo alternativo para adsorción en las interfases removiendo los grupos hidrofóbicos del contacto con el agua, por lo tanto, reduciendo la energía libre de sistema. (Rosen & Kunjappu, 2012)

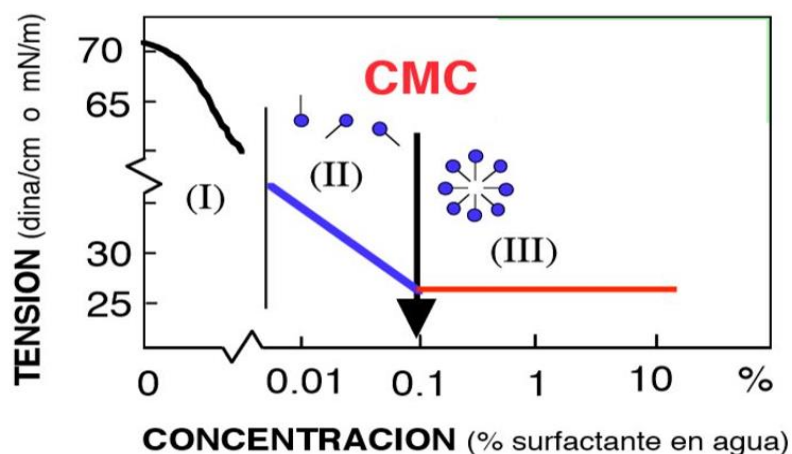


Figura 7. Concentración micelar crítica

Se ha demostrado, que la longitud de la cadena de un surfactante hidrocarbonada es un factor principal para determinar la concentración micelar crítica. Se sabe que la concentración disminuye logarítmicamente a medida que aumenta el número de carbonos que conforma la cadena de una serie. Para surfactantes hidrocarbonados de cadena lineal de 15 átomos de carbono o menor, unidos a un solo grupo de cabeza

terminal, la concentración se reduce habitualmente a la mitad con la adición de cada grupo metileno (-CH₂-). Para los surfactantes no iónicos, el efecto puede ser mucho mayor, con una disminución de un factor de 10 después de la adición de dos grupos a la cadena. (Meyers, 2006)

El efecto del grupo de cabeza hidrófilo sobre la concentración micelar crítica de una serie de surfactantes con la misma cadena de hidrocarburos también puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del cambio. En solución acuosa, por ejemplo, la diferencia en concentración para un hidrocarburo C₁₂ con un grupo de cabeza iónico entra en el intervalo de 0.001 M, mientras que un material no iónico con la misma cadena de hidrocarburo tendrá una concentración en el intervalo de 0.0001 M. Es evidente a partir de los datos que la naturaleza del grupo de cabeza iónica tiene un efecto bastante pequeño en comparación con el observado para los cambios en la cadena de hidrocarburos. Tal resultado no es sorprendente en vista del hecho de que la principal fuerza impulsora en favor de la formación de micelas es la ganancia de energía debida a la reducción de las interacciones agua-hidrofobia, mientras que el efecto del grupo iónico, más allá de su impacto sobre la solubilidad en agua, para trabajar contra el proceso de agregación. (Meyers, 2006)

TIPOS DE MICELAS

La forma de la micela producida en medios acuosos es de importancia en determinar diversas propiedades de la solución del surfactante, como su viscosidad, su capacidad para solubilizar el material insoluble en agua y su punto de turbidez. En estos

días, el mayor tipo de micelas parecen ser relativamente pequeñas, estructuras esféricas, cilindros aglomerados, micelas como varillas con finales hemisféricos, micelas laminares planas largas y vesículas. En medios acuosos, las moléculas de los surfactantes son orientados, en todas esas estructuras, con sus cabeza polares predominantemente dirigidas hacia la fase acuosa y sus grupos hidrofóbicos apartados. En las vesículas, también habrá una parte acuosa al interior de la estructura; La región interior de la micela contiene los grupos hidrofóbicos, tienen un radio de aproximadamente igual longitud a la de la cadena hidrofóbica completamente extendida. En medios no polares, la estructura de las micelas es similar, pero invertía, con las cabezas hidrofílicas comprimiendo la región interior, rodeada por una región conteniendo los grupos hidrofóbicos y el solvente no polar, las interacciones dipolo-dipolo mantienen unidas las cabezas hidrofílicas en el núcleo. Cambios en la temperatura, concentración del surfactante, aditivos en la fase líquida y grupos estructurales en el surfactante pueden casar un cambio en el tamaño, forma y número de micelas aglomeradas, con variaciones desde esféricas hasta cilindros o la forma de un disco laminar. (Rosen & Kunjappu, 2012)

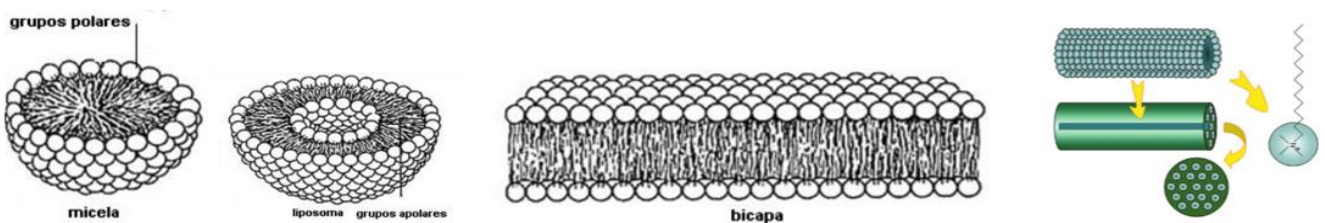


Figura 8. Tipos de micelas

FORMACIÓN DE MICELAS A PARTIR DEL PLURONIC P123

La aplicación de oligómeros y polímeros como plantillas en la síntesis de sílices mesoporosos y otros óxidos mesoporosos recientemente ha llamado mucho la atención y conduce para el desarrollo de caminos de síntesis por materiales con adaptables estructuras porosas y deseables morfologías de formas o partículas. Plantillas oligoméricas fueron encontradas adecuadas para la preparación de partículas esféricas de sílice mesoporoso del tamaño deseado para aplicaciones de cromatografía, películas delgadas de sílice y nanopartículas esféricas de estructuras vesiculares, hexagonales o cúbicas. Sílices con amplios poros esféricos (diámetros de 10-50 nm.), poros cilíndricos hexagonales ordenados y estructuras laminares o vesiculares estables sobre calcinación fueron obtenidas.

Los primeros reportes de la aplicación de plantillas poliméricas demostraron que copolímeros en tribloque de poli (óxido de alquileo), como ejemplo poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno). ($EO_mPO_nEO_m$) son buenas plantillas para la síntesis de sílices mesoporosos desordenados y alúminas en medios neutros. Después, el uso de estas plantillas en medios ácidos se abrió la oportunidad en la síntesis de óxidos porosos. Comenzando una vía en el campo de la síntesis y aplicación de óxidos porosos con plantillas de polímero. $EO_mPO_nEO_m$ y algunos otros copolímeros tribloque fueron encontrados para auto ensamblarse con especies de silicio en medios ácidos para formar sílices mesoporosos periódicas, incluyendo estructuras hexagonales (como el material SBA-15) con amplios mesoporosos ordenados así como 30 nanómetros y estructuras cúbicas. (Kruk, Jaroniec, Ryoo, & Hyun Ko, 2000)

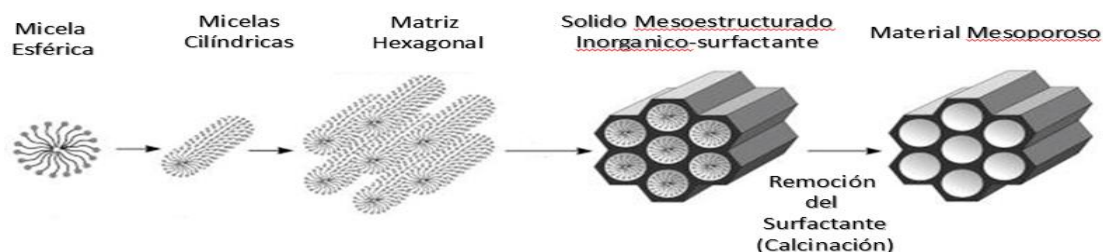


Figura 9. Formación de micelas Pluronic P123

AGENTES INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

Los inhibidores de la corrosión están constituidos por diferentes compuestos, orgánicos e inorgánicos, entre los compuestos orgánicos que se emplean como inhibidores de la corrosión son generalmente a base de aminas, entre los cuales se encuentra la dodecilamina. La dodecilamina es un amina primaria, llamada 1-dodecilamina.

Sólido de color blanco y un olor amoniacal, que se funde a la temperatura aproximada de entre 27 a 31°C; En estado líquido, posee un color amarillento y su punto de ebullición es de 259°C. Debido a ser una alquilamina, unida a una larga cadena de doce carbonos, es insoluble en agua, por el contrario es soluble en etanol, éter etílico y benceno.

La dodecilamina, tiene diferentes usos, uno de ellos es como catalizador en procesos sol gel para la fabricación de esferas submicrométricas mesoporosas o en la preparación de nanopartículas de sílice de tamaño ajustable, siendo el agua el reactivo y actuando diferentes aminas como catalizadores. Además la dodecilamina es una sustancia inflamable cuando se expone al calor o a una fuente de ignición.

FUNCIONALIDAD DE INHIBIDOR

El objetivo de agregar inhibidores en bajas concentraciones a medios corrosivos es retrasar la reacción entre el metal y la especie corrosiva en el medio. Los IC actúan adsorbiendo cualquiera de los iones o moléculas sobre la superficie del metal, generalmente reduciendo la velocidad de corrosión bloqueando las reacciones anódicas y / o catódicas

Las moléculas orgánicas inhiben la corrosión por adsorción, formando una barrera entre el metal y el medio ambiente. Por lo tanto, el grupo polar de la molécula está directamente unido al metal y el extremo no polar está orientado en una dirección vertical a la superficie del metal, que repele las especies corrosivas, estableciendo así una barrera contra productos químicos y electroquímicos ataque de fluidos en la superficie metálica, como ejemplo de ellos se ilustran en la Figura 10. (Martinez Palou, Olivares Xomelt, & Likhanova, 2014)

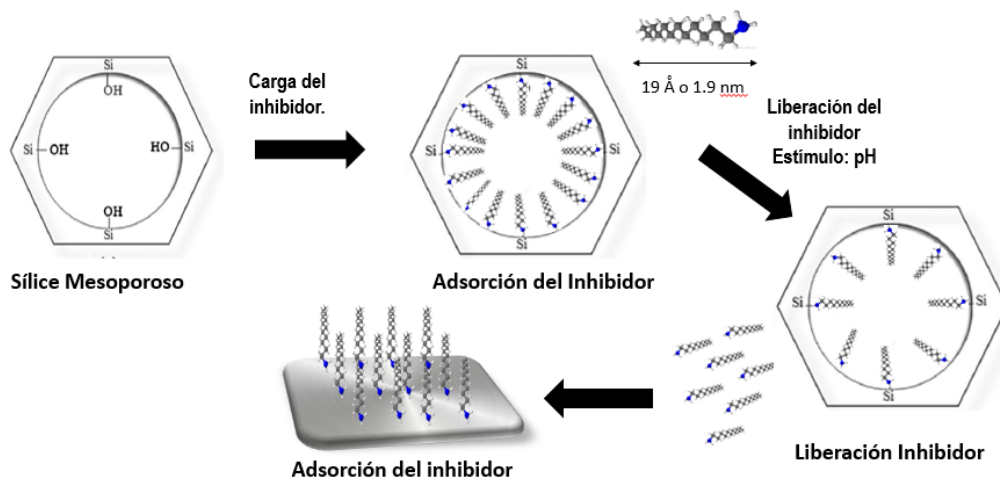


Figura 10. Material mesoporoso cargado con inhibidor

ESTADOS DEL ARTE

Falcón J.M. y colaboradores determinaron el rendimiento anticorrosivo del acero al carbono recubierto con un alquídico primero cargado con 15% en peso de sílice mesoporoso con dodecilamina atrapada fue demostrado por espectroscopia de impedancia electroquímica y técnica de electrodo vibratorio de escaneo. La cinética de las curvas de reticulación del inhibidor mostró que para la condición de pH 2.0 la liberación del inhibidor fue más rápida en comparación con otras condiciones de pH que muestran que este complejo sistema poroso proporciona una alta capacidad de carga y una liberación eficiente de inhibidor a pH bajo.

Además, debido a la liberación de inhibidor durante el proceso de corrosión, se proporcionaron propiedades anticorrosión activas y autocurativas bien pronunciadas y se confirmaron mediante mediciones EIS y SVET. Las muestras revestidas también se evaluaron en una cámara de niebla salina y el efecto de auto curación también fue notable. (Falcón, Otubo, & Aoki, 2016)

Emoke Albert y colaboradores prepararon revestimientos de sílice submicrométricos delgados, compactos y mesoporosos sobre sustratos de Zn mediante el método de sol-gel, con el objetivo de sustituir los cromatos y los pretratamientos tradicionales. El efecto del grosor de la capa, la porosidad y el carácter de la estructura de poro, número o tratamientos térmicos y diversos agentes sililantes se estudiaron de forma sistemática y comparativa en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos. Las películas más gruesas tienen una mejor propiedad anticorrosión como se esperaba.

Más interesante aún, mostramos que las capas porosas pueden tener una resistencia a la corrosión tan buena como las películas compactas. Este hecho tiene una importancia especial cuando se aplicaría la impregnación con inhibidor. Además, el hecho de que el revestimiento sea hidrófobo mejora significativamente la resistencia a la corrosión de los recubrimientos tanto porosos como compactos. El carácter de la estructura de los poros, el tipo de agentes sililantes y el tratamiento térmico aplicado entre dos inmersiones consecutivas no afectan notablemente a las propiedades protectoras de las películas de sílice. Además, demostramos la diferencia en la accesibilidad de los poros en el caso de estructura de poros ordenada y desordenada. (Albert, y otros, 2015)

C. Zea y colaboradores, debido a la creación de sistemas de liberación inteligente puede mejorar la función a largo plazo de un recubrimiento, ya que se inhibe la pérdida incontrolada por lixiviación. Esto asegura que todavía haya altas cantidades de inhibidores cuando sea necesario. Además, esto también es favorable para el medio ambiente, ya que no se liberan innecesariamente inhibidores en él. En este sentido, los sistemas mesoporosos inteligentes son excelentes candidatos gracias a su capacidad para proporcionar una protección anticorrosiva más eficaz y duradera respondiendo rápidamente a estímulos externos tales como cambios ambientales locales (temperatura, pH, defectos locales, humedad, etc.).

Por lo tanto se emplearon un inhibidor de corrosión ambientalmente amigable, como el fosfomolibdato de sodio, ha sido cargado en nanopartículas de sílice mesoporosos. Y uno de los objetivos principales del estudio fue estudiar si este compuesto inhibidor de la corrosión puede ofrecer una liberación controlada en función

del pH, incluso en ausencia de encapsulación. Los resultados demostraron que los procesos de polimerización experimentados por especies de molibdeno, así como los diferentes iones de fosfato presentes en función del pH, evitan su liberación en el medio ambiente en ausencia de una cápsula externa dentro del rango de pH 3-9, evitando así la necesidad de interpretar una encapsulación. (Zea, y otros, 2017)

M. Saremi y colaboradores aplicaron nanocontenedores pulverizados de sílice mesoporoso como huéspedes de inhibidores de la corrosión y dispersas en matrices polipirrol. Entonces la liberación y resistencia a la corrosión de esos recubrimientos compuestos fueron estudiadas con y sin inhibidor en una solución de cloruro de sodio. Los resultados presentaron que en altos pH y más agresivos medios de cloro, la liberación del contenido del inhibidor de la corrosión incrementa. Resultados de DRX, EIS y FTIR entre otras mostraron que los sustratos fueron mejores protectores in la presencia de inhibidor de la corrosión liberado de sílice mesoporoso comparado a los recubrimientos sin él. Posteriormente, el inhibidor de la corrosión reaccionó con el sustrato e hizo una fase protectora durante la corrosión. (Saremi. M, 2014)

Capítulo II

Metodología

SÍNTESIS DEL SÍLICE MESOPOROSO

Materiales

Tabla 1. Reactivos de la síntesis e incorporación agente inhibidor

Reactivo	Pureza	Marca	Función
Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)	98 %	Sigma-Aldrich	Surfactante
Ácido Clorhídrico	38 %	Sigma-Aldrich	Catalizador
Trietoxisilano	98%	Sigma Aldrich	Fuente de Sílice
Dodecilamina	98 %	Sigma-Aldrich	Agente Inhibidor
Inhibidor PG-IC12A		Petroquímica ICP	Agente Inhibidor 2
Etanol	95%	Sigma-Aldrich	Diluyente
Agua Destilada	99%	Sigma-Aldrich	Reactivo

Síntesis de la sílice mesoporoso.

Primero, se debe preparar una solución de ácido clorhídrico con una concentración 2 molar de ácido clorhídrico (HCl) para agregar posteriormente a la solución. Después en un vaso de precipitado de 250 ml, se agregan 130 ml de agua destilada y 20 ml de la solución ácida.

Después se pesan 4 gramos de surfactante Pluronic P123 y se agrega al vaso de precipitado, se espera a que el surfactante se disuelva completamente hasta lograr una solución homogénea. Después se agrega el precursor de sílice, en este caso se miden 9.14 ml del tetraetoxisilano (TEOS) y se agregan a la mezcla.

Posteriormente se deja agitar la mezcla a 45° C durante 6 horas, para que se complete la síntesis de la sílice mesoporoso con la ayuda del surfactante. Una vez terminada la síntesis, el vaso de precipitado se retira de la parrilla y el agitador magnético para posteriormente introducirla a una estufa y mantenerla durante una noche a una temperatura de 80° C para retirar el agua, el ácido y los subproductos que se pudieran formar durante la síntesis.

Finalizado el calentamiento en la estufa, se retira el producto y se enjuaga con agua destilada y con ayuda de un cono y papel filtro, para remover cualquier residuo que pudiera contener. Finalmente, la muestra se coloca en un crisol de porcelana y se coloca en una mufla para eliminar lo que resta del surfactante, para calcinarlo se debe comenzar de temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de 550° C para obtener el sílice mesoporoso. En la Figura 11 se presenta un diagrama del procedimiento.

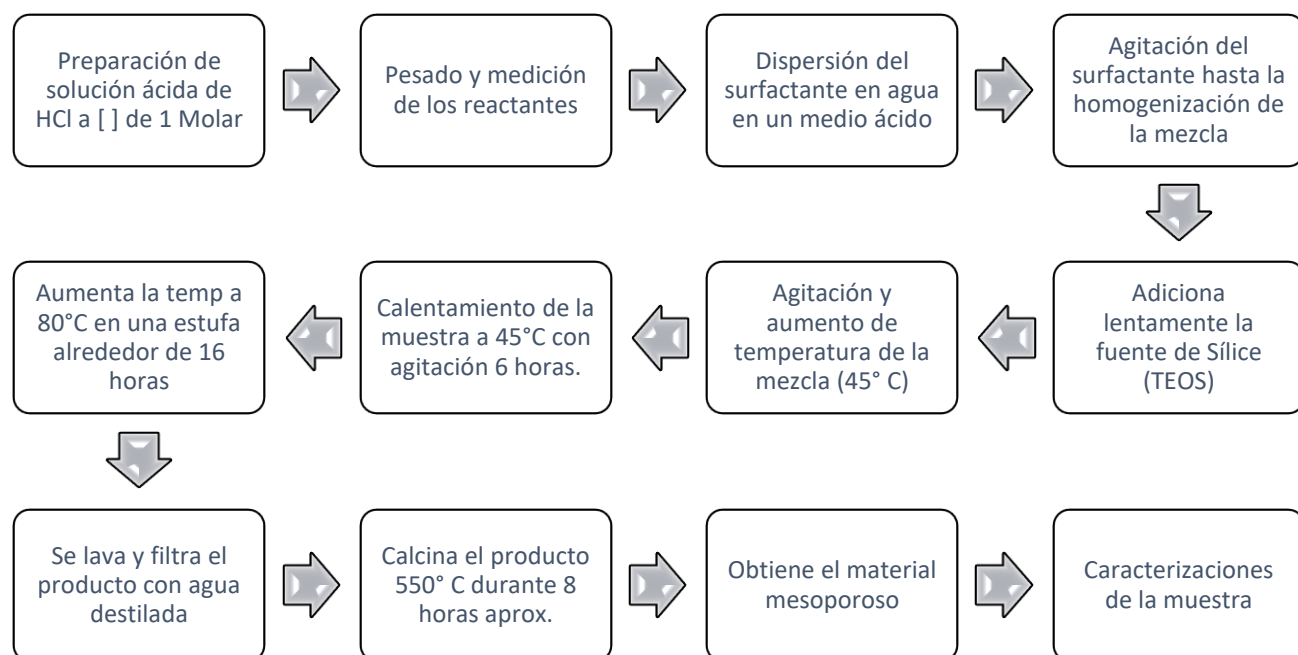


Figura 11. Diagrama de la síntesis de la sílice mesoporoso

INCORPORACIÓN DEL AGENTE INHIBIDOR

Incorporación del Agente Inhibidor.

Para la incorporación del agente inhibidor se realizaron a tres diferentes concentraciones.

Tabla 2. Concentración de agentes inhibidores

Número de la muestra	Gramos de inhibidor (mg)	Agente Inhibidor
1	30	dodecilamina
2	60	dodecilamina
3	120	dodecilamina
4	30	inhibidor PG-IC12A
5	60	inhibidor PG-IC12A
6	120	inhibidor PG-IC12A

Se debe pesar la cantidad de agente inhibidor a emplear, posteriormente, en un matraz kitasato, se debe de agregar el agente inhibidor y 6 ml de etanol para disolver el agente inhibidor. Posteriormente, se incorpora en la solución. A continuación se pesan 50 miligramos de la sílice mesoporoso para agregar a la solución.

Después de agregar los reactivos mencionados anteriormente, se introduce el matraz a un baño sónico por 15 minutos, posterior a esto, se sella el matraz y con la ayuda de una bomba de vacío y se elimina el aire del matraz, por un tiempo aproximado de 2 horas, donde se eliminará el aire y el disolvente que reste, hasta obtener sílice mesoporoso modificado. Terminando dicho proceso, se procede a recuperar sílice con la incorporación para realizarle dos lavados con agua destilada y recuperar el producto con el uso de la centrifugación.

Dicho proceso se repite con las 5 diferentes concentraciones, terminando dicho proceso, se procede a realizar diferentes caracterizaciones para comprobarlas con los resultados sin la incorporación de los agentes inhibidores en la sílice mesoporoso. En la Figura 12 se presenta un diagrama del procedimiento.

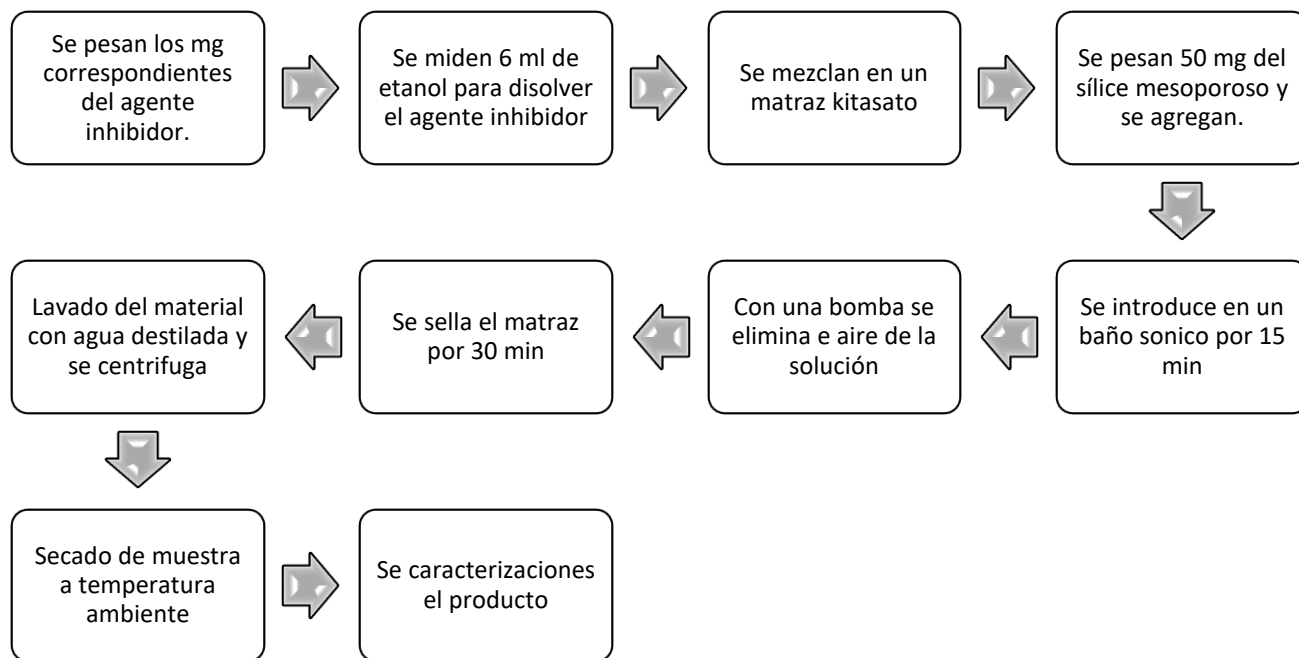


Figura 12. Incorporación de los agentes inhibidores

CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Difracción de Rayos X (DRX)

Para caracterizar las muestras, se emplea un equipo de difracción de rayos x, marca Bruker modelo D8 Discover empleado para el análisis de DRX, con una radiación $QK\alpha_1$ con una $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ y un barrido de 0.4 a 5° , con el cual se puede apreciar el ordenamiento de la sílice mesoporoso, como se puede apreciar en la Figura 13.



Figura 13. Equipo Bruker modelo D8 Discover utilizado para realizar DRX

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EITF)

Ésta técnica, nos permite analizar los grupos funcionales de diferentes muestras, por lo tanto, es empleado para identificar el silicio y la incorporación del agente inhibidor. En la Figura 14, se muestra el equipo es de la marca Bruker, modelo Vertex 70, usando el rango longitud de onda de infrarrojo medio de 4500 a 400 cm^{-1} .



Figura 14. Equipo Bruker, modelo Vertex 70 empleado para realizar EITF.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se empleó como podemos apreciar en la Figura 15 el equipo JSM-6610LV de la marca JEOL, equipo con el cual se pueden realizar imágenes para determinar las morfologías del material, tomando en cuenta que la sílice mesoporosa es considerado un material amorfo.



Figura 15. Equipo JSM-6610LV de la marca JEOL usado para realizar MEB

Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión JEM2010 FEG. El modelo JEOL 2010 FE-TEM provee el escaneo MET convencional y de alta resolución que apreciamos en la Figura 16. La pieza de lentes objetivas analíticas en este microscopio para muestras inclinadas arriba de 30 grados, aun manteniendo una resolución de punto a punto de 0.25 nm.

Esta técnica, se empleó para poder observar el ordenamiento hexagonal que caracteriza este tipo de sílice mesoporoso, puesto que los poros o huecos poseen un diámetro inferior a 50 nanómetros de diámetro, dimensión que es posible alcanzar con ayuda de éste equipo



Figura 16. Equipo JEM2010 FEG modelo JEOL para realizar MET.

Análisis superficial Brunauer Emmett Teller (BET)

Esta técnica, es empleada para determinar el área superficial de diferentes materiales, como sílice mesoporoso, además nos permite graficar las isothermas de absorción - desorción de los materiales y se puede determinar con el uso de ecuaciones complejas, el diámetro de poro de sílice mesoporoso.

El equipo es un Quantachrome Autosorb-1, analizador de área de superficies ASCI-VP7. Empleando gas N₂ como gas y funcionando a condiciones de presión y temperatura estándar (25° C y 1 atm de presión). Como se aprecia en la Figura 17.



Figura 17. Equipo Quantochrom Autosorb-1, analizador de área de superficie ASIC-VP7

Análisis Termogravimétrico (AT).

Fue empleado el equipo Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter que se muestra en la Figura 18 Emplea un rango de temperatura ambiente a 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en una atmósfera controlada de nitrógeno. Esto para poder determinar la pérdida de peso de sílice mesoporoso incorporado con ambos agentes inhibidores.



Figura 18. Equipo Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter usado para AT.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Las mediciones de impedancia química fueron realizadas usando el equipo Reference 600 potentiosta/galvanostat/ZRA de la marca Gamry Instruments que se muestra en la Figura 19. Se empleó un rango de frecuencia desde 1MHz a 0.1 mHz utilizando una amplitud de 20mV de voltaje sinusoidal a potencial de circuito abierto para la liberación de los agentes inhibidores.

Las pruebas fueron realizadas a cupones de acero al carbón. Se empleó una solución de NaCl a una concentración 1 M (molar) y a un pH de 2, para poder determinar la liberación del inhibidor en la solución y determinar la protección de la placa. La relación de sílice con la solución es al 1% de sílice mesoporoso incorporado con el electrólito.

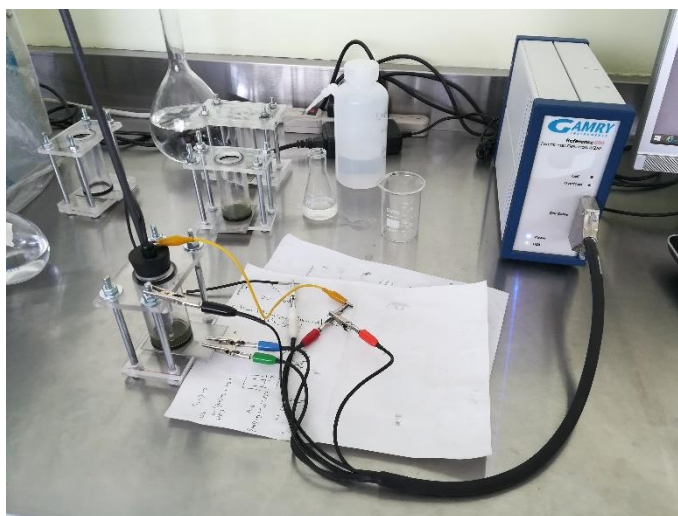


Figura 19. Equipo Reference 600 Potentiosta/Galvanostat(ZRA Gamry Instruments para EIE.

Capítulo III

Resultados y Conclusión

RESULTADOS

En la Figura 20 se presenta una imagen de sílice mesoporoso (SMP) obtenido, una vez terminada la síntesis del mismo y después de ser calcinado. En la imagen, aún no se puede apreciar o determinar las características del material, para saber si es o no un material mesoporoso, por lo cual se deberán emplear diferentes técnicas de caracterización para determinar dicha propiedades, se explicarán a continuación.



Figura 20. Sílice mesoporoso

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 21, se presenta una imagen de la microscopía electrónica de barrido de sílice mesoporoso. Tienen un acercamiento de 10 μm y 5 μm , con lo cual se observa la forma o estructura del sílice mesoporoso, pero se aprecia, que el sílice mesoporoso no posee una estructura definida, en otras palabras es un material amorfo, porque no tienen

una estructura definida, se puede decir que algunas formas tratan de simular o tienen un cierto parecido a unos prismas, pero no están bien definidos.

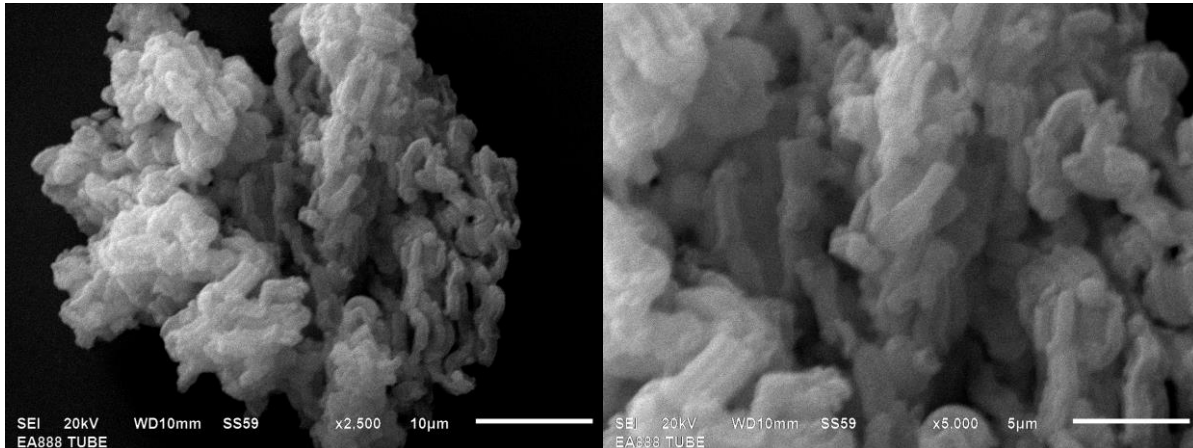


Figura 21. Imágenes por el SEM de sílice mesoporoso acercamiento A) 2500x y B) 5000x

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Para observar y determinar las dimensiones de los poros que presenta el sílice, se realizaron pruebas de microscopía electrónica de transmisión, porque con dicha técnica, el alcance de las imágenes alcanza un nivel nanométrico, en cambio la microscopía electrónica de barrido, el alcance es menor y no se aprecian los poros, puesto que dichos poros se encuentran en un rango de 2 a 50 nanómetros.

En la Figura 22, se muestran las imágenes de la microscopía de transmisión de sílice mesoporoso. Y como se indica en las imágenes, el diámetro del poro que se puede apreciar es de 4 nm aproximadamente y además se observa un ordenamiento en los mismos. Como se esperaba, se aprecia un ordenamiento hexagonal, una de las principales características que obtiene un sílice mesoporoso por el uso de un surfactante como el Pluronic P123.

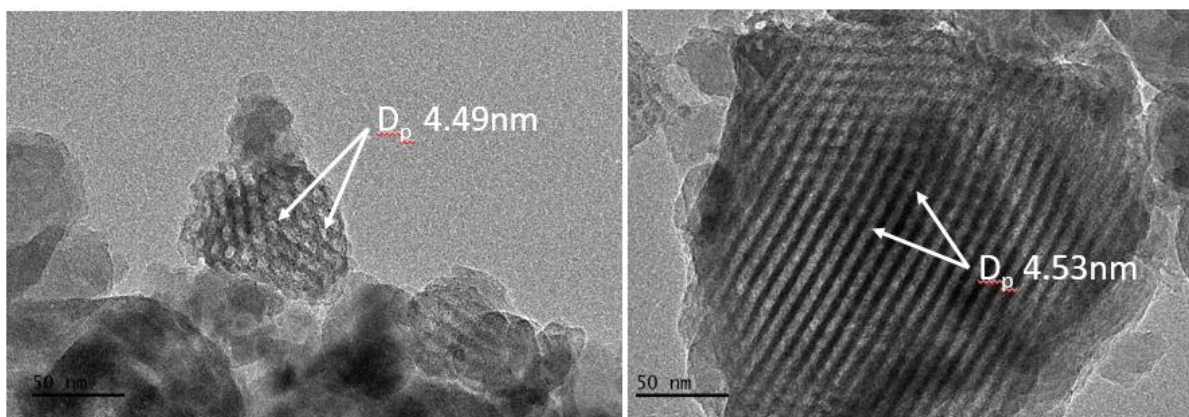


Figura 22. Imágenes de TEM de sílice mesoporoso

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (EITF)

En la Figura 23 se presenta el espectro de sílice mesoporoso calcinado y del surfactante Pluronic P123 y como se señala en el recuadro de la parte inferior de la gráfica, en las bandas de absorción del sílice se aprecia, la principal banda de absorción de 1045 cm^{-1} correspondiente a los enlaces silicio-oxígeno (Si-O-Si). Además en el espectro de EITF correspondiente a sílice mesoporoso, se aprecia que no presenta ninguna banda de absorción característica del Pluronic P123, con lo cual se demostrar que después del tratamiento térmico, el surfactante se eliminó completamente del material de sílice.

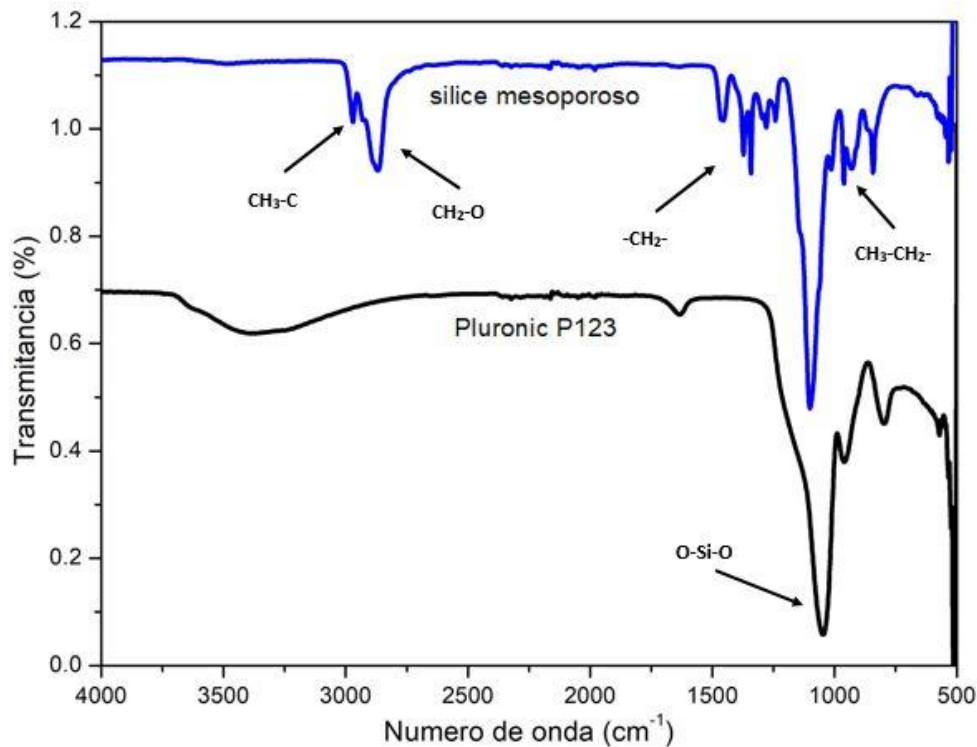


Figura 23. Espectroscopia de FTIR del sílice mesoporoso calcinado y Pluronic P123

Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 24, se presenta el difractograma de rayos x de sílice mesoporoso. Como se aprecia en la gráficas, presenta un patrón cerca del grado 1 en ángulo 2θ , que corresponde a la periodicidad que presentan los poros del sílice mesoporoso, no se determinar la forma, la dimensión o el ordenamiento que tienen los poros del material, pero si se demuestra la presencia de poros, si nos remitimos a la literatura, (Zhao, y otros, 1998) y (Yang, Zhao, Chmleka, & Stucky, 1998), la mayoría de materiales mesoporoso su patrón de difracción presenta dicho pico cerca del rango de uno.

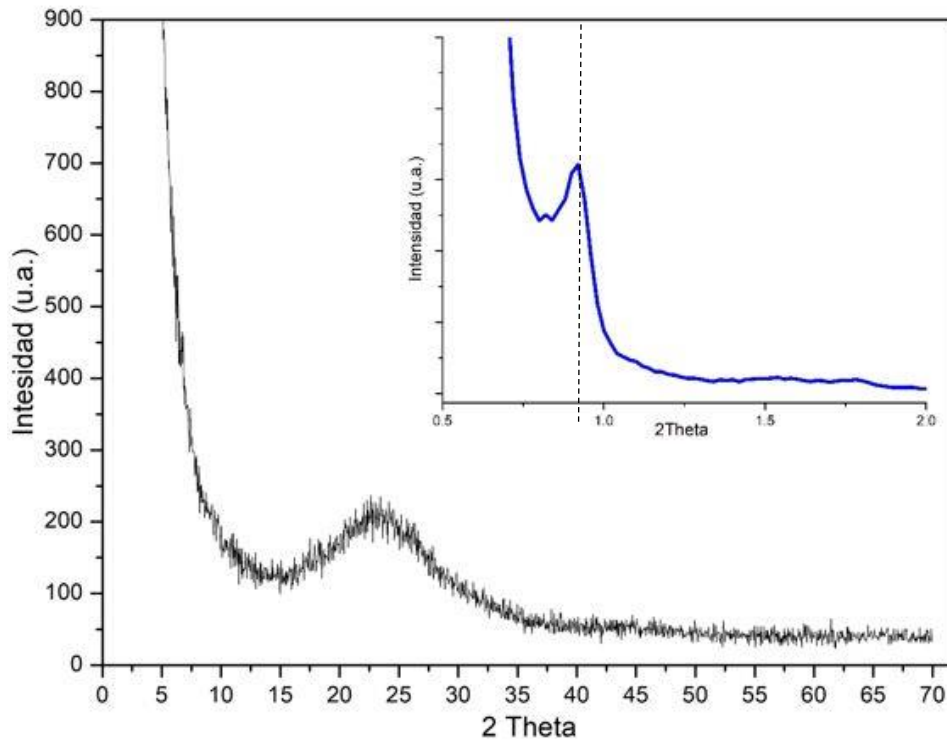


Figura 24. Difractograma de sílice mesoporoso

Análisis Bruenauer Emmett Teller (BET)

En la Figura 25, se aprecian las isotermas de análisis de área superficial BET del sílice mesoporoso, las isotermas presentan un ciclo de histéresis tipo IV el cual es característico de los materiales mesoporosos y esto porque el proceso de adsorción y desorción de nitrógeno en un material mesoporoso varía o presenta un comportamiento distinto, esto porque durante la adsorción de las capas de nitrógeno, se van formando una sobre otra hasta la penetración dentro de los poros e inundar completamente el material, en cambio durante la desorción, se empiezan a liberar las capas de nitrógeno sobre la superficie hasta el punto en que la presión disminuye lo suficiente para poder

libera el nitrógeno dentro de los poros, esa es la principal diferencia entre las isothermas de absorción y desorción del sílice mesoporoso.

A partir de esto, se obtiene el área superficial BET, la cual posee el sílice mesoporoso y se mide en metros cuadrados por gramo de material (m^2/g). Además con la ayuda de diferentes métodos como BJH (Barrett-Joyner-Halenda) y DFT (Teoría Funcional de la Densidad, por su siglas en inglés), ahí se determina el diámetro de los poros (D_{BJH}), pero con la diferencia que el método BJH toma en cuenta los valores de las isothermas y determina el diámetro de los mesoporos, pero el material presenta una microporosidad, por lo cual se emplea el método DFT para determinar el valor de los microporos (D_{DFT}) que presenta el material mesoporoso; por lo cual el diámetro de poro promedio (D_p) es el promedio de los poros que se encuentran en el rango de Meso y Micro que presenta el sílice y dichos valores se encuentran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

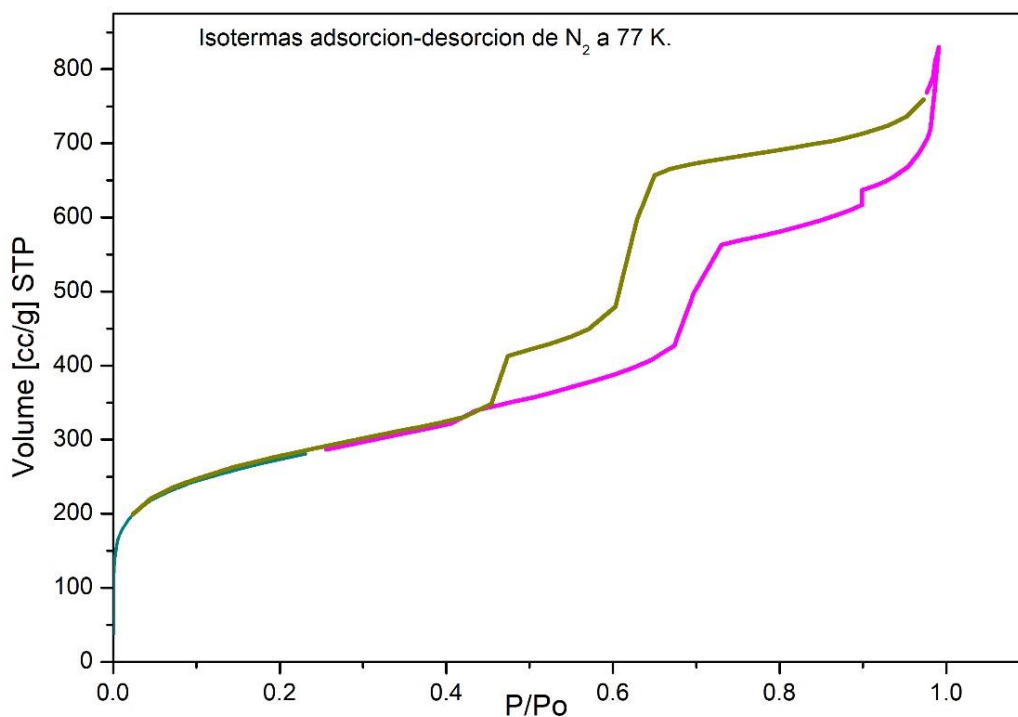


Figura 25. Isotermas de adsorción y desorción de sílice mesoporoso

Se aprecia en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, los valores de los diámetros de poro promedio de sílice poseen un valor de 45 Å y comparados con las dimensiones de las imágenes de la microscopia electrónica de transmisión, los valores son muy similares. Además remitiéndose a los informes que aportan diferentes textos de la literatura, (Kumar, Malik, & Purohit, 2017) el valor de dichos materiales ronda entre 700 y 1100 m²/g. El sílice mesoporoso obtenido, presenta un área superficial de 985 m²/g, entrando dentro del rango ya mencionado de un material mesoporoso.

Tabla 3. Resultados del analisis BET

Material	S_{BET} (m²/g)	V_{tot} (cc/g)	D_{BJH} (Å)	D_{DFT} (Å)	D_P (Å)
Sílice mesoporoso	985	1.1	37	14	45

Empleando el método de Barrett-Joyner-Halenda, se determinó el tamaño de poro del rango de los mesoporos. Con lo cual se obtuvo las dimensiones más importantes de los poros que presenta el sílice mesoporoso, en este caso, el sílice mesoporoso posee una distribución bimodal por la presencia de dos grupos de poros con diferentes dimensiones de poro, la primera con un valor de 3.7 nm y la segunda con un valor de 5.5 nm como se presenta en la Figura 26.

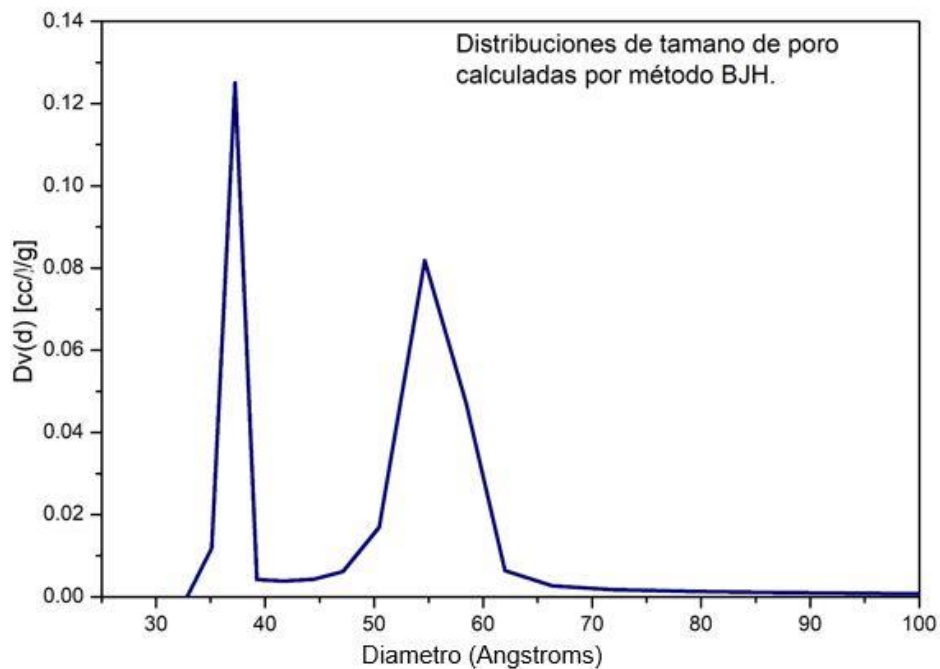


Figura 26. Distribución de tamaño de poro por método BJH

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (EITF)

Ahora en las figuras siguientes se presentan las bandas de absorción de sílice mesoporoso con las incorporaciones de los agentes inhibidores. En la Figura 27 se presentan las bandas de absorción de sílice mesoporoso incorporado con dodecilamina y el inhibidor PG-IC12A. Las bandas están ordenadas y señaladas con sus respectivas concentraciones. Para identificar las bandas de absorción se emplearon las tablas del Skoog, para la identificación de las bandas (Skoog, James, & Nieman, 2001). Como se aprecia, el sílice mesoporoso incorporado con la concentración baja y media de dodecilamina, no presenta bandas de absorción más pronunciadas comparada la de alta concentración, lo cual demuestra que si la concentración del inhibidor es mayor, la incorporación en el sílice mesoporoso será mejor en comparación con las otras dos concentraciones empleadas.

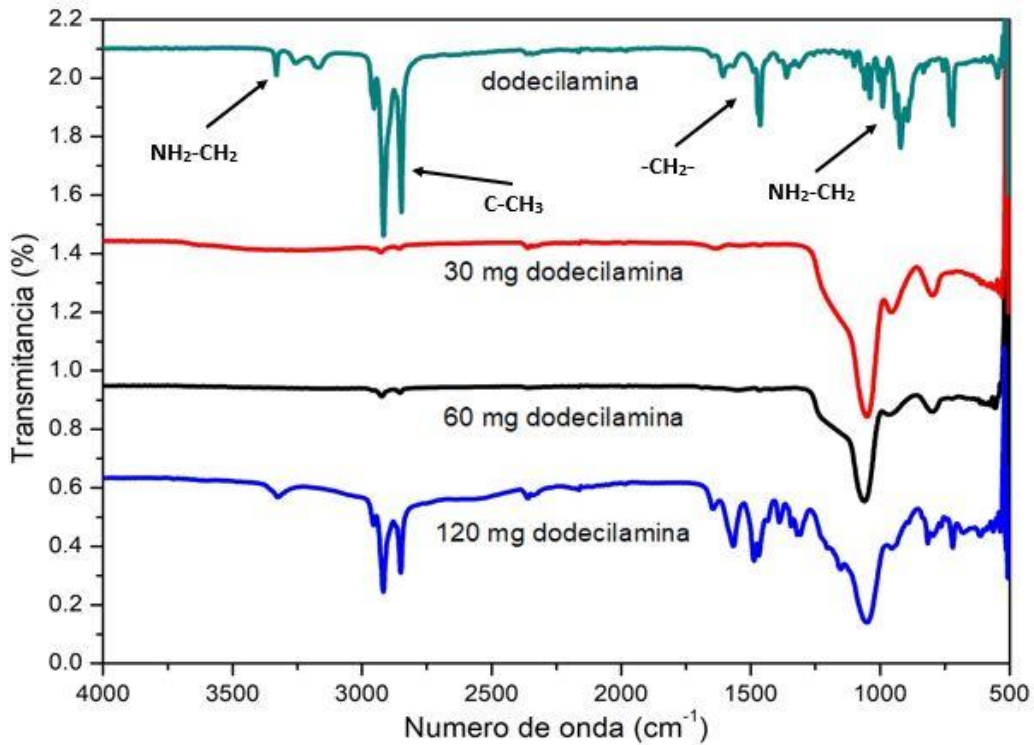


Figura 27. Espectroscopia de EITF de sílices incorporadas con dodecilamina

En la Figura 28 se muestra la incorporación del inhibidor PG-IC12A dentro del sílice mesoporoso, están ordenados de manera descendiente respecto a su concentración. Se aprecia, en las tres bandas de absorción, que la incorporación del inhibidor no fue tan efectiva como en el caso de la dodecilamina, no presentó bandas de absorción tan pronunciadas como en el caso de la dodecilamina, la cual a una mayor concentración de dodecilamina, se aprecia la incorporación del inhibidor PG-IC12A, en cambio en las tres diferentes concentraciones, no se aprecia la incorporación del inhibidor en las diferentes concentraciones.

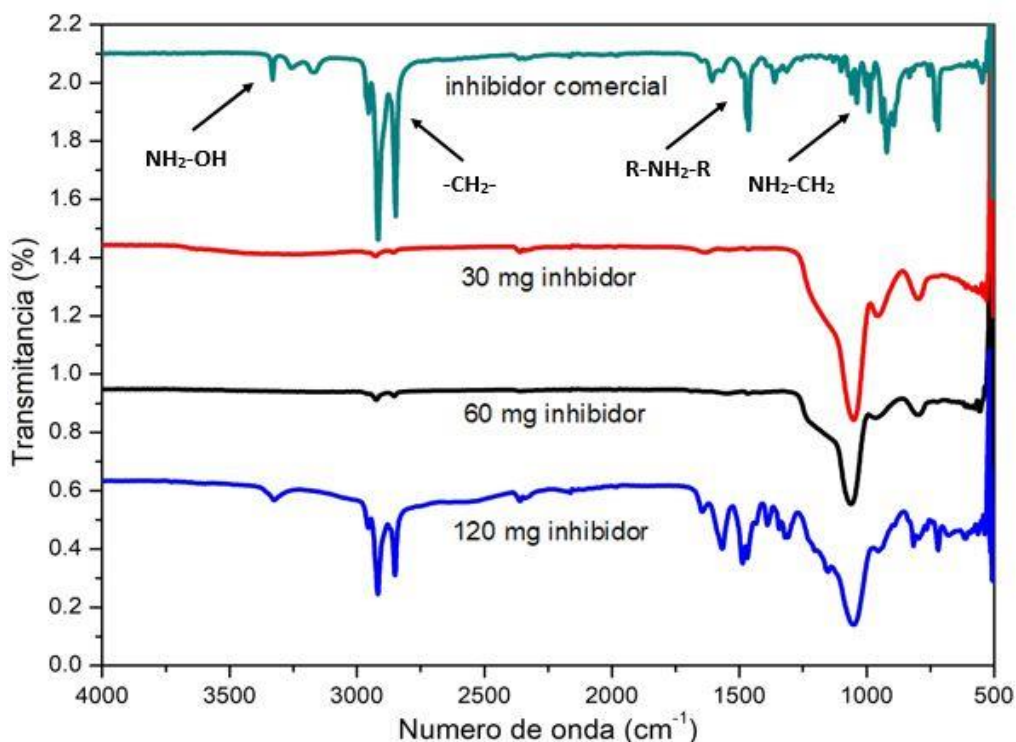


Figura 28. Espectroscopía de EITF de sílice incorporado con inhibidor comercial

Análisis Termogravimétrico (AT)

En la Figura 29 se presenta el diagrama de análisis termogravimétrico de sílice mesoporoso incorporado con dodecilamina, dónde se realizó una prueba al sílice mesoporoso para tenerlo como referencia, para compararlo con las diferentes concentraciones de incorporaciones de dodecilamina e inhibidor, presento una pérdida de peso en el sílice mesoporoso del 15%.

Posteriormente, se realizaron las corridas de las tres diferentes concentraciones de dodecilamina. Con lo cual se obtuvo los resultados presentados en la Figura 29 que corrobora los datos obtenidos del EITF

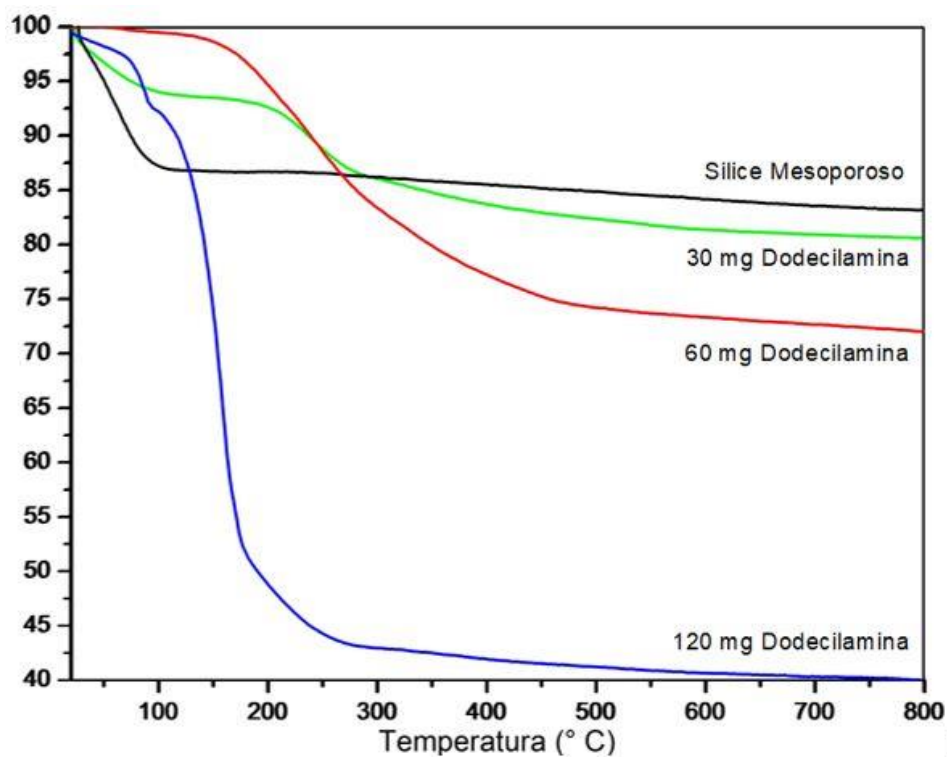


Figura 29. AT de sílice mesoporoso incorporado con dodecilamina

Se observa que entre mayor es la concentración de dodecilamina, el porcentaje de la pérdida de peso aumenta, en la concentración de 120 mg de dodecilamina, la pérdida fue de 60%. Con lo cual se concluye que con dicha concentración se logra una mejor incorporación en el sílice mesoporoso.

Tabla 4. Pérdidas de peso de sílice incorporado con dodecilamina

Muestra	Pérdida peso (%)
Sílice mesoporoso	17
30 mg dodecilamina	19
60 mg dodecilamina	28
120 mg dodecilamina	60

En la Tabla 4 se presentan los valores de las pérdidas de peso de sílice mesoporoso a las tres diferentes concentraciones, además de la que se realizó al sílice mesoporoso sin incorporar para poder tener una muestra de referencia.

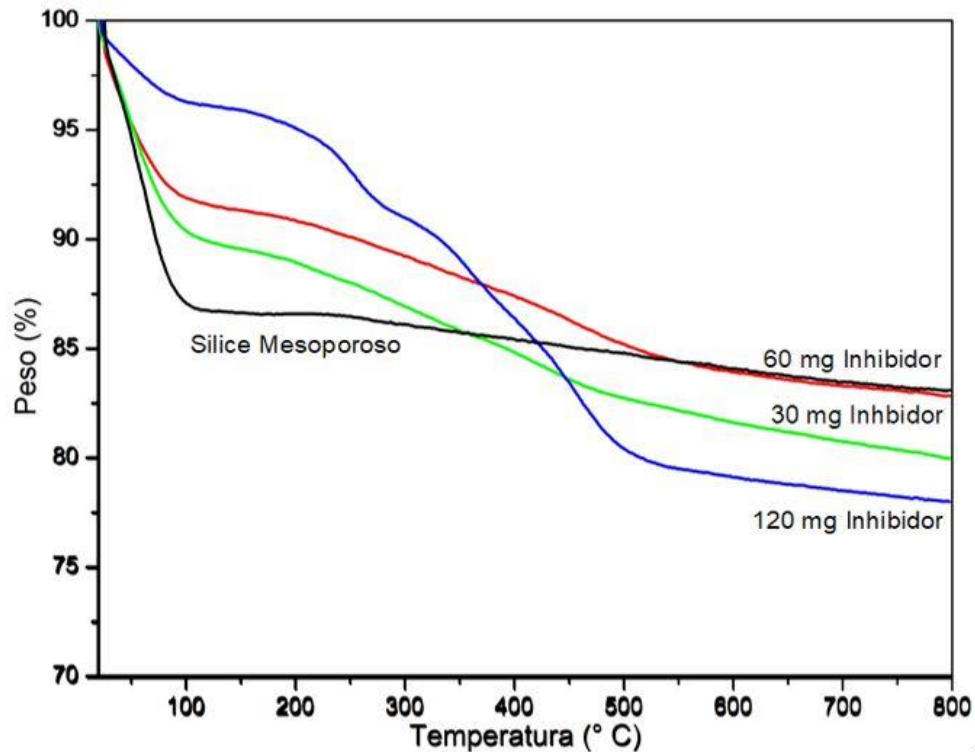


Figura 30. AT de sílice mesoporoso incorporado con inhibidor comercial

En la Figura 30 se presenta la gráfica de sílice mesoporoso incorporado con el inhibidor comercial a las tres diferentes concentraciones, de igual manera se comparó con respecto al sílice mesoporoso sin incorporaciones y se aprecia la pérdida de peso en las tres muestras, que son inferiores a las de sílice mesoporoso incorporado con dodecilamina.

Tabla 5. Pérdidas de peso de sílice mesoporoso incorporado con inhibidor comercial

Muestra	Perdida peso (%)
Sílice mesoporoso	17
30 mg inhibidor comercial	20
60 mg inhibidor comercial	17
120 mg inhibidor comercial	22

En la Tabla 5 se presentan los porcentajes de pérdida de peso de las incorporaciones de inhibidor comercial, pero a diferencia de la dodecilamina, las pérdidas de peso son inferiores, mientras con inhibidor comercial la pérdida máxima es de 22% con la dodecilamina la pérdida es del 60%, una diferencia que está cerca de lo triplicarlo. Se infiere que la incorporación de dodecilamina tiene una mejor afinidad con el sílice mesoporoso.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

En la Figura 31 se presentan los diagramas de Bode que representan los módulos de impedancia de sílice mesoporoso con dos de las concentraciones de dodecilamina y el sílice mesoporoso sin inhibidor que se estableció para tenerlo como referencia en comparación con los sílices dopados con dodecilamina.

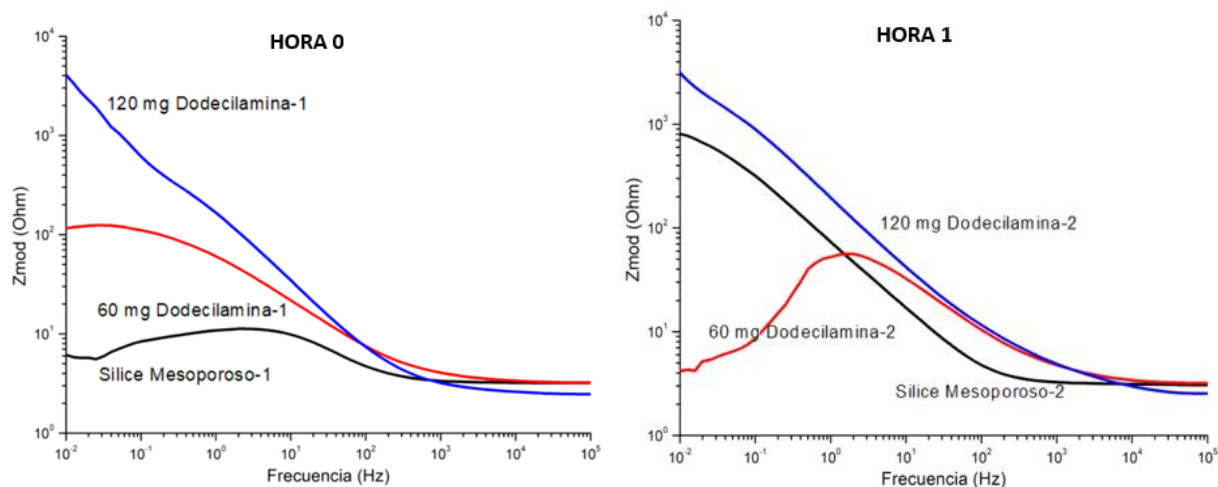


Figura 31. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 0 y 1.

En la HORA 0 se aprecia la impedancia de sílice mesoporoso, con 60 mg de dodecilamina y 120 mg de dodecilamina, la muestra de 120 mg de dodecilamina, presenta un módulo de impedancia mayor que las otras muestras, mayor de 10^3 Ohm, mientras la de 60 mg de dodecilamina tiene una impedancia de 10^2 Ohm, mientras que la muestra de sílice mesoporoso presentó una impedancia inferior a 10^1 Ohm, puesto que no posee un inhibidor para impedir la corrosión.

En la HORA 1 el módulo de impedancia de la muestra de sílice mesoporoso aumenta de manera considerable, de estar en un rango menor a 10^1 Ohm a uno cerca de 10^3 Ohm, esto se debe a que la placa comienza a sufrir de corrosión y dichos productos se asientan en el fondo, con lo cual aumentan el módulo de impedancia de la muestra, en cambio en la muestra de 60 mg de dodecilamina la impedancia permanecer constante, pero al disminuir la frecuencia de la corriente, la impedancia comienza a disminuir, se supone que la dodecilamina empieza a desgastarse y disminuye la

impedancia de la muestra. En cambio la muestra de 120 mg de dodecilamina permaneció constante.

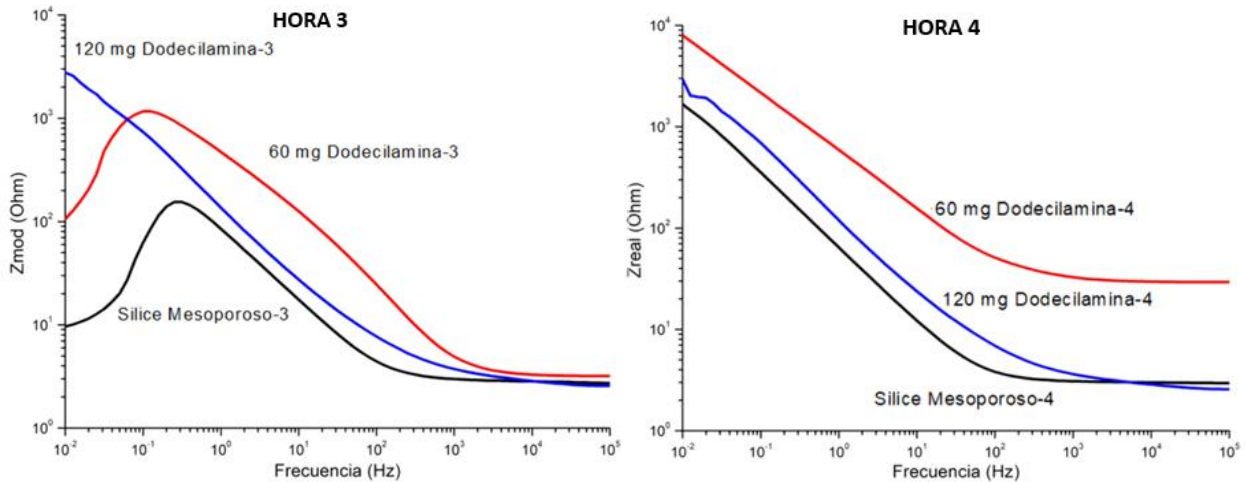


Figura 32. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 3 y 4

En la HORA 3, ambas muestras sílice mesoporoso y 60 mg de dodecilamina, comienzan a incrementar la cantidad de productos de la corrosión en la superficie, por lo cual la impedancia varía, puesto que el sílice mesoporoso disminuye y en cambio la muestra de 60 mg de dodecilamina comienza a aumentar su impedancia como ocurrió con la muestra de sílice mesoporoso en la HORA 1. De manera contraria, la muestras de 120 mg de dodecilamina permanece constante, su módulo de impedancia permanece dentro del mismo rango, ha perdido un valor despreciable, pero se mantiene en el rango de 10^3 Ohm.

En la HORA 4, la muestra de 120 mg de dodecilamina se mantiene constante, no sufre de una variación drástica, dentro del rango de 10^3 Ohm. En cambio, en las otras muestras, su valor aumenta similar o incluso superior como 60 mg de dodecilamina que

ahora posee un módulo de impedancia cercano a 10^4 Ohm, esto debido a los productos de corrosión acumulados en el fondo del cupón.

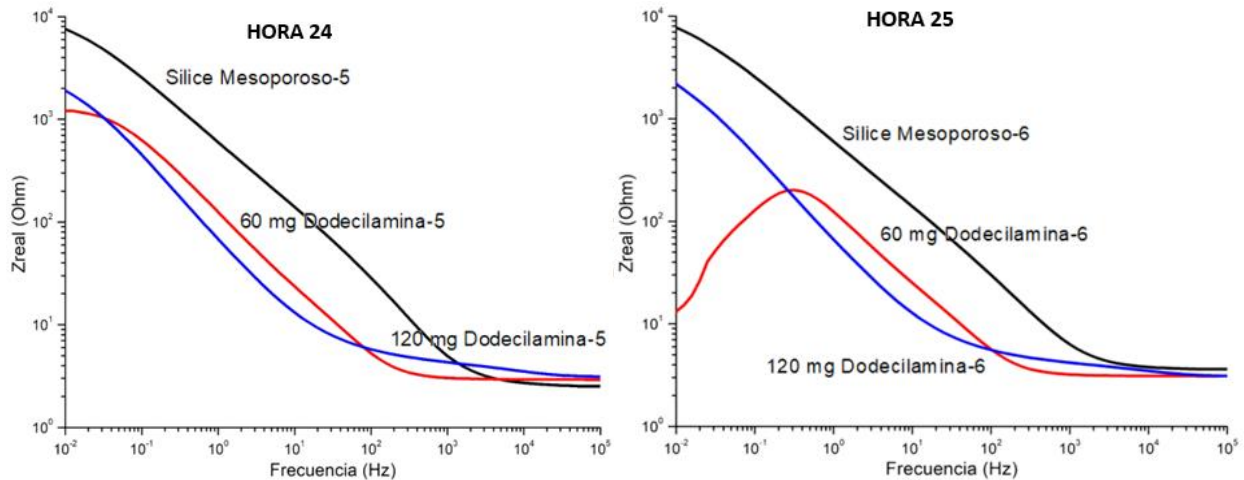


Figura 33. Gráficas de EIE de sílice mesoporoso HORA 24 y 25.

En la Figura 33 se muestran las gráficas de impedancias de sílice mesoporoso después de la HORA 24 y 25.

En la HORA 24, al igual que en las horas anteriores, las tres muestras presentan un valor parecido superior a 10^3 Ohm, pero revisando las celdas, se aprecia que en las muestras de sílice mesoporoso y 60 mg de dodecilamina, el electrolito se tornó de un tono café, asociado a productos de la corrosión, en la celda de la muestra de 120 mg de dodecilamina, el electrolito permanecía de un tono neutro como al principio de la prueba.

En la HORA 25, debido a que los productos de la corrosión no son estables, el valor de sílice mesoporoso volvió a disminuir a un valor de 10^1 Ohm. En las otras dos muestras permanecen constantes, sin cambio en sus módulos de impedancia.

Se aprecia de mejor manera la variación de la impedancia de las tres muestras que se realizaron, se graficó la evolución de las mismas y se obtuvo el siguiente resultado.

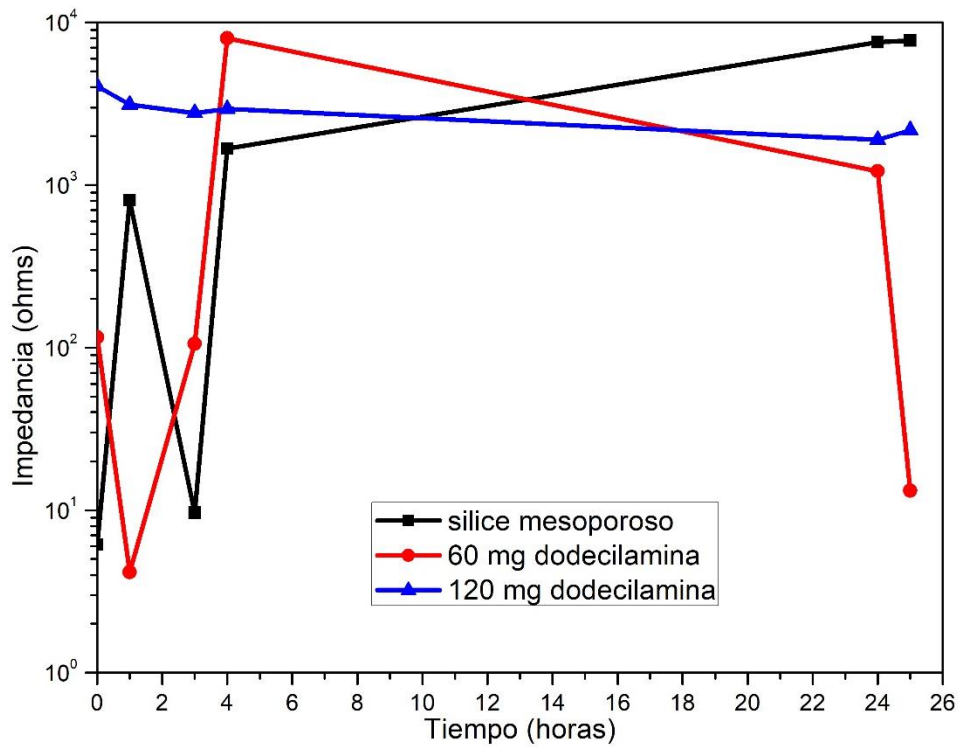


Figura 34. Evolución de impedancia de las muestras

Como se aprecia en la Figura 34, la impedancia de la muestra de 120 mg de dodecilamina, tiene un rendimiento más estable y el valor de impedancia se mantuvo por encima de 10^3 Ohm durante todas las pruebas, en contraste, las muestras de 60 mg de dodecilamina y de sílice mesoporoso, presentan una variación conforme avanza el tiempo, se concluye que la muestra con mayor cantidad de dodecilamina, presenta el mejor rendimiento de las tres para la protección de la celda de acero al carbono.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un sílice mesoporoso con un ordenamiento hexagonal y con poros de aproximadamente 5 nm de diámetro con el uso de un surfactante como plantilla.

Las pruebas de DRX muestran un patrón de ordenamiento en los poros de sílice mesoporoso.

Las imágenes del MET de sílice mesoporoso, muestran de una manera más clara el ordenamiento hexagonal que presenta el sílice mesoporoso y se calcula un diámetro de poro de aproximadamente 5 nm.

Las imágenes del MEB de sílice mesoporoso, muestran que el material mesoporoso no tiene una forma definida, se muestra como un material aglomerado, pero sin una forma específica.

El análisis superficial BET, muestra el valor de área superficial de sílice mesoporoso, además de las dimensiones de los mesoporos de 4.5 nm del sílice y la presencia de otros microporos que contiene el sílice con diámetro de 1.4 nm

La EITF, determina la obtención de sílice mesoporoso, posterior a su calcinación y eliminación del surfactante y la incorporación de los agentes inhibidores en el sílice mesoporoso.

El equipo para realizar las pruebas de análisis termogravimétrico, calcula la pérdida de peso de las diferentes muestras de sílice mesoporoso incorporado y se determinó que la dodecilamina presentó una mejor incorporación en el sílice mesoporoso comparado con el inhibidor PG-IC12A.

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica muestran un mayor módulo de impedancia para la concentración de inhibidor correspondiente a 120 mg de dodecilamina / 50 mg de sílice mesoporoso, así como una mejor estabilidad en comparación con las otras concentraciones de inhibidor, esto comprueba que hubo una liberación del agente inhibidor del interior del sílice mesoporoso en el sustrato metálico.

Los resultados obtenidos muestran que el material mesoporoso sintetizado tiene el potencial para ser aplicado en el desarrollo de recubrimientos con propiedades autosaneantes.

Bibliografía

- Albert, E., Cotolan, N., Nagy, N., Sáfrán, G., Szabó, G., Muresan, L.-M., & Hórvolgyi, Z. (2015). Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102-113.
- Beck, J. S. (1990). *United States Patente nº 5,057,296*.
- Brigante, M., Pecini, E., & Avena, M. (2016). Magnetic mesoporous silica for water remediation: Synthesis, characterization and application as adsorbent of molecules and ions of environmental concern. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1-10.
- Brinker, J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of SolGel Processing*. California: Academic Press, Inc.
- Castañeda-Contreras, J. (2006). *Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel*. Recuperado el 16 de Octubre de 2017, de <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>
- Castillo, M. F. (2012). Introducción a los Nanomateriales. *Lecturas de Ingeniería 20*. Cuautinchan, Mexico. Obtenido de http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf
- Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 2373-2419.
- El-Nahhal, I. M., Salem, J. K., Tabasi, N. S., Hemplemann, R., & Kodeh, F. S. (2017). Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO NPs supported mesoporous silica materials (hexagonal SBA-15 and lamellar SiO₂). *Chemical Physics Letters*, 211-218.
- Falcón, J. B. (2013). Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 109-118.
- Falcón, J., Otubo, L., & Aoki, L. (2016). Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surface & Coating Technology*, 303, 319-329.
- Ganesan, V., & Kumar Sonkar, P. (2015). Synthesis and characterization of silver nanoparticle-anchored amine-functionalized mesoporous silica for electrocatalytic determination of nitrite. *Journal of Solid State Electrochem*, 19, 2107-2115. doi:10.1007/s10008-014-2725-3
- Ghasemi, S. J. (2017). Synthesis of hollow mesoporous silica (HMS) nanoparticles as a candidate for sulfasalazine drug loading. *Ceramics International*, 11225-11232.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Schmitt, K. D., & Vartuli, J. C. (1993). *United States Patente nº 5198203*.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., & Hyun Ko, C. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemical Materials*, 12, 1961-1968. doi:10.1021/cm000164e

- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2017). Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Material Today's Proceedings*, 350-357.
- Liebau, F. (2003). Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 15-72.
- Martinez Palou, R., Olivares Xomelt, O., & Likhanova, N. V. (2014). Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors. 431-465. doi:10.5772/57252
- Meyers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170-223.
- Rahmat, N., Zuhairi Abdullah, A., & Rahman Mohamed, A. (2010). A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *American Journal of Applied Sciences* 7, 1579-156.
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (Fourth Edition ed.). New Jersey: Wiley.
- Saremi, M. Y. (2014). Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings. *Corrosion Science*, 159-170.
- Saremi, M. Y. M. (2014). Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings. *Corrosion Science*, 159-170.
- Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. (19 de Enero de 2009). Scientific Committees. *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies*. European Commission.
- Skoog, D. A., James, F. H., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. España: McGraw Hill.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C. (1990). The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 988-992.
- Yang, P., Zhao, D., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (21 de Marzo de 1998). Triblock Copolymer Directed Syntheses of Large Pore Mesoporous Silica Fibers. *Chemistry of Materials*, 10, 2033-2036. doi:10.1021/cm980201q
- Zea, C., Barranco-Garcia, R., Alcántara, J., Simancas, J., Morcillo, M., & De la Fuente, D. (2017). pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166-173.
- Zhao, D., Feng, J., Hou, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (23 de Enero de 1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 548-552. doi:10.1126/science.279.5350.548

