

# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación



## Tesis

### “Obtención de partículas nanoestructuradas de NiO inmersas en SiO<sub>2</sub> para la recuperación de compuestos aromáticos”

Para obtener el Grado de  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

**Pamela Michelle Melo Piña**

**G10071021**

**Asesor:** Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala

**Coasesor:** Dra. Margarita García Hernández



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tams., a 11 de Diciembre de 2017

**OFICIO No.:** U1.395/17  
**ÁREA:** DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS

**C. ING. PAMELA MICHELLE MELO PIÑA**  
**No. DE CONTROL G10071021**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE NiO INMERSAS EN SiO<sub>2</sub> PARA LA RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DRA.	MARGARITA GARCÍA HERNÁNDEZ
VOCAL:	DR.	ANGEL DE JESÚS MORALES RAMÍREZ
SUPLENTE:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	MARGARITA GARCÍA HERNÁNDEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

**DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p.- Archivo  
Minuta

AIRT "N" BR "m" de "a"



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx





---

---

## Índice general

	Pág.
Dedicatorias.....	4
Agradecimientos .....	5
RESUMEN .....	6
ÍNDICE DE TABLAS .....	11
ÍNDICE DE FIGURAS .....	12
Capítulo 1 .....	14
1. Introducción.....	15
ANTECEDENTES .....	17
HIPÓTESIS.....	20
OBJETIVO GENERAL.....	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO .....	22
Capítulo 2 .....	23
2. Fundamento teórico.....	24
2.1 MÉTODO SOL-GEL .....	24
VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MÉTODO SOL-GEL .....	27
ETAPAS QUÍMICAS DEL MÉTODO SOL-GEL .....	28



---

<b>2.2 RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS</b> .....	<b>30</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>33</b>
<b>3. Metodología experimental</b> .....	<b>34</b>
<b>3.1 REACTIVOS Y EQUIPO</b> .....	<b>34</b>
<b>3.2 OBTENCIÓN DE CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL NIO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3 SÍNTESIS DE NIO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4 SÍNTESIS DE SiO<sub>2</sub> MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL, ELABORACIÓN DEL “SOL”</b> .....	<b>40</b>
<b>3.5 SÍNTESIS DE PARTÍCULAS NIO INMERSAS EN SiO<sub>2</sub> MEDIANTE EL MÉTODO POLVO-SOL</b> .....	<b>41</b>
<b>3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>42</b>
<b>3.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)</b> .....	<b>42</b>
<b>3.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</b> .....	<b>43</b>
<b>3.6.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)</b> .....	<b>43</b>
<b>3.6.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)</b> .....	<b>44</b>
<b>3.6.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>44</b>
<b>Capítulo 4</b> .....	<b>46</b>
<b>4. Análisis y discusión de resultados</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 SÍNTESIS DE NIO</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX DE NIO</b> .....	<b>52</b>

---



---

---

<b>4.3 ESTUDIO QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LOS POLVOS DE NiO.....</b>	<b>58</b>
<b>4.4 ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DEL COMPUESTO AROMÁTICO (TOLUENO) A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE POR PARTÍCULAS DE NiO .....</b>	<b>60</b>
<b>4.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX DE NiO@SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>62</b>
<b>4.6 ESTUDIO QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LOS POLVOS DE NiO@SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 4.6.1 ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE AROMÁTICOS MEDIANTE LA MEZCLA TOLUENO-METANOL POR UV-VIS.....</b>	<b>64</b>
<b>4.7 ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE AROMÁTICOS MEDIANTE LA MEZCLA DE TOLUENO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....</b>	<b>65</b>
<b>4.8 ANÁLISIS MORFOLÓGICO .....</b>	<b>66</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>69</b>
<b>Perspectivas.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO A. PRODUCTOS ACADÉMICOS.....</b>	<b>72</b>



## Índice de tablas

	Pág.
3.1.1 Reactivos utilizados en la elaboración de la síntesis de NiO y SiO <sub>2</sub> .	32
3.1.2 Equipo utilizados en la elaboración de la síntesis de NiO, SiO <sub>2</sub> y NiO@SiO <sub>2</sub> .	33
3.2.1 Solventes propuestos para la elaboración de la síntesis de NiO por el método sol-gel.	34
3.3.1 Sistemas sintetizados de NiO elaborados por sol-gel.	36
3.5.1 Relaciones molares de NiO@SiO <sub>2</sub> .	39
4.1 Solventes propuestos para disolver nitrato de níquel.	46
4.2 Determinación del tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherrer para los sistemas obtenidos a 350 °C.	57
4.4.1 Diluciones de tolueno en metanol para crear la curva de calibración.	59
4.4.2 Recuperación de tolueno por partículas de NiO mediante UV-vis.	60
4.7.1 Recuperación de tolueno por partículas de NiO@SiO <sub>2</sub> mediante UV-vis.	65
4.8.1 Análisis BET de NiO-S10.	66



## Índice de figuras

	Pág.
2.1.1 Diagrama simplificado de los productos obtenidos mediante el proceso de sol-gel.	24
2.2.1 Estructura de la sal Rojo Congo.	29
3.2.1 Procedimiento experimental para la obtención de nanopartículas de NiO sintetizadas por sol- gel de acuerdo a Muneer M. Ba-Abbad y col.	34
3.3.2 Diagrama de elaboración de NiO.	36
3.3.3 Coloración de los xerogeles de NiO obtenidos a 120 °C por 24 h.	37
3.3.4 Polvos de NiO tratado térmicamente a 400 °C por 1 hora a partir del método sol-gel.	37
3.4.1 Diagrama ternario de Klein.	38
3.4.2 Metodología para la elaboración de SiO <sub>2</sub> .	39
3.5.1 Metodología experimental para la elaboración de NiO inmerso en SiO <sub>2</sub> mediante la técnica polvo-sol.	40
4.1.1 Difractogramas de los polvos de clave S6 de NiO a diferentes temperaturas.	48
4.1.2 Difractogramas de los polvos de clave S7 de NiO a diferentes temperaturas.	49
4.1.3 Distribución de tamaño de partícula para la síntesis de NiO S6.	50
4.1.4 Distribución de tamaño de partícula para la síntesis de NiO S7.	50
4.2.1 Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 300 °C por 1h.	52
4.2.2 Zoom de los patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 300 °C por 1h.	53
4.2.3 Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 350 °C por 1h.	54



---

4.2.4	Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 400 °C por 1h	55
4.2.5	Estudio químico mediante FTIR de las síntesis S6-S11 de NiO tratadas térmicamente a 350 °C por 1h.	58
4.4.1	Curva de calibración de tolueno-metanol.	60
4.4.2	Espectroscopia UV-visible de las síntesis S6-S11 y metanol-tolueno.	61
4.5.1	Difracción de Rayos X de NiO@SiO <sub>2</sub> a diferentes relaciones molares.	62
4.6.1	Estudio químico mediante FTIR de las síntesis S6 de NiO con SiO <sub>2</sub> a diferentes relaciones molares.	63
4.7.1	Espectroscopia UV-Vis de NiO@SiO <sub>2</sub> en la recuperación de tolueno.	64
4.8.1	Análisis morfológico de la muestra S10 de NiO	66





# Capítulo 1

En este capítulo se introduce al lector en lo que serán los antecedentes, algunos trabajos previos relacionados con el tema de tesis el cual es la elaboración de partículas nanoestructuradas de óxido de níquel embebidas en dióxido de silicio para su aplicación en la recuperación de compuestos del tipo aromático. Hace referencia a la justificación de la investigación, así como al objetivo general y los específicos.



---

## **1. Introducción**

En la última década, los nanomateriales han sido ampliamente utilizados debido a sus aplicaciones por sus excelentes propiedades ópticas, electrónicas, mecánicas, magnéticas, térmicas y químicas. Dichas propiedades mejoran con la utilización de materiales nanoestructurados, con geometría esférica y estrecha distribución de tamaño de partícula. Los materiales nanoestructurados son materiales con átomos agrupados ordenadamente en agrupaciones de tamaño nanométrico, los cuales son la base para construir estructuras mayores de este tipo de materiales.

Recientemente, muchos investigadores se centraron en la síntesis de óxidos metálicos debido a sus áreas de superficie más alta y propiedades estructurales. El óxido de níquel (NiO) ha conseguido considerable atención debido a sus aplicaciones tales como catalizadores, películas electrocrómicas, sensores de gas, pilas de combustible, diodos emisores de luz, materiales magnéticos y materiales termoeléctricos, debido a su conductividad tipo p, la banda ancha que va desde 3.6 eV a 4.0 eV, tienen una excelente estabilidad química y propiedades eléctricas y ópticas [1].

Es un material atractivo debido a su excelente estabilidad química, nuevas propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, térmicas y mecánicas. El óxido de níquel es ampliamente utilizado en dispositivos electrocrómicos, ventanas inteligentes, fibras ópticas activas, sensores de gas, absorbentes térmicos solares, baterías alcalinas, catalizadores, materiales magnéticos, supercapacitores y electrodos conductores transparentes de tipo p, etc.

El NiO se ha preparado usando técnicas que incluyen la evaporación térmica, la pirólisis por aspersión, deposición química en fase vapor, deposición electroquímica, sputtering, sol-gel, descomposición térmica, evaporación de haz de electrones, deposición de solución química, etc. Sin embargo, algunos métodos requieren alta temperatura, condiciones de crecimiento, la costosa configuración experimental y el tiempo. Por lo tanto, el desarrollo de un enfoque



---

simple de bajo costo, menor temperatura, producción a gran escala y control de crecimiento sin aditivos para preparar las nanoestructuras NiO es un gran desafío para los científicos. Entre estos, el sol-gel es la técnica que se está volviendo popular debido a sus ventajas inherentes. Requiere baja temperatura de procesamiento, garantiza alta pureza y homogeneidad y ofrece control de la composición [1].

En los últimos veinte años la ciencia sol-gel ha experimentado un desarrollo espectacular. Las diversas etapas del proceso sol-gel han sido examinadas con gran detalle y una base sólida para la futura tecnología de desarrollos establecidos. Al principio los estudios se centraban principalmente en vidrios de sílice y de silicato y se extendían progresivamente a muchas cerámicas y compuestos. Un punto de inflexión se alcanzó con la aparición de ormosilos y de nanocompuestos orgánico-inorgánicos. Esto abrió la puerta a clases enteras de nuevos materiales.

Los estudios actuales muestran una clara tendencia hacia aplicaciones muy especializadas de alta tecnología [2]. Se demostró que el método de sol-gel es el más atractivo debido a su sencillez sin la necesidad de equipo elaborado, así como también para la facilidad en el control de la morfología de las partículas de los óxidos controlando las tasas de hidrólisis y las reacciones de condensación. Otros estudios han desarrollado nanopartículas de diferentes tamaños mediante el ajuste del pH de la solución.

Además, también se ha informado de que el tipo de disolvente utilizado tiene un efecto dominante sobre la morfología superficial y las propiedades de las nanopartículas. Los disolventes orgánicos, como el etanol, han sido reportados como los mejores solventes para reducir el tamaño de las nanopartículas debido a su capacidad de controlar el proceso de nucleación y su orientación cristalina [3].



---

## Antecedentes

- En 2006, Subhash Thota y col. con el artículo *Síntesis de Sol-gel y comportamiento magnético anómalo de nanopartículas de NiO* mencionaron que las nanopartículas de óxido de níquel (tamaño 4-22 nm) se han sintetizado mediante el proceso sol-gel usando tetrahidrato de acetato de níquel y ácido oxálico como precursores y etanol como disolvente. El proceso implica esencialmente la formación de gel, secado a 110 °C durante 24 horas para producir dihidrato de oxalato de níquel y posterior calcinación a 300 °C o superior en aire para descomponerse y producir polvo de NiO.
- En 2009, K. Karthik y col. con el artículo *Efecto del dopaje con níquel sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel* mencionaron que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con níquel se han preparado mediante el método sol-gel. El estudio de difracción de rayos X en polvo revela que todas las muestras preparadas tienen un sistema tetragonal de fase anatásica pura. El tamaño medio de cristalito de la muestra preparada es de 14 nm, cuando se encuentra a través del microscopio electrónico de transmisión.
- En 2010, Khizar Hayat y col. con el artículo *Efecto de los parámetros claves operacionales en la degradación fotocatalítica del fenol usando óxido de nano-níquel sintetizado por el método sol-gel* estudiaron la oxidación fotocatalítica de fenol utilizando nanopartículas de óxido de níquel (NiO) sintetizadas por el método sol-gel. La morfología del catalizador sintetizado se estudió mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de rayos X (XRD). El tamaño medio de partícula fue de 6,5 nm según se estimó mediante la fórmula de Scherrer y se confirmó mediante análisis HRTEM y FESEM.



- En 2011, S.R. Nalage y col. con el artículo *Síntesis Sol-gel de películas finas de óxido de níquel y su caracterización* los polvos de NiO se sinterizaron a 400-700 ° C durante 1 h en un aire. Se prepararon películas finas de polvos sinterizados sobre sustrato de vidrio usando técnica de revestimiento por centrifugación y se estudiaron cambios en las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y ópticas. Las propiedades estructurales y microestructurales de las películas de óxido de níquel se estudiaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. El análisis estructural muestra que todas las películas se cristalizan en la fase cúbica y presentan una orientación aleatoria. La morfología superficial de la película de óxido de níquel consiste en granos nanocristalinos con cobertura uniforme de la superficie del sustrato con morfología orientada al azar. Se observó una disminución de la energía de banda de 3,86 a 3,47 eV para NiO sinterizado entre 400 y 700 ° C. Esto significa que la calidad óptica de las películas de NiO se mejora por sinterización.
- En 2012, Wen Guo y col. con el artículo *Películas delgadas de óxido de níquel de alta conductividad mediante un método sol-gel fácil* examinaron los efectos de la concentración de dopaje de Li sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de Li: NiO. Las propiedades estructurales de las películas de Li:NiO se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. XRD reveló que las películas de Li: NiO tenían una estructura bunsenita de línea policristalina. La morfología superficial de las películas de Li: NiO exhibió granos nanocristalinos con una morfología orientada al azar.
- En 2013, Nasrin Talebian y col. con el artículo *Películas nanoestructuradas de óxido de níquel derivadas de sol-gel: Efecto del disolvente en orientaciones cristalográficas* obtuvieron películas delgadas de óxido de níquel con una estructura cristalina de fase cúbica de diversas orientaciones preferidas en los diferentes disolventes. Las



películas de óxido de níquel se depositaron sobre sustratos de vidrio mediante un método de recubrimiento por inmersión en sol-gel utilizando disolventes de diferentes polaridades sin ningún tipo de catalizadores, plantillas o tensioactivos. Se usaron metanol, 1,4-butanodiol, etanol y 2-propanol como disolventes. Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de NiO se investigaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-visible y medida de efecto Hall, respectivamente.

- En 2015, Dobrica Nikoli y col. con el artículo *Propiedades estructurales y magnéticas dependientes del recocido de las nanopartículas de óxido de níquel (NiO) en una matriz de sílice* mostraron que el recocido a altas temperaturas tiene un efecto significativo sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las nanoestructuras NiO/SiO<sub>2</sub> sintetizadas por un método de combustión sol-gel. Las muestras se sometieron a tratamientos térmicos a 500 °C, 800 °C, 950 °C y 1100 °C. Las mediciones magnéticas para la muestra 1100 revelan tanto un aumento abrupto en el tamaño de las nanopartículas de NiO, lo que se confirma mediante mediciones TEM y XRPD, y un aumento en la fuerza de interacción entre partículas.
- En 2015, Muneer M. Ba-Abbad y col. con el artículo *Optimización de la síntesis de nanopartículas de óxido de níquel mediante el método sol-gel utilizando el diseño Box-Behnken* prepararon nanopartículas de óxido de níquel usando el método sol-gel. Los parámetros del proceso se optimizaron para producir un tamaño más pequeño de nanopartículas tales como la relación molar, el pH de la solución y las temperaturas de calcinación. Las condiciones óptimas predichas se obtuvieron en una relación molar de 1: 1.74, pH de la solución de 1.02 y temperatura de calcinación de 400.08 °C. El tamaño de partícula de las condiciones experimentales optimizadas se encontró que era 14.31 nm que estaba en buen acuerdo con el valor predicho de 13.74 nm.



---

## **Justificación**

Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, el uso de NiO/SiO<sub>2</sub> en conjunto con un compuesto aromático de tipo éster de acuerdo a sus características de adsorción y separación química nos permitirá obtener un material el cual pueda recuperar selectivamente los hidrocarburos aromáticos del crudo.

Gracias a su composición química única y a su estructura física el SiO<sub>2</sub> posee unas características incomparables con otros materiales similares, como su alta absorción, funcionamiento termal estable, características físicas, fuerza mecánica relativamente alta, etc. El SiO<sub>2</sub> también puede diferenciar la absorción de diferentes moléculas actuando como un recuperador selectivo, por lo tanto, las nanoestructuras de NiO estarán inmersas en el SiO<sub>2</sub>.

## **Hipótesis**

Es posible recuperar compuestos aromáticos de un sistema metanol-tolueno mediante compuestos nanoestructurados de NiO inmersos en SiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel.

## **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar partículas nanoestructuradas de NiO en SiO<sub>2</sub> por medio del método sol-gel para su posible aplicación en la recuperación de compuestos aromáticos.



## **Objetivos específicos**

- Sintetizar partículas nanoestructuradas de óxido de níquel mediante el método sol-gel.
- Sintetizar partículas nanoestructuradas de sílice mediante el método sol-gel, sólo llegando hasta la etapa de sol.
- Embeber las partículas de óxido de níquel obtenidas de los métodos sol-gel en el sol de la sílice.
- Caracterizar fisicoquímicamente las partículas nanoestructuradas de NiO y NiO/SiO<sub>2</sub>, la síntesis que presente mejores propiedades fisicoquímicas se caracterizarán en su totalidad.
- Funcionalizar con derivados aromáticos las partículas de NiO y NiO/SiO<sub>2</sub>.
- Caracterizar mediante UV-Visible el sistema que se proponga como óptimo a partir de los resultados anteriores.

En el presente trabajo, se reporta la preparación y caracterización de un material de partículas nanoestructuradas de NiO inmersas en SiO<sub>2</sub>. Primero se realizó una investigación acerca de los métodos para obtener las partículas de NiO con un tamaño aproximado de 15-30 nm. Después de realizar la revisión bibliográfica se concluyó que el método sol-gel era una vía común para la obtención de los materiales propuestos. El método sol-gel es una técnica que nos permite tener un excelente control en la composición y homogeneidad. Con el propósito de estudiar las características de los materiales obtenidos se usaron las técnicas de Difracción de Rayos-X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), Espectroscopia UV-visible (UV-vis), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier ( FTIR ), Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Fisorción de nitrógeno (BET).





---

## **Organización del trabajo**

En el capítulo 2, se describe el marco teórico a utilizar para el desarrollo de la investigación, como lo es la teoría acerca de las técnicas de síntesis a utilizar, así como las caracterizaciones de éstas. En el capítulo 3, se explica paso a paso la metodología llevada a cabo para la obtención del material deseado, así como los análisis para poder ser utilizados posteriormente en el siguiente capítulo. En el capítulo 4, se analizan los resultados obtenidos mediante los análisis de caracterización y nos permite corroborar lo que se esperaba para este proyecto de investigación para poder realizar las conclusiones pertinentes. Finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas del proyecto.



## Capítulo 2

En este capítulo se describe el fundamento teórico para el desarrollo de esta investigación, se enfoca principalmente a la técnica de síntesis que se utilizó la cual fue el método sol-gel. Adicionalmente se hace una breve explicación de la importancia de recuperar compuestos aromáticos.



---

## **2. Fundamento teórico**

### **2.1 Método sol-gel**

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de la red de Fase sólida [4]. Inicialmente el proceso sol-gel producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico [5].

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final.

La aparición de la Ciencia Sol-Gel fue al principio muy progresista y, curiosamente, las diferentes motivaciones iniciales fueron de naturaleza práctica, si no técnica. Así, ya en 1845, cuando Ebelmen informó de la formación de un sólido transparente mediante la lenta hidrólisis de ésteres silícicos [6], escribió que "se permite esperar que pueda utilizarse en la construcción de instrumentos ópticos". Su descubrimiento fue, sin embargo, fortuito y no el resultado de una búsqueda sistemática de una forma alternativa de producir vasos. En la década de 1930, Geffcken y Dislich de Schott Company buscaron una forma económica de



cubrir el vidrio industrial con una delgada capa de óxido [7] y desarrollaron la base del revestimiento proceso que fue abandonado más tarde por razones económicas [8]. Después de la guerra, las motivaciones provinieron de estudios de laboratorio. D.M. Roy y R. Roy buscaron una forma de producir fundidos homogéneos para los estudios de equilibrio de fase [9,10]. Los alcogeles secados hipercriticamente fueron preparados por Teichner et al. para servir como catalizadores con superficies específicas muy grandes [11].

Los productos cerámicos obtenidos a partir del proceso sol-gel son muy variados. En realidad, por medio de esta vía de síntesis, partiendo de diferentes condiciones es posible obtener la estructuración de los geles obtenidos de partículas coloidales o bien macromoléculas poliméricas dando lugar a una diversidad de productos para aplicaciones específicas como los polvos, fibras, recubrimientos, monolitos entre otros, ver Figura 2.1.1. La primera etapa consiste en seleccionar los precursores del cerámico, que pueden estar orientados hacia la formación de:

- ✓ Partículas coloidales
- ✓ Geles poliméricos

Cuando el cerámico está constituido de varios componentes por ejemplo una mezcla de varios óxidos, el proceso puede complicarse por la elección de distintas combinaciones de precursores o la elección de los protocolos de mezcla.

Las partículas coloidales pueden precipitarse o tratarse según los procesos convencionales (prensado en frío o caliente, sinterizado) para producir el cerámico con las características deseadas. Estos pueden dispersarse de una manera estable en un sol y después gelificar. Un sol o un gel pueden ser utilizados para producir fibras o hacer recubrimientos según las diversas técnicas [12,13].

Después de la gelificación, es posible llevar a cabo el secado sin precauciones particulares por lo que se refiere a la fragmentación, si lo que se desea es un polvo o un gel destinado a la fusión.

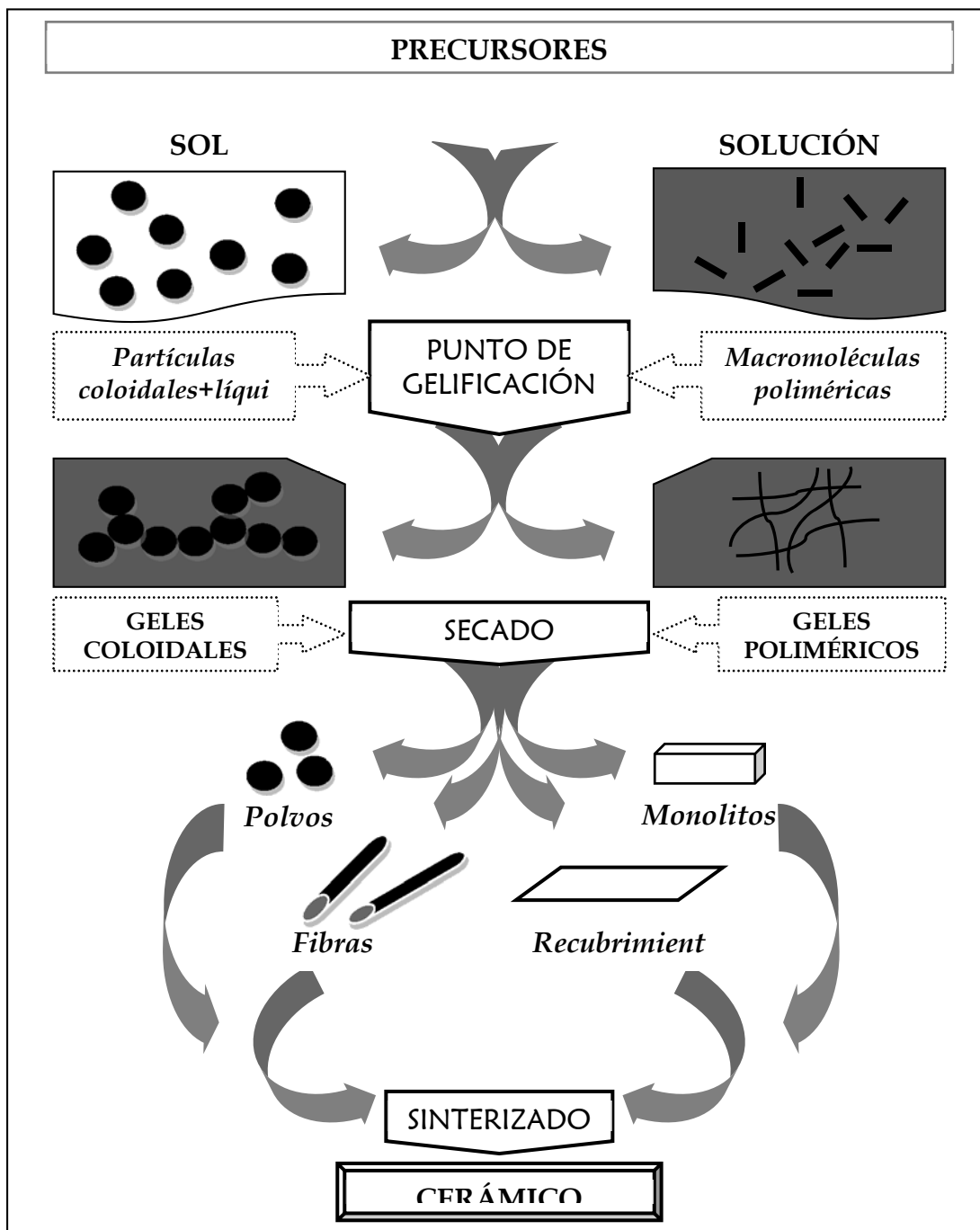


Figura 2.1.1 Diagrama simplificado de los productos obtenidos mediante el proceso de sol-gel [14].



---

Se puede tener control de la gelificación y formación de esferas monodispersas de centenas de micrones de diámetro. Eventualmente, se pueden fabricar pequeñas piezas de cerámica monolitos. En ese caso, las etapas finales pueden implicar simplemente una sinterización o prensado en caliente [15].

### **Ventajas y limitaciones del método sol-gel**

Los procesos sol-gel permiten actualmente producir toda clase de composiciones de óxidos y productos finales de alta pureza. Los procesos químicos siempre se llevan a cabo a temperaturas más bajas que los procesos convencionales, por lo que las interacciones químicas con el recipiente son mínimas.

Otra ventaja viene de la asociación coloidal de la materia sólida con el líquido que permite disminuir la contaminación por dispersión de polvos en la atmósfera. Una de las primeras aplicaciones industriales de la síntesis de cerámicos por sol-gel se sitúa en la producción de óxidos nucleares donde la contaminación es muy crítica [16,17].

Las ventajas fundamentales provienen de controlar más fácilmente la cinética de diversas reacciones químicas con temperaturas más bajas. Es posible controlar la germinación y el crecimiento de partículas coloidales primarias para obtener formas, tamaños y distribuciones de partículas en un intervalo submicroscópico. Empleando esta metodología es posible disminuir la temperatura de densificación para los materiales cristalinos y amorfos, en varias centenas de grados.

Un área donde los procesos sol-gel ofrecen una ventaja remarcable la constituyen los sistemas de óxidos mixtos donde la homogeneidad de los diversos elementos puede ser controlada hasta el nivel atómico. Es el caso de los titanatos de zirconio, lantano y plomo (PLZT) sintetizados por Haertling y Land [18] donde se realiza una mezcla íntima (a nivel atómico)



de los constituyentes. Esta condición de homogeneidad es difícil de obtener cuando los polvos convencionales son mezclados usando los procesos clásicos y además, la transparencia óptica no es tan elevada como en el caso de los materiales sol-gel.

La principal limitación de la síntesis de cerámicos por el proceso sol-gel reside en el costo de los precursores, particularmente en el caso de los alcoholatos (alcóxidos) que son de alto costo. Sin embargo, la mayoría de los alcoholatos (a excepción de aquellos que tienden a polimerizarse) son relativamente sencillos de sintetizar. Entre otros, aquellos a base de Zr y de Ti se utilizan industrialmente para las aplicaciones de recubrimientos por la compañía SCHOTT (consorcio internacional líder, dedicado a la tecnología de vidrios especiales) [19] y son más económicos. Otra posibilidad es utilizar sales metálicas que son menos costosas, pero en algunos casos son necesarios diversos procesos de purificación.

El resto de la síntesis de cerámicos convencionales por sol-gel no estará nunca en posición de competir a gran escala sobre la producción en masa de materiales, un claro ejemplo es el vidrio para ventanas, para lo cual se puede contar con materias primas abundantes. La síntesis por sol-gel sólo se vuelve interesante para los cerámicos avanzados.

### **Etapas químicas del método Sol-Gel**

#### a) El sol

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas nanométricas en un líquido. Un aerosol, es una suspensión de gotas en otro líquido. Éstos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas a partir de las cuales es posible preparar materiales cerámicos [20].

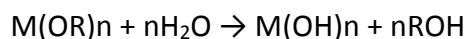
En la formación del sol se llevan a cabo las reacciones iniciales de los precursores con el medio base alcohol, una representación general se muestra a continuación:





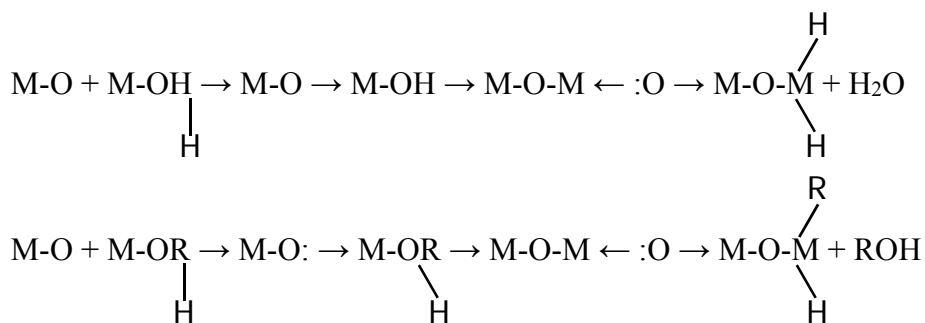
b) La hidrólisis

Los alcóxidos metálicos son ampliamente utilizados como precursores moleculares para la síntesis de óxidos metálicos, ya que son especies muy reactivas con el agua y esta reacción se conoce como hidrólisis, porque un ión hidroxilo es capaz de adjuntarse a un átomo metálico:



c) Condensación

Las partículas coloidales se forman por reacciones de condensación de las especies disueltas. Estas reacciones se producen por ataques nucleofílicos; el sustituyente con la mayor carga negativa es el centro nucleofílico y el sustituyente con mayor carga positiva es el grupo electrofílico desplazado. La condensación puede producirse por dos mecanismos nucleofílicos: sustitución y adición [21]. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse y dar origen a cualquiera de las siguientes dos reacciones de condensación para el caso del BaTiO<sub>3</sub>:



En esta etapa, se libera agua o alcohol. Este tipo de reacciones puede continuar hasta construir largas cadenas de metal-oxígeno-metal por medio del proceso de polimerización.





---

d) El gel

Un gel puede ser definido como una red sólida tridimensional interconectada, expandida a través de un medio líquido de manera estable. Si la red sólida está constituida de partículas coloidales, el gel es nombrado coloidal.

Pero si la red sólida está constituida de unidades químicas sub-coloidales (macromoléculas), el gel es nombrado polimérico, un polímero está definido como moléculas donde la estructura puede estar generada por la repetición de un segmento o de unidades repetitivas.

En un sol, los componentes están dispersados de una manera homogénea, fijos en el gel, lo que impide el desarrollo de heterogeneidades. Un sol (o una solución) se transforma en un gel coloidal (o polimérico) pasando por lo que se conoce como punto de gelificación. Prácticamente este punto corresponde a una transformación súbita de un líquido viscoso en un sólido: el gel.

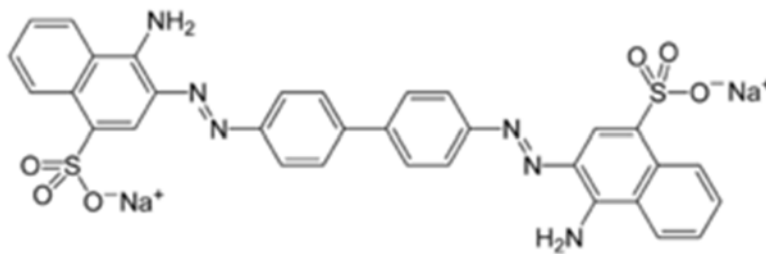
e) El secado

Cuando los polvos son sometidos a tratamiento térmico, ocurren los siguientes fenómenos: reacciones de condensación, evaporación del disolvente, descomposición de los componentes orgánicos y la cristalización. La reacción de condensación en los polvos da como resultado la densificación de los mismos. Es posible retardar la reacción de condensación y promover la relajación estructural en las películas agregando aditivos.

## **2.2 Recuperación de compuestos aromáticos**



De acuerdo al artículo “Microesferas huecas compuestas de NiO-SiO<sub>2</sub> jerárquico con mayor afinidad de adsorción hacia el rojo Congo en agua” del autor Chunsheng Lei y colaboradores [21], se probó que las partículas de NiO@SiO<sub>2</sub> sirvieron en la recuperación de la sal Rojo Congo en medio acuoso, su estructura se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.2.1** Estructura de la sal Rojo Congo.

En este trabajo la ruta utilizada para preparar el material fue por medio de plantillas para obtener estructuras huecas y de núcleo/coraza. Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a menudo se utilizan como plantillas para preparar estructuras huecas en varios tipos de materiales, y las muestras correspondientes suelen tener una morfología esférica y poseer alta porosidad [22-26].

El rojo Congo (CR) es un colorante perjudicial común que ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones industriales y representa una amenaza potencial para la salud humana. Se han desarrollado varias tecnologías para eliminar CR de aguas residuales industriales, entre las que la adsorción se considera generalmente como un método eficiente y económico. Se ha informado que una serie de adsorbentes exhiben capacidad de adsorción para CR, como NiO [27], WO<sub>3</sub> [28], nanotubos de carbono [29], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30] y Mg(OH)<sub>2</sub> [31]. Sin embargo, la aplicación de estos adsorbentes está restringida en cierta medida debido a sus defectos tales como capacidades de adsorción bajas, tiempo de equilibrio largo e inestabilidad.

Para superar estas desventajas, los adsorbentes con estructuras huecas han sido diseñados [32-35]; este método de modificación resultó ser eficaz.



El NiO es un material funcional importante debido a sus propiedades magnéticas y eléctricas únicas. NiO con estructuras jerárquicas, que presentaron la prometedora aplicación de NiO en la eliminación de colorantes y iones de metales pesados. Sin embargo, las microesferas huecas de NiO jerárquico poroso han sido raramente estudiadas.

Recientemente, Noor fabricó NiO con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> con una capacidad de adsorción de Pb<sup>2+</sup>, lo que inspiró a explorar NiO como adsorbedor de moléculas orgánicas aromáticas. Además, Bej y col. [36] y Ali [37] han reportado que los compuestos de NiO-SiO<sub>2</sub> son excelentes catalizadores.



## Capítulo 3

En este capítulo se describe la metodología usada para la elaboración de las partículas nanoestructuradas de NiO y NiO inmerso en SiO<sub>2</sub>. Así como también se describen las condiciones experimentales de las técnicas empleadas en la caracterización de este estudio a lo largo de este capítulo.



### 3. Metodología experimental

#### 3.1 Reactivos y equipo

Las matrices de óxido de níquel (NiO) y óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) se sintetizaron por el método de sol-gel. Para el caso del NiO se tomó de base el procedimiento experimental propuesto por Muneer M. Ba-Abbad y col. [3]. Los reactivos y equipo utilizados en esta investigación para la preparación del NiO y el SiO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 3.1.1 y 3.1.2 respectivamente.

**Tabla 3.1.1** Reactivos utilizados en la elaboración de la síntesis de NiO y SiO<sub>2</sub>.

Precursor	Acrónimo	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de níquel hexahidratado		Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.9%	Sigma Aldrich
Metanol		CH <sub>3</sub> OH	99.8%	Meyer
Acetilacetona	Acac	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
Etilenglicol	E	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99.8%	Sigma Aldrich
Polietilenglicol	PE	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	99.8%	Sigma Aldrich
Tetraetilortosilicato	TEOS	SiC <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	98%	Sigma Aldrich
Etanol		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99.9%	Meyer
Ácido clorhídrico (37%)		HCl	-	Fermont



**Tabla 3.1.2** Equipo utilizados en la elaboración de la síntesis de NiO, SiO<sub>2</sub> y NiO@SiO<sub>2</sub>.

NiO	SiO <sub>2</sub>	NiO@SiO <sub>2</sub>
Balanza analítica	Pipeta automática	Balanza analítica
Pipeta automática	Parrilla de agitación magnética y calentamiento	Ultrasonido
Parrilla de agitación magnética y calentamiento	Estufa (25 a 300 °C)	Parrilla de agitación magnética y calentamiento
Estufa (25 a 300 °C)	Mufla (300 -1100 °C)	Estufa (25 a 300 °C)
Mufla (300 -1100 °C)		

### 3.2 Obtención de condiciones de síntesis para la obtención del NiO mediante el método sol-gel

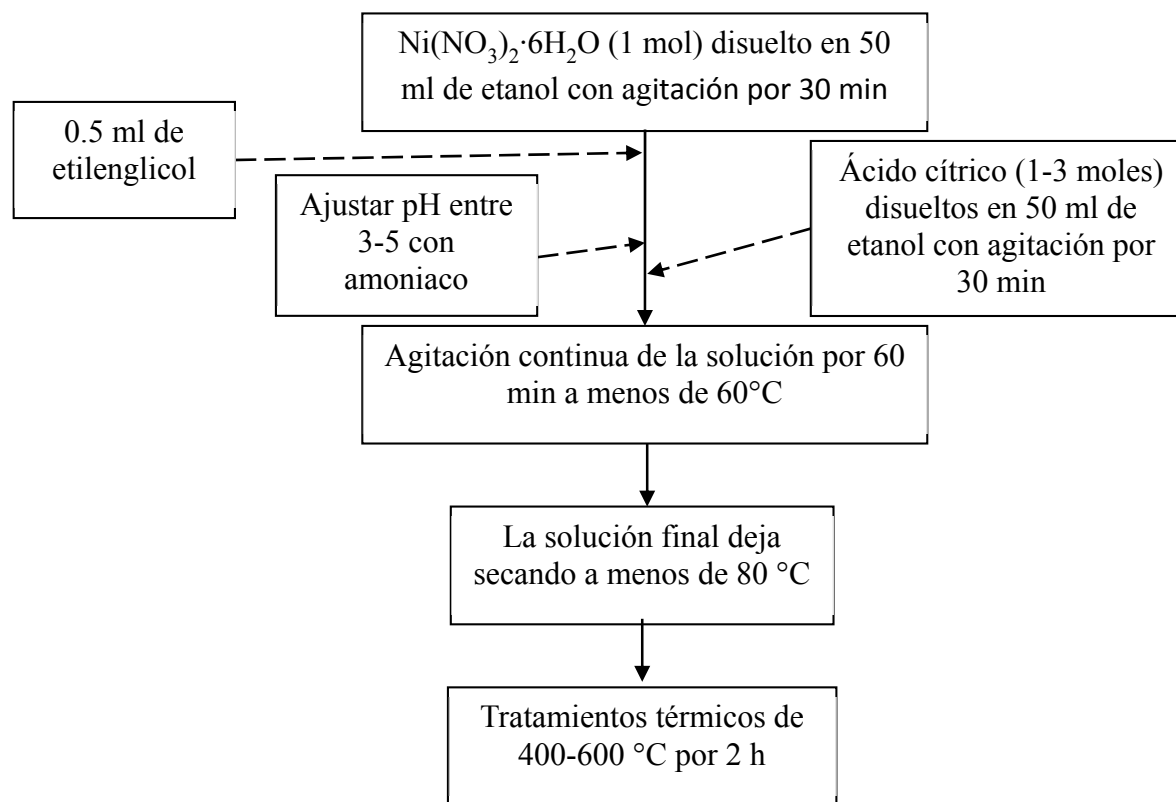
La propuesta de síntesis publicada por Muneer M. Ba-Abbad y col. [3] se reporta en la Figura 3.2.1 en ella se puede observar que se utiliza como solvente en la obtención del NiO por el método sol-gel al etanol y como precursor al NiO, además utilizan durante el proceso etilenglicol, para ajustar el pH amonio y ácido cítrico como agente quelante. Las temperaturas de tratamiento térmico que reportan son de 400 a 600 °C por 2 horas.

En el trabajo Muneer M. Ba-Abbad, no se propone ni detalla el empleo de otros solventes dejando como un área de oportunidad investigar el efecto principalmente en la solubilidad de otros solventes con el precursor de níquel. Con base a eso, en este proyecto se propuso sintetizar al óxido de níquel siguiendo la metodología reportada por el autor Muneer M. Ba-Abbad empleando solventes alternativos, como se muestran en la Tabla 3.2.1.



**Tabla 3.2.1** Solventes propuestos para la elaboración de la síntesis de NiO por el método sol-gel.

Solvente	Volumen / ml	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / mol	Tiempo / min
Metanol	10	30.0046	45
Etanol	10	20.0044	2173
Isopropanol	10	10.0017	Insoluble



**Figura 3.2.1** Procedimiento experimental para la obtención de nanopartículas de NiO sintetizadas por sol-gel de acuerdo a Muneer M. Ba-Abbad y col. [3]

Como se puede observar en la Tabla 3.2.1, el solvente que mayor cantidad de precursor disolvió fue el metanol, el cual después se corroboró de acuerdo al artículo de Nasrin Talebian y col. [1], en el cual estudian el efecto del disolvente en la síntesis del NiO, sin embargo ellos utilizan como precursor de níquel al acetato de níquel, a pesar de ello el



comportamiento fue semejante, encontraron que el mejor disolvente fue el metanol después de probarlo en metanol, 1,4-butandiol, etanol y 2-propanol su finalidad era la de obtener películas nanoestructuradas de NiO. Se atribuye que los resultados arrojados por el metanol son debido a la polaridad de éste, el cual también es mencionado por Nasrin Telebian y col. La polaridad y, consecuentemente, la solubilidad de los compuestos orgánicos en disolventes polares, aumenta con la disminución de la longitud de la cadena hidrocarbonada, la presencia de grupos funcionales polares y la capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el disolvente.

### **3.3 Síntesis de NiO mediante el método sol-gel**

Considerado lo discutido en el punto 3.2, finalmente se establecieron las condiciones experimentales para la obtención del NiO por el método sol-gel. Los soles de NiO se elaboraron empleando como precursor al nitrato de níquel hexahidratado y al metanol como solvente. Se realizaron propuestas de surfactantes y la presencia o no de un agente quelante (acetilacetona). En la Tabla 3.3.1 se presentan todos los sistemas sintetizados con estas consideraciones. La relación molar de Acac:Ni, PE:Ni y E:Ni fue 1:1. 0.1 moles de nitrato de níquel hexahidratado fue disuelto en 3 ml de metanol por 15 minutos, la acetilacetona se agregó a la solución anterior y se dejó en vigorosa agitación a 600 rpm por 10 minutos, el surfactante fue añadido en cantidades apropiadas en pequeñas cantidades para facilitar su integración en la solución, después de agitar por 10 minutos, la solución formó un sol translúcido de coloración verde, el cual fue estable por meses. Una vez obtenido el sol, éste fue llevado una etapa de secado por 120 °C por 24h a fin de evaporar los solventes más volátiles y obtener un xerogel, (ver Figura 3.3.3). Finalmente, los xerogeles fueron llevados a tratamientos térmicos de 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C por 1 hora respectivamente a fin de densificar y cristalizar las partículas de NiO (Figura 3.3.4, polvos de NiO a 400 °C). En la Figura 3.3.2 se presenta el diagrama experimental general de la síntesis de NiO por el método sol-gel propuesto en esta investigación.



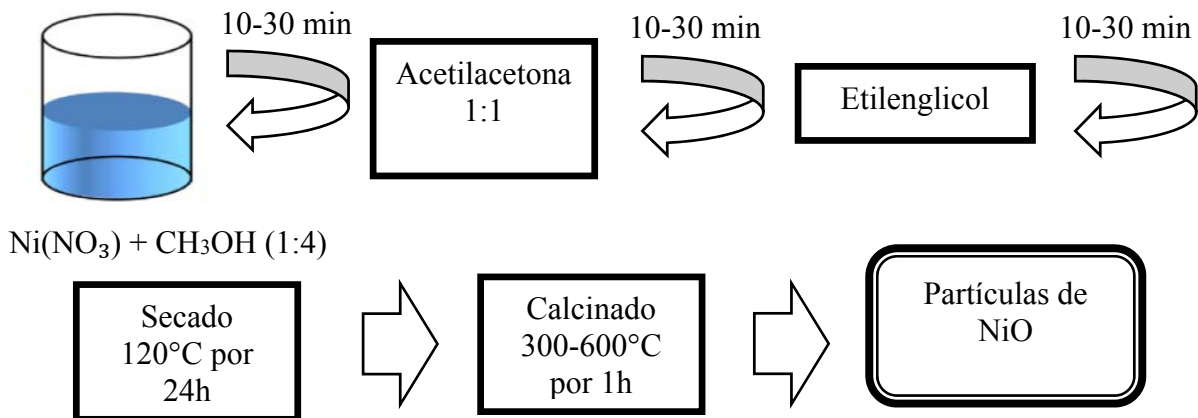
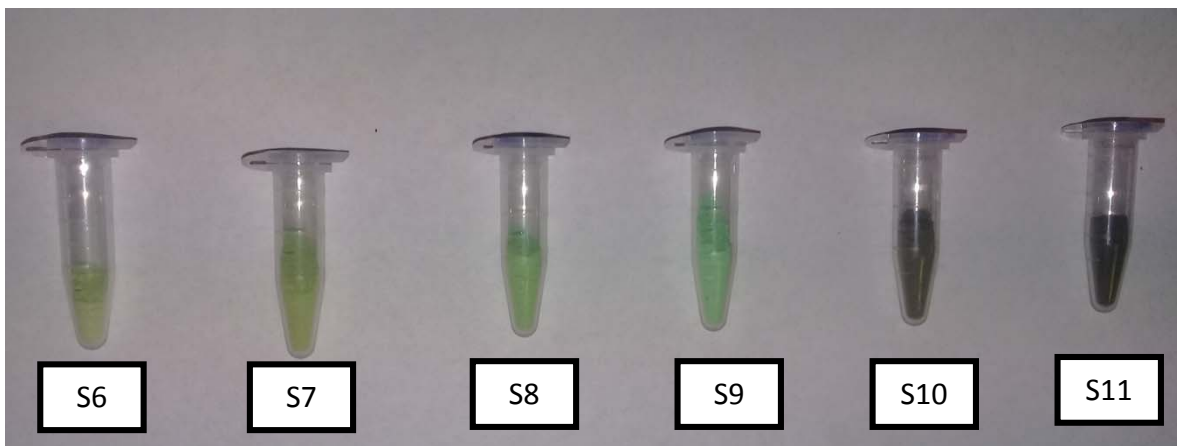


Figura 3.3.2 Diagrama de elaboración de NiO.

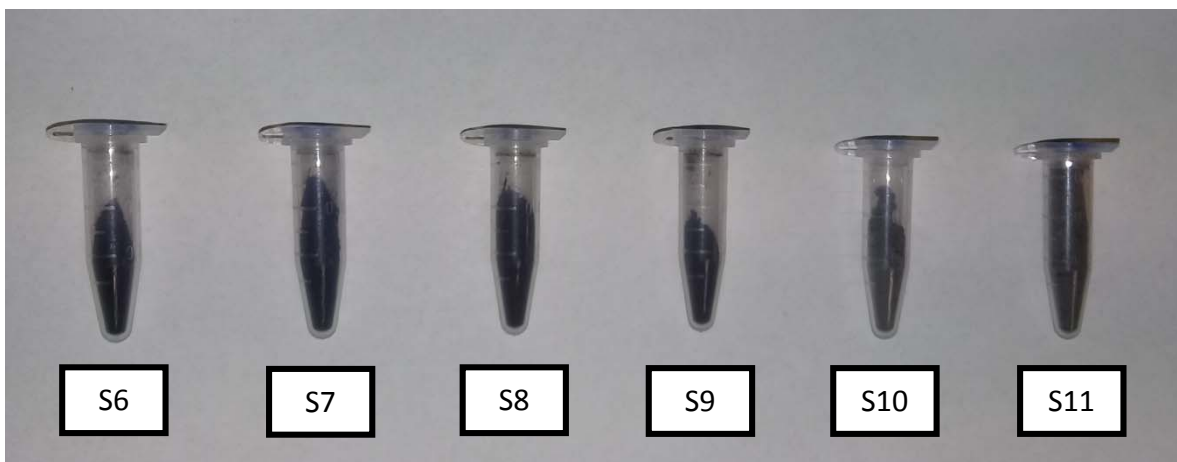
Tabla 3.3.1 Sistemas sintetizados de NiO elaborados por sol-gel.

Clave	Nitrato de Níquel hexahidratado	Metanol	Acac	PE	E
S6	⊛	⊛	⊛	⊛	-
S7	⊛	⊛	⊛	-	-
S8	⊛	⊛	-	⊛	-
S9	⊛	⊛	-	-	-
S10	⊛	⊛	⊛	-	⊛
S11	⊛	⊛	-	-	⊛



**Figura 3.3.3** Coloración de los xerogeles de NiO obtenidos a 120 °C por 24 h.

Como se puede observar en la figura 3.3.3 se observa una coloración de tono grisáceo, diferente en las muestras S10 y S11, esto está atribuido al uso del etilenglicol que fue una de las variaciones realizadas en las síntesis.



**Figura 3.3.4** Polvos de NiO tratado térmicamente a 400 °C por 1 hora a partir del método sol-gel.



### 3.4 Síntesis de SiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel, elaboración del “sol”

Para elaborar el sol de SiO<sub>2</sub> se utilizaron los precursores que se presentaron en la Tabla 3.1.1. El óxido de silicio se obtuvo por hidrólisis y condensación de TEOS con alcohol etílico como solvente, y ácido clorhídrico como catalizador para controlar el pH y la morfología [38], todo esto en relaciones molares de acuerdo al diagrama ternario del sistema TEOS-Etanol-Agua así como se muestra en la figura 3.4.1 [39].

Las concentraciones del precursor TEOS y de los solventes etanol y agua fueron elegidas tomando en consideración el diagrama ternario de Klein. Se realizaron los cálculos para obtener una solución con una relación molar etanol/TEOS de 1:1. La solución se mantuvo en agitación vigorosa por 1 hora, después se le añadió la solución ácida compuesta de HCl 0.1 M como catalizador para ajustar su pH. Continúo con agitación por 21 horas, Figura 3.4.2.

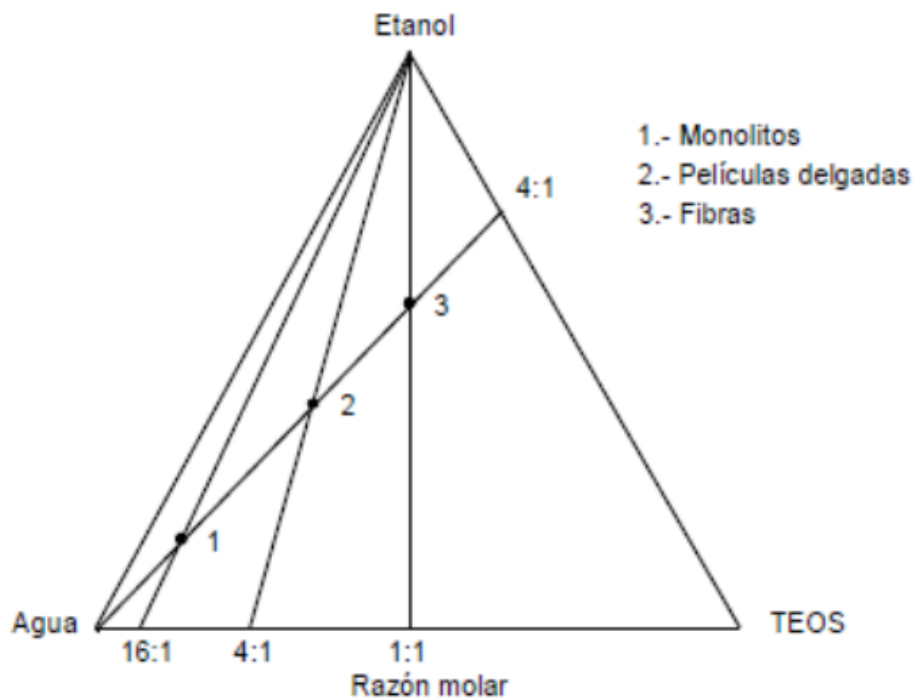
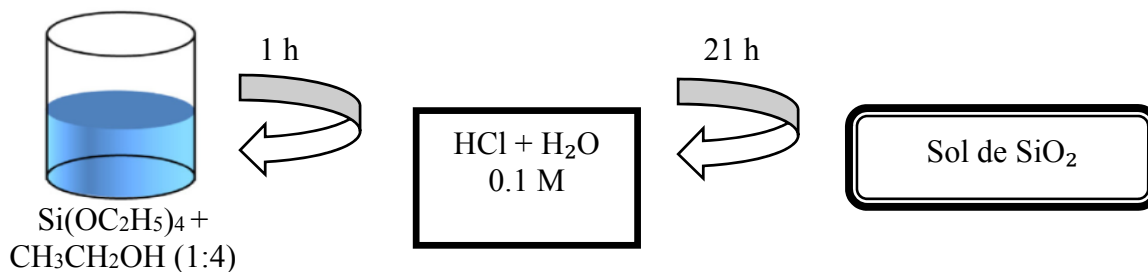


Figura 3.4.1 Diagrama ternario de Klein.



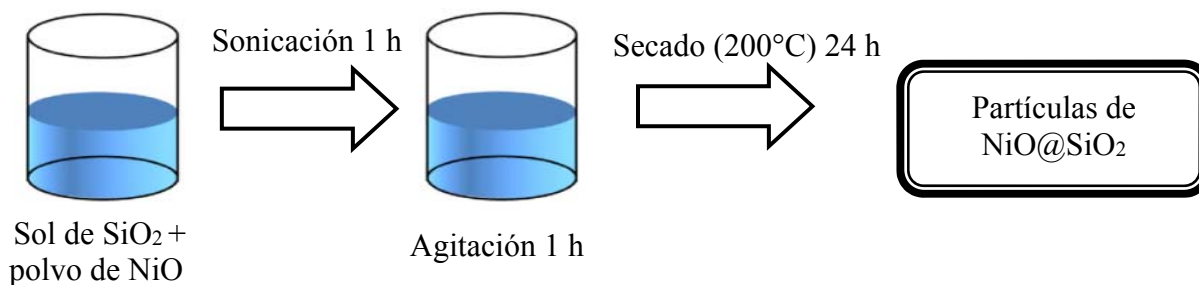
**Figura 3.4.2** Metodología para la elaboración de SiO<sub>2</sub>.

### 3.5 Síntesis de partículas NiO inmersas en SiO<sub>2</sub> mediante el método polvo-sol

Para la síntesis de NiO en SiO<sub>2</sub> se realizó una técnica conocida como polvo-sol. Se agregó polvo de NiO previamente obtenido y cristalizado a la temperatura deseada al sol de SiO<sub>2</sub> obtenido mediante el procedimiento descrito en el punto 3.4 utilizando diferentes relaciones molares (Ver tabla 3.5.1), se dejó en agitación magnética durante 1 hora, posteriormente en sonicación por 1 hora y finalmente se llevó a la estufa para secar directamente a 200 °C, el esquema general de obtención de las partículas de NiO inmersas en SiO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 3.5.1.

**Tabla 3.5.1** Relaciones molares de NiO@SiO<sub>2</sub>.

NiO/mol	SiO <sub>2</sub> /mol
7	93
5	95
3	97



**Figura 3.5.1** Metodología experimental para la elaboración de NiO inmerso en SiO<sub>2</sub> mediante la técnica polvo-sol.

### 3.6 Técnicas de Caracterización

En el trabajo de investigación una parte fundamental es la caracterización del material sintetizado. Por medio de la caracterización se puede determinar la estructura del material, la morfología y las propiedades particulares de interés de los polvos obtenidos.

Para evaluar las características y propiedades de los polvos de NiO sintetizados en este trabajo, se requiere la ayuda de diferentes técnicas de caracterización que nos proporcionen información de los polvos, algunas de estas técnicas son:

1. Difracción de rayos-X
2. Microscopía Electrónica de Barrido
3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)
4. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)
5. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)
6. BET

#### 3.6.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.



La Difracción de Rayos X demostró ser una técnica versátil para la caracterización de las nanopartículas de NiO. Por esta técnica se analizaron los polvos de NiO, las fases estructurales de los polvos fueron obtenidas por medio de un difractor Siemens D500 usando la configuración Bragg-Bentano y una radiación CuK $\alpha$  en un intervalo  $2\theta$  de 20° a 85°.

### **3.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido MEB o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

En este trabajo se analizaron las muestras de polvo de NiO en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-76F.

### **3.6.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

La dispersión de luz dinámica (DLS), a la que a veces se hace referencia como dispersión de luz cuasi elástica (QELS), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas y partículas típicamente en la región submicrométrica, y con la última tecnología, inferiores a 1 nm.



Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Con el análisis de estas fluctuaciones en la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto del tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein.

Los polvos de NiO fueron dispersados en etanol y sonicados por 2 horas para posteriormente ser analizados en un equipo de dispersión de luz dinámica marca Malvern modelo Nano-ZS. El objetivo de este análisis fue el conocer la distribución del tamaño de las partículas de NiO. Las mediciones se realizaron en una celda de vidrio con una altura de llenado entre 10 y 15 mm.

#### **3.6.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)**

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración.

Los polvos de NiO y NiO inmersos en SiO<sub>2</sub> fueron analizados en un equipo Marca GBC modelo Cintra 303, utilizando una celda de cuarzo de 10 mm. Se toman 3.5 ml de solución de metanol/tolueno/NiO para añadir a la celda, las pruebas se realizaron por triplicado.

Se realizaron también mediciones de concentración contra absorbancia de una solución de metanol/tolueno para la creación de una curva de calibración, la cual permitirá conocer la concentración de compuesto aromático recuperado por cada una de las muestras.

#### **3.6.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los grupos funcionales de una molécula: se pueden identificar los grupos funcionales y con un



análisis se pueden obtener las estructuras de las moléculas. Esta técnica permite estudiar el comportamiento del material en función de los precursores y tratamientos térmicos, observándose la eliminación de compuestos orgánicos, hasta obtener una estructura cristalina inorgánica, misma que puede comprobarse mediante los enlaces que se forman en el compuesto [40].

Los polvos de NiO y NiO inmersos en SiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel fueron caracterizados mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier usando un equipo Perkin Elmer 2000 modelo Spectrum One en un intervalo de número de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Se elaboraron pastillas de bromuro de potasio (KBr) de alta transparencia para su análisis. Primero se elaboró una pastilla que se corrió como línea base (blanco) y su composición fue de 100 % KBr. Para la creación de las pastillas siguientes se tomó una cantidad mayor de KBr y se le adiciona una mínima cantidad de la muestra a analizar. Esta mezcla es homogenizada en el mortero de ágata y es vertida en un dado en el cual se forma la pastilla con la ayuda de una prensa hidráulica que genera una carga de 7500 Kg, para poder formar la pastilla y colocarla en el porta muestras que será insertada en el espectrómetro.

### **3.6.6 Fisisorción de nitrógeno (BET)**

Las propiedades texturales fueron determinadas por fisisorción de nitrógeno a 78 K usando un equipo Quantachrome Autosorb-iQ. El área superficial específica fue calculada de acuerdo a la ecuación de Brenauer-Emmett-Teller mientras que el volumen de poro y el diámetro de poro promedio fueron determinados mediante desorción de la isoterma usando el método de Barret-Joyner-Halenda. Previo a la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron desorbidas a 623 K durante 2 horas.





## Capítulo 4

En el presente capítulo se describen y analizan los resultados obtenidos de los sistemas sintetizados de NiO y NiO-SiO<sub>2</sub> de acuerdo a la metodología presentada en el capítulo 3. La caracterización de los sistemas de NiO y NiO@SiO<sub>2</sub> fue realizada mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), espectroscopia UV-visible (UV-vis), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), dispersión de luz dinámica (DLS) y fisisorción de nitrógeno (BET).



#### 4. Análisis y discusión de resultados

Como se mencionó en el capítulo anterior, en este trabajo se prepararon polvos de óxido de níquel utilizando el método sol-gel. El resultado de la revisión bibliográfica desde el punto de vista de síntesis de esta matriz por el método sol-gel muestra que existe una gran variedad de rutas, sin embargo no se hace un análisis de condiciones de inicio.

La primera parte para la obtención de las nanoestructuras de NiO por sol-gel consistió en estudiar la solubilidad del precursor de Ni, nitrato de níquel; propuesto Muneer M. Ba-Abbad y col. [3]. Dicha prueba creó un área de oportunidad para corroborar si se podía emplear el uso de otro solvente para la obtención de las nanopartículas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Solventes propuestos para disolver nitrato de níquel.

Solvente	Volumen / ml	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / mol	Tiempo / min
Metanol	10	30.0046	45
Etanol	10	20.0044	2173
Isopropanol	10	10.0017	No disolvió

Como se puede observar en la Tabla 4.1, el solvente que mayor cantidad de precursor disolvió fue el metanol, el cual después se corroboró de acuerdo al artículo de Nasrin Talebian y col. [1], en el cual estudian el efecto del disolvente en la síntesis del NiO, sin embargo; ellos utilizan como precursor de níquel al acetato de níquel, a pesar de ello el comportamiento fue semejante, encontraron que el mejor disolvente fue el metanol después de probarlo en metanol, 1,4-butandiol, etanol and 2-propanol su finalidad era la de obtener películas nanoestructuradas de NiO.



Por medio de esta prueba se puede observar que de acuerdo a su polaridad el metanol es el solvente adecuado, en cuanto a resultados de menor tamaño, comprobados por DRX y SEM que se discutirán en secciones siguientes. [1]

#### **4.1 Síntesis de NiO**

De acuerdo a la Tabla 3.4 en donde se presentan los sistemas sintetizados en esta investigación, en esta sección se presentarán los resultados de los sistemas S6 y S7. Ambos sistemas se obtuvieron usando como precursor de Ni al nitrato de níquel, metanol como solvente y Acac como agente quelante (S6) y polietilenglicol como surfactante (S7). De acuerdo al artículo de referencia descrito por Muneer M. Ba-Abbad y col. [3], para las síntesis utilizaba condiciones de temperatura que iban desde los 400 hasta los 600°C, en este trabajo se optó por incluir la temperatura de 300°C. Por lo tanto para la obtención de los polvos nanoestructurados de óxido de níquel, se utilizaron temperaturas de calcinación de 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C por 1 hora.

A todos los sistemas se les realizó un estudio estructural por medio de DRX. Las Figuras 4.1.1 y 4.1.2 muestran los difractogramas de los sistemas S6 y S7 a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos. El análisis detallado de estas figuras revelan que los picos de difracción en  $2\theta=37.3, 43.3, 63^\circ$  indican la formación de NiO cúbico de acuerdo a la carta JCPDS-00-73-1519 para todas las temperaturas. En ambas figuras se puede observar que a la temperatura de 300 °C hay presencia de picos no característicos de la fase cúbica del óxido de níquel, a pesar de que estos picos son de muy baja intensidad no son deseables para este estudio y pueden estar asociado a presencia de nitratos, o compuestos orgánicos aún presentes en el sistema. Estos picos están situados en  $2\theta=26$  y  $34^\circ$  y ya no están presentes a 400 °C.

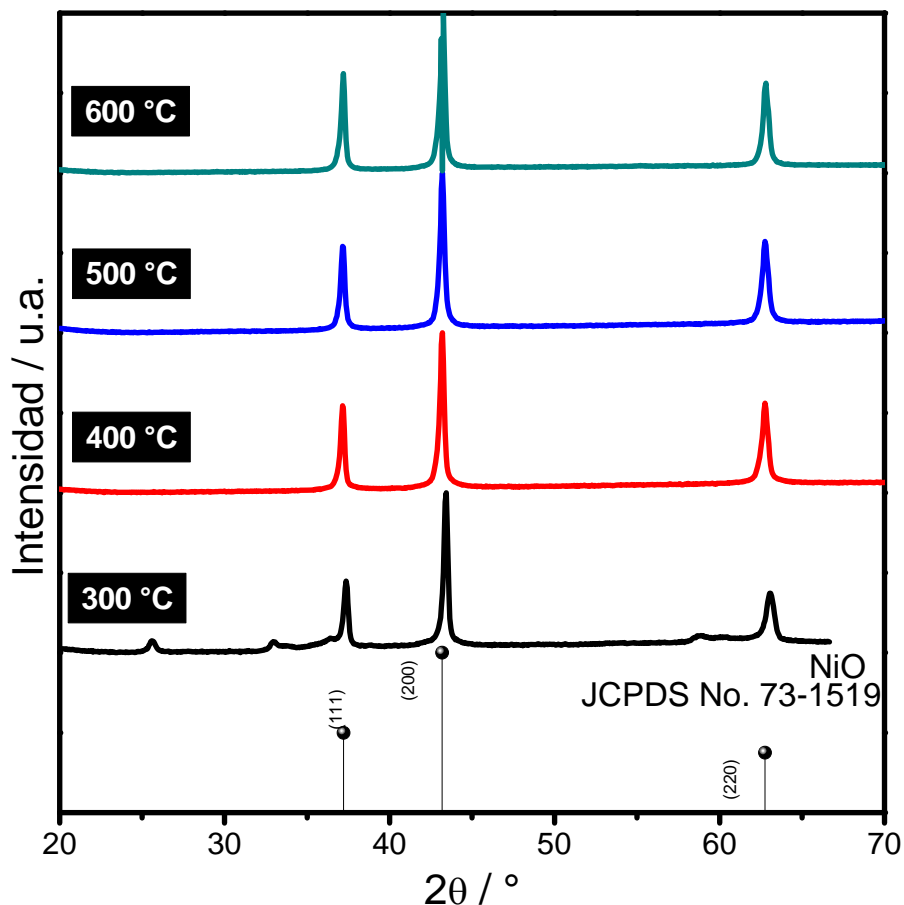
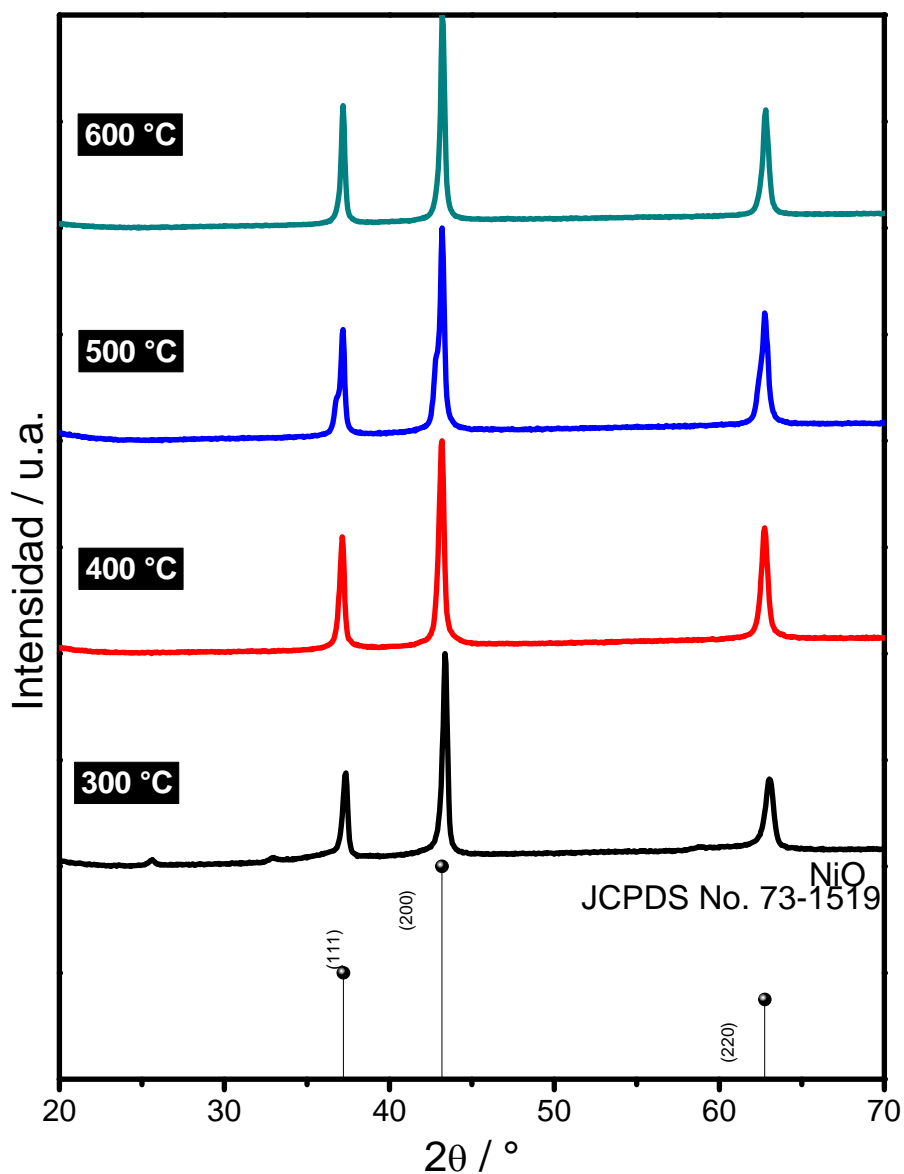


Figura 4.1.1

Difractogramas de los polvos de clave S6 de NiO a diferentes temperaturas.

A fin de conocer el tamaño de partícula y la distribución de las mismas de éstas dos síntesis (S6 y S7) se realizó un análisis mediante dispersión de luz dinámica, mejor conocida como DLS a las muestras tratadas térmicamente a 400 °C, temperatura a la cual se observó una cristalización completa del óxido de níquel cúbico sin picos secundarios. En la Figura 4.1.3 se presentan las determinaciones de tamaño promedio de las partículas de la síntesis S6. La gráfica es de tipo bimodal cuyas bandas se encuentran en 350 nm y 5000 nm.



**Figura 4.1.2** Difractogramas de los polvos de clave S7 de NiO a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.1.4 se observa la distribución y tamaño promedio de partícula de la muestra S7, la gráfica es del tipo trimodal con bandas en 100, 300 y 1200 nm. Las diferencias se deben a que en el primer caso (Fig. 4.1.3) las partículas fueron preparadas con agente quelante (Acac) mientras que en el caso de la Figura 4.1.4 la presencia del Acac más la incorporación del surfactante (PE) favorece la desaglomeración de las partículas. Sin embargo, a pesar de



que el surfactante promueve la desaglomeración, el mayor porcentaje de partículas de acuerdo al área bajo la curva de la gráfica se encuentra en el segundo pico es decir, alrededor de 300 nm.

Estos resultados si bien aportan información acerca de la distribución y tamaños no son suficientes para discriminar sistemas para la aplicación en que se desean utilizar las partículas la cual es como removedor de compuestos aromáticos.

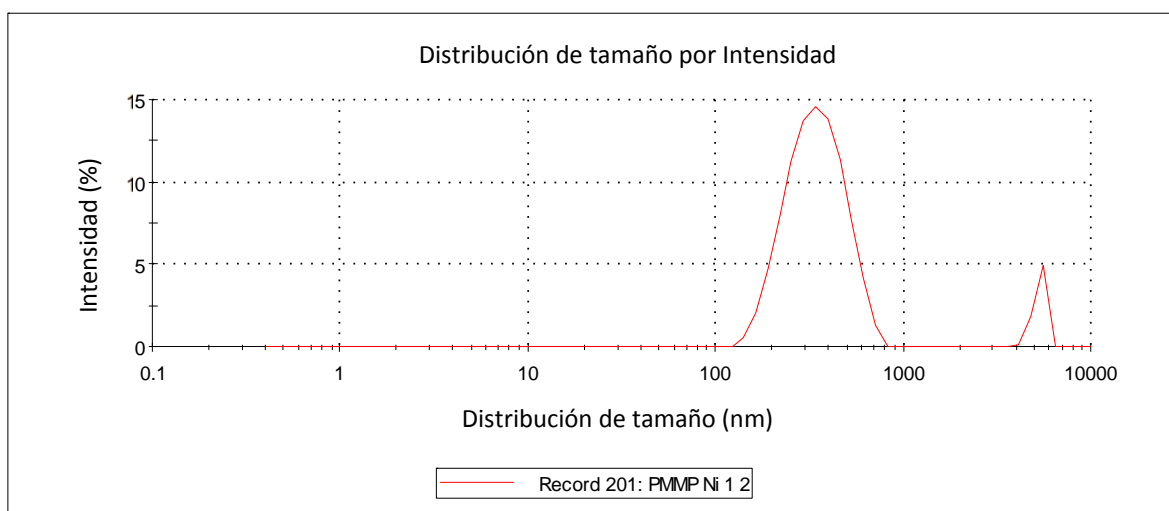


Figura 4.1.3 Distribución de tamaño de partícula para la síntesis de NiO S6.

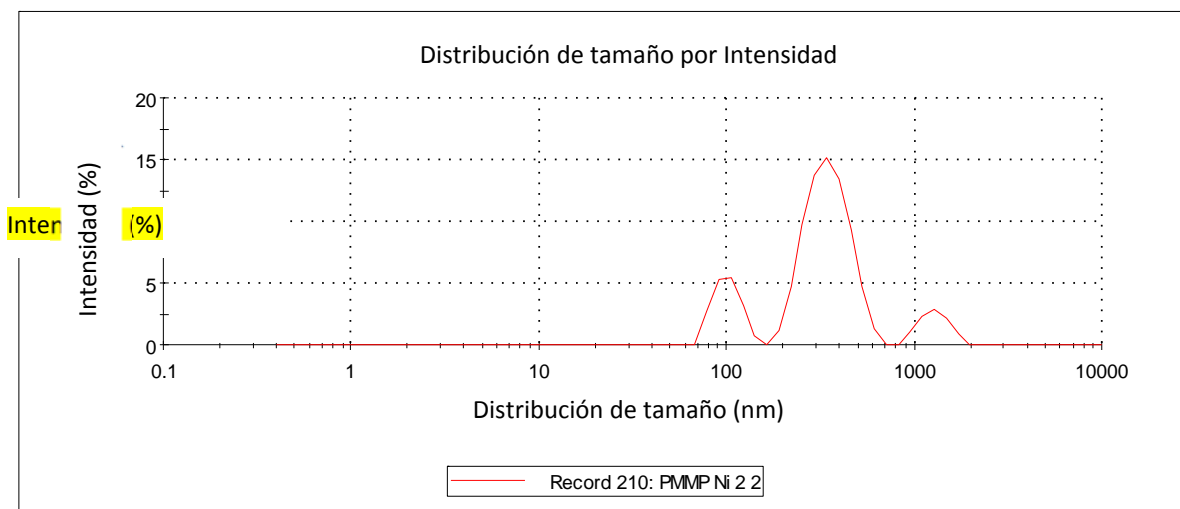


Figura 4.1.4 Distribución de tamaño de partícula para la síntesis de NiO S7.

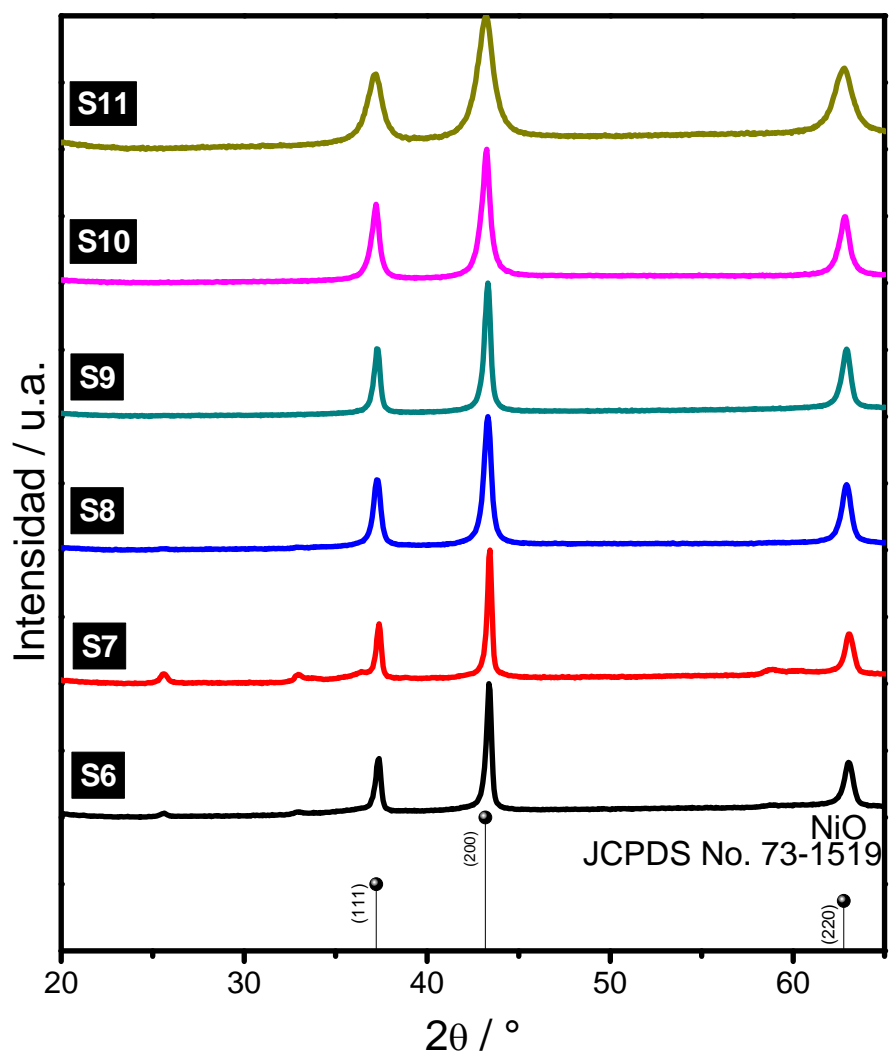


---

## **4.2 Análisis estructural por DRX de NiO**

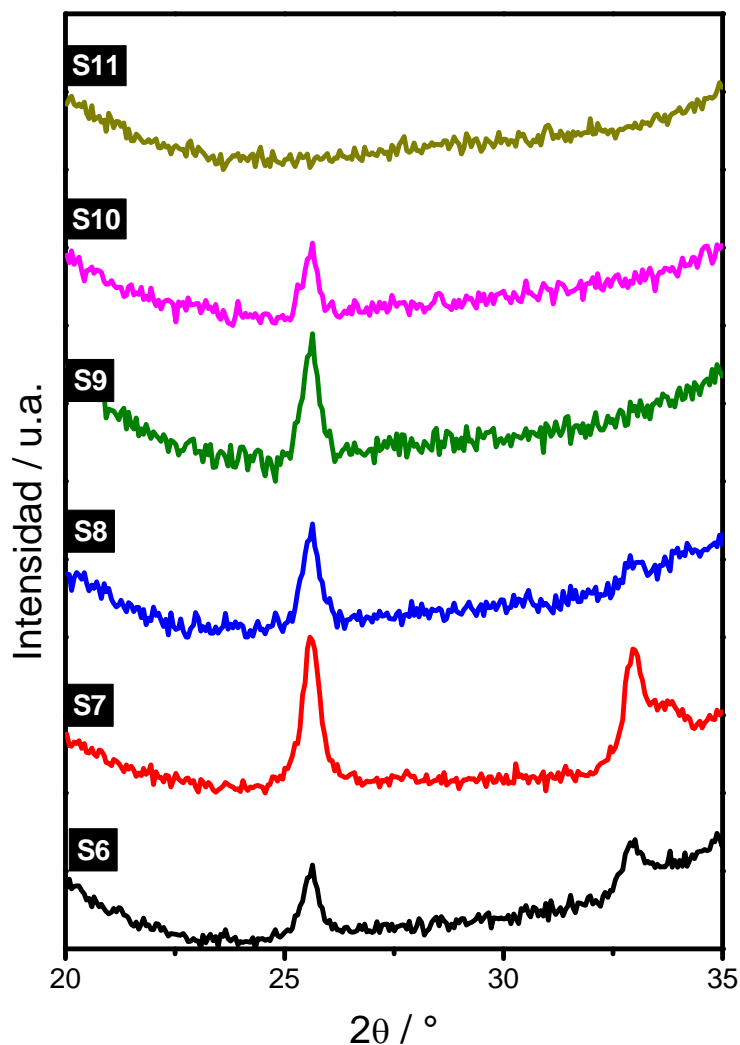
Debido a que los difractogramas anteriores arrojaron que la fase deseada de NiO empezaba a cristalizar a una temperaturas de 300 °C y a 400 °C se observaban ya bien definidos los picos de difracción; ya que mediante el análisis de DLS los tamaños en ambas síntesis oscilaban mayoritariamente en 300 nm, se optó por realizar 4 síntesis más y la repetición de las 2 anteriores para realizar los tratamientos térmicos en el rango de temperaturas de 300 °C, 350 °C y 400 °C a fin de encontrar la temperatura mínima de cristalización de los polvos y así evitar el gasto energético ocasionado al tratar térmicamente los polvos a temperaturas mayores, cabe mencionar que la temperatura de cristalización reportada para la obtención de NiO por sol-gel es de 400 °C cuando se encuentra como película delgada [41,42] y de 500 °C a 600 °C cuando está en la forma de polvos [43,44]. Las variaciones que se le realizaron a las síntesis de NiO se encuentran en la tabla 3.4 del capítulo 3.

En la Figura 4.2.1 se muestran los difractogramas de las síntesis S6, S7, S8, S9, S10 y S11 a 300 °C, en esta figura se observan los picos característicos de la fase cúbica del óxido de níquel de acuerdo a la carta JCPDS-00-73-1519. Sin embargo, en la Figura 4.2.2 haciendo un zoom a ángulos bajos ( $2\theta=20-35^\circ$ ) se puede observar la presencia de otros picos no correspondientes al óxido de níquel presentes en 26° y 33° para las muestras S6 y S7 que contienen Acac+PE y Acac respectivamente. Las muestras S8, S9 y S10 a 300 °C revelan solo la presencia del pico de 26°. La muestra S11 no presenta estos picos, sin embargo como se observa en la Figura 4.2.1 sus picos son anchos pudiendo atribuirse a que se encuentren en un tamaño pequeño de cristalito o que aún no termina de cristalizar el material.



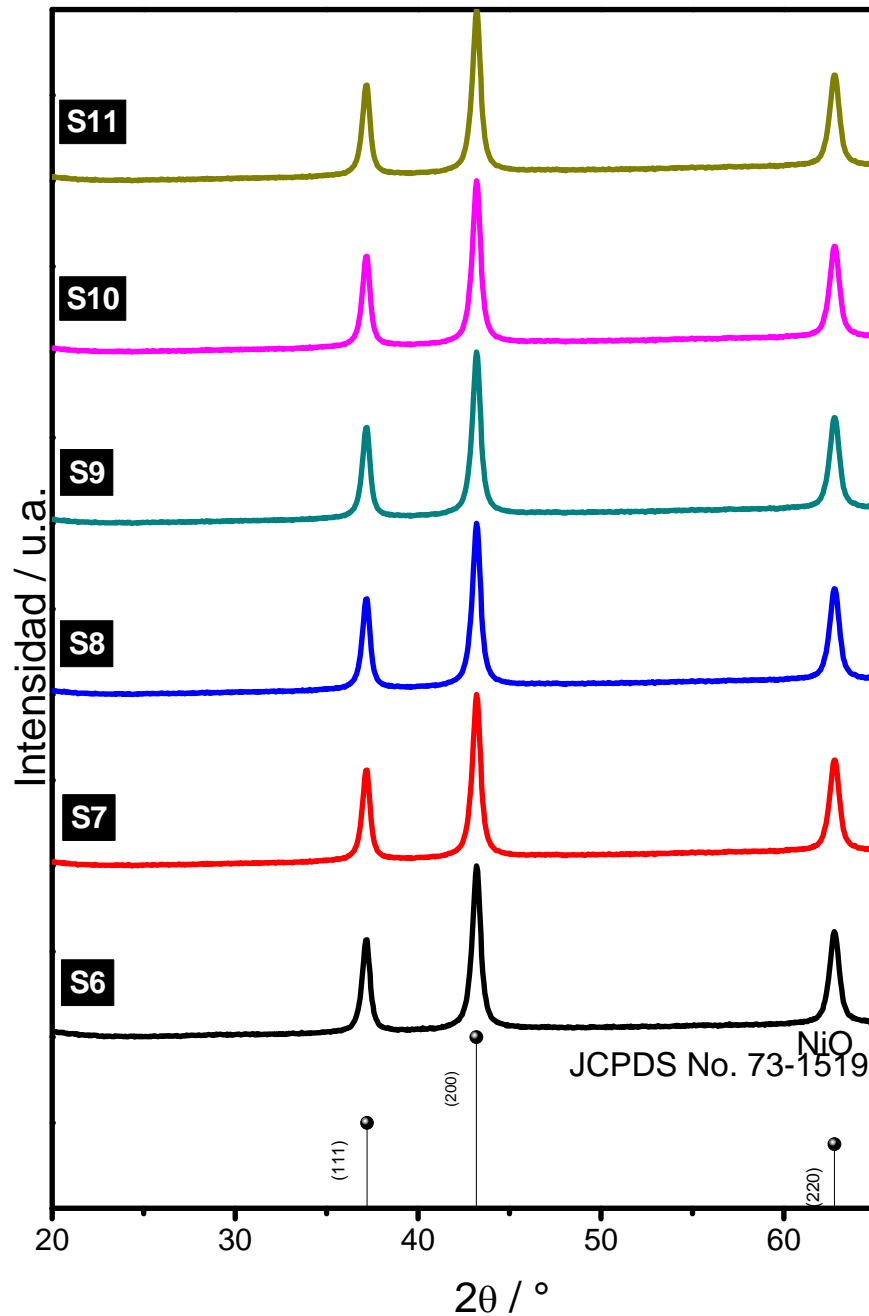
**Figura 4.2.1** Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 300 °C por 1h.



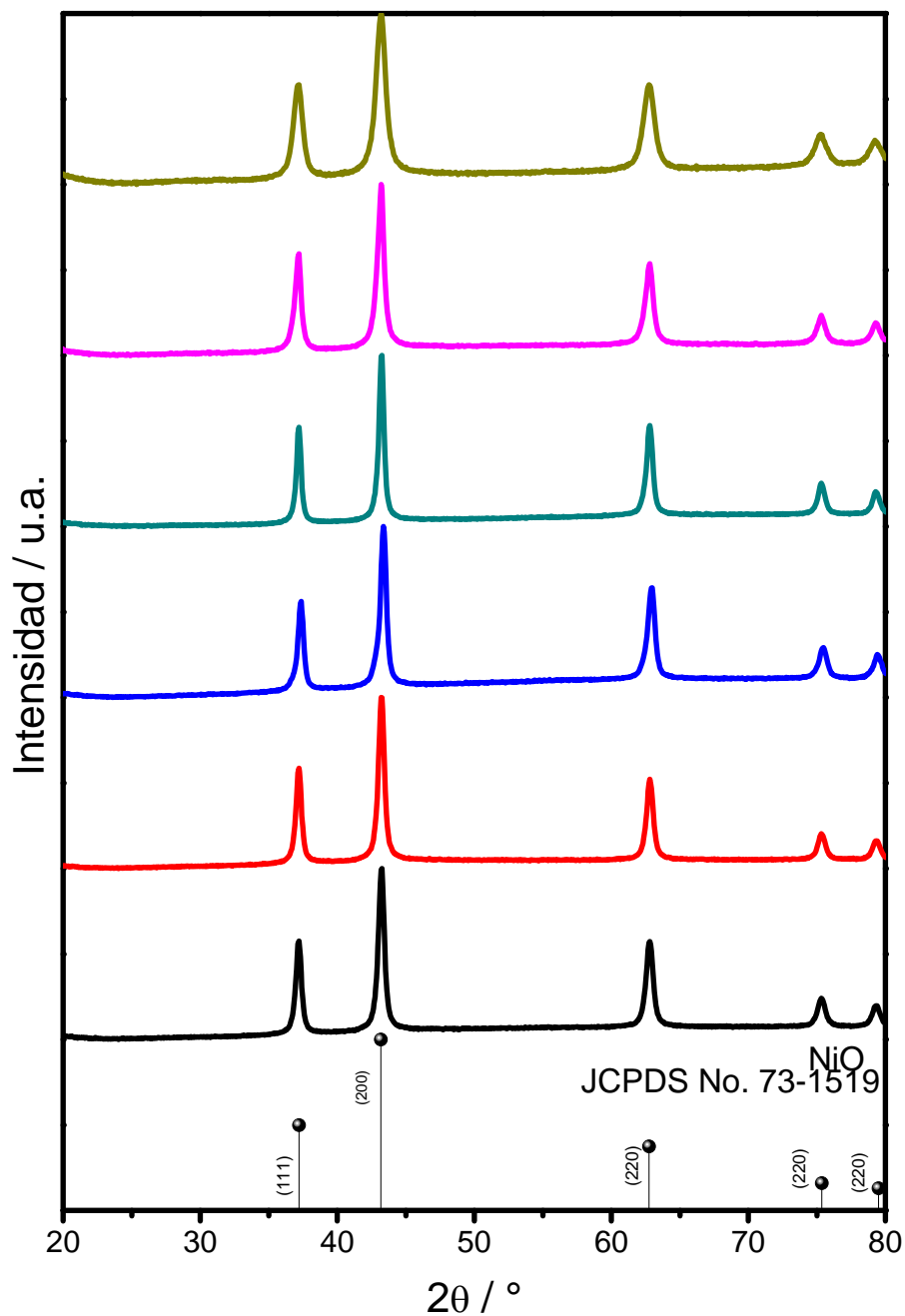


**Figura 4.2.2** Zoom de los patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 300 °C por 1h.

En la Figura 4.2.3 se presentan los difractogramas de los polvos de las muestras S6 a S11 tratados térmicamente a 350 °C por 1h. Se observan los 5 picos característicos del óxido de níquel en fase cúbica, no se observa presencia de fases secundarias.



**Figura 4.2.3** Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 350 °C por 1h.



**Figura 4.2.4** Patrones de difracción de rayos-X del NiO a partir de las síntesis S6 a S11 tratados térmicamente a 400 °C por 1h.



En la figura 4.2.4, se muestran los difractogramas de los polvos de las muestras S6 a S11 tratados térmicamente a 400 °C por 1h. Al igual que los polvos tratados a 350 °C, estas muestran revelan que los sistemas se encuentran cristalizados en la fase cúbica del óxido de níquel, no se encuentran fases secundarias ni tampoco cambios de fase.

A partir de estos resultados se puede observar que los polvos cristalizan sin fases secundarias a partir de los 350 °C, a pesar que a 400 °C la fase sigue siendo estable, para este trabajo se elegirá la de 350 °C que es con la que se requiere menor gasto energético para su obtención. A partir de los difractogramas de la Figura 4.2.4 se estimó el tamaño de cristalito de los polvos obtenidos a 350 °C presentándose en la Tabla 4.2. Para la determinación del tamaño de cristalito se empleó la ecuación de Scherrer la cual se muestra en la ecuación 1.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(1)$$

En donde:

**D** es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalina), que pueden ser más pequeño o igual que el tamaño de grano;

**K** es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristalito;

**λ** es la longitud de onda de rayos X;

**β** es la ampliación de la línea a la mitad del máximo de intensidad ( FWHM ), después de restar el ensanchamiento de la línea instrumental, en radianes . Esta cantidad también a veces se indica como Δ (2θ);

**θ** es el ángulo Bragg (en grados).



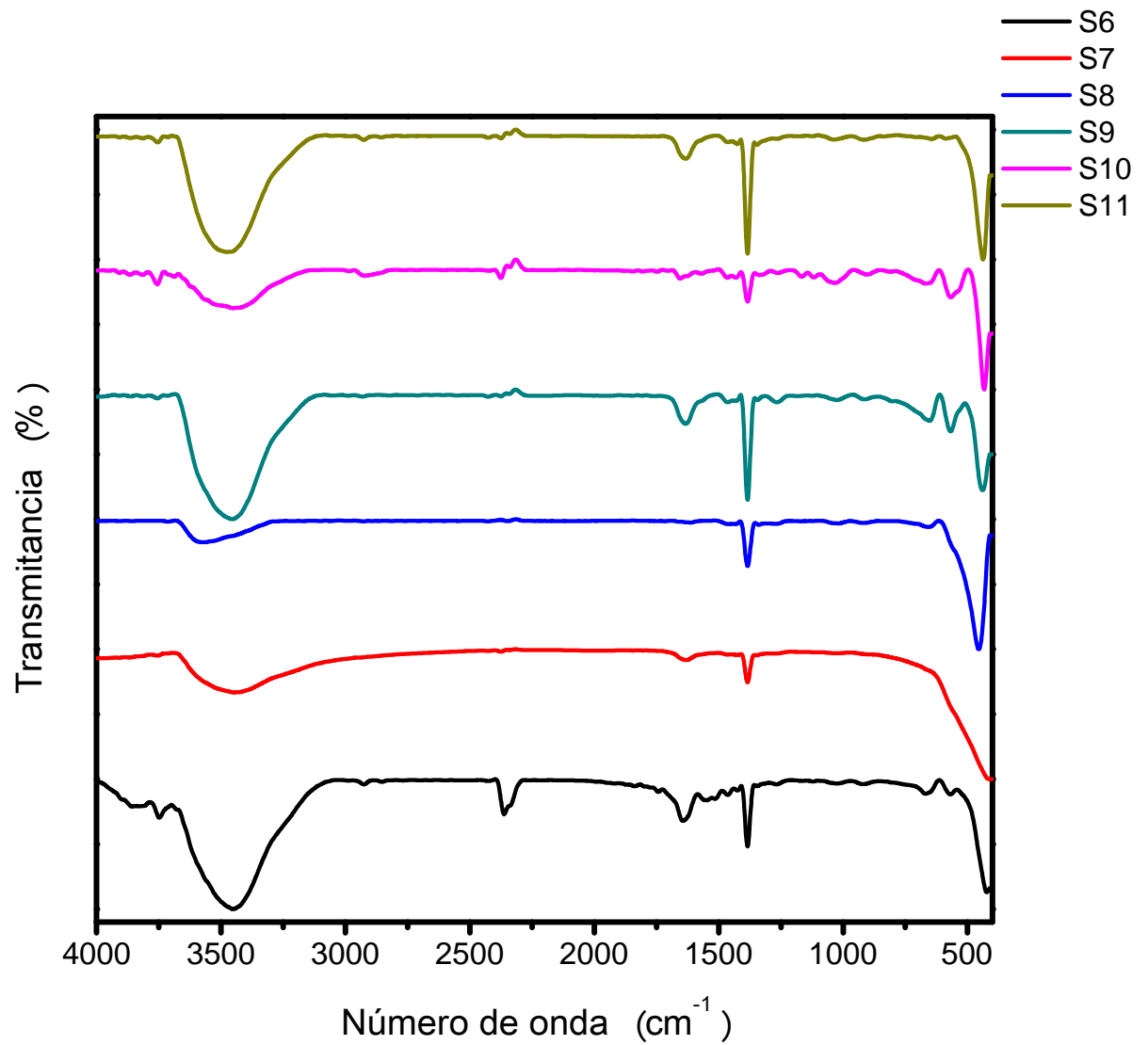
**Tabla 4.2** Determinación del tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherrer para los sistemas obtenidos a 350 °C.

Muestra	<i>D</i> / nm
S6	15
S7	15
S8	16
S9	18
S10	14
S11	8

### 4.3 Estudio químico por Espectroscopia de Infrarrojo de los polvos de NiO

Los polvos de NiO obtenidos por sol-gel fueron caracterizados mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier usando un equipo Perkin Elmer 2000 modelo Spectrum One en un intervalo de número de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

En la Figura 4.3.1 se presentan los espectros IR de las muestras correspondientes a S6-S11 tratadas térmicamente a 350 °C por 1 h. De acuerdo a la bibliografía, la banda de absorción característica que confirma la presencia del enlace Níquel-Oxígeno (Ni-O) se encuentra en el número de onda alrededor de los 435 cm<sup>-1</sup> [45-46], esta banda de absorción se encuentra presente en todos los sistemas. Las bandas de absorción a 1076, 1350 y 3450 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar a vibraciones de estiramiento del enlace Carbono-Oxígeno (C-O) y grupos C=O. [47]



**Figura 4.3.1** Espectros FTIR de las síntesis S6-S11 de NiO tratadas térmicamente a 350 °C por 1h.



#### 4.4 Estudio de la recuperación del compuesto aromático (tolueno) a partir de Espectroscopía UV-visible por partículas de NiO

Con la finalidad de estudiar si los sistemas sintetizados de óxido de níquel son capaces de recuperar grupos aromáticos se realizaron caracterizaciones por medio de la técnica de UV-visible. Primeramente se realizó una curva de calibración, la cual nos ayudará más adelante a obtener la concentración de compuesto aromático recuperado, esto mediante diferentes diluciones de tolueno en metanol las cuales se muestran en la tabla 4.4.1.

**Tabla 4.4.1** Diluciones de tolueno en metanol para crear la curva de calibración.

Metanol	Tolueno
10 ml	50 µl
10 ml	100 µl
10 ml	150 µl
10 ml	200 µl
10 ml	250 µl

Para esta técnica se realizaron diluciones de tolueno en metanol hasta encontrar la dilución adecuada para el equipo diera lectura, se tomaron 6 muestras de la dilución a la cual se agregaron partículas de cada una de las síntesis elaboradas de NiO, las cuales se llevaron a medición al equipo, en la figura 4.4.1 se pueden observar los resultados. Como se puede apreciar en la Figura 4.4.2 si hubo una disminución de absorbancia en cuanto a la recuperación del tolueno.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 4.4.2 se concluyó que la síntesis en la cual ocurría una mayor recuperación de tolueno fue la muestra S8 con un 55.08%. Las muestras S6, S7, S10 y S11 presentaron de igual manera porcentajes satisfactorios arriba del 50% a excepción de la muestra S9.

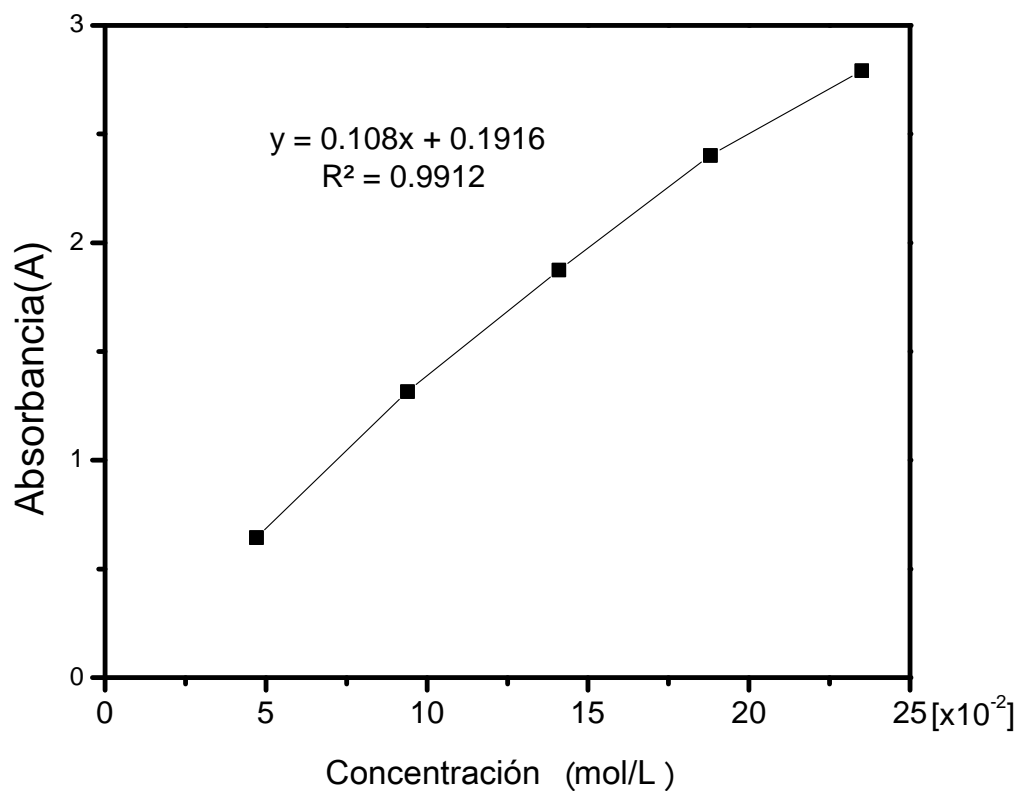


Figura 4.4.1 Curva de calibración de tolueno-metanol.

Tabla 4.4.2 Recuperación de tolueno por partículas de NiO mediante UV-vis.

Muestra	Concentración (mol/L)	% de recuperación
Metanol/tolueno	21.17	100
S6	9.59	54.70
S7	10.18	51.91
S8	9.51	55.08
S9	14.1	33.39
S10	10.1	52.29
S11	9.94	53.04



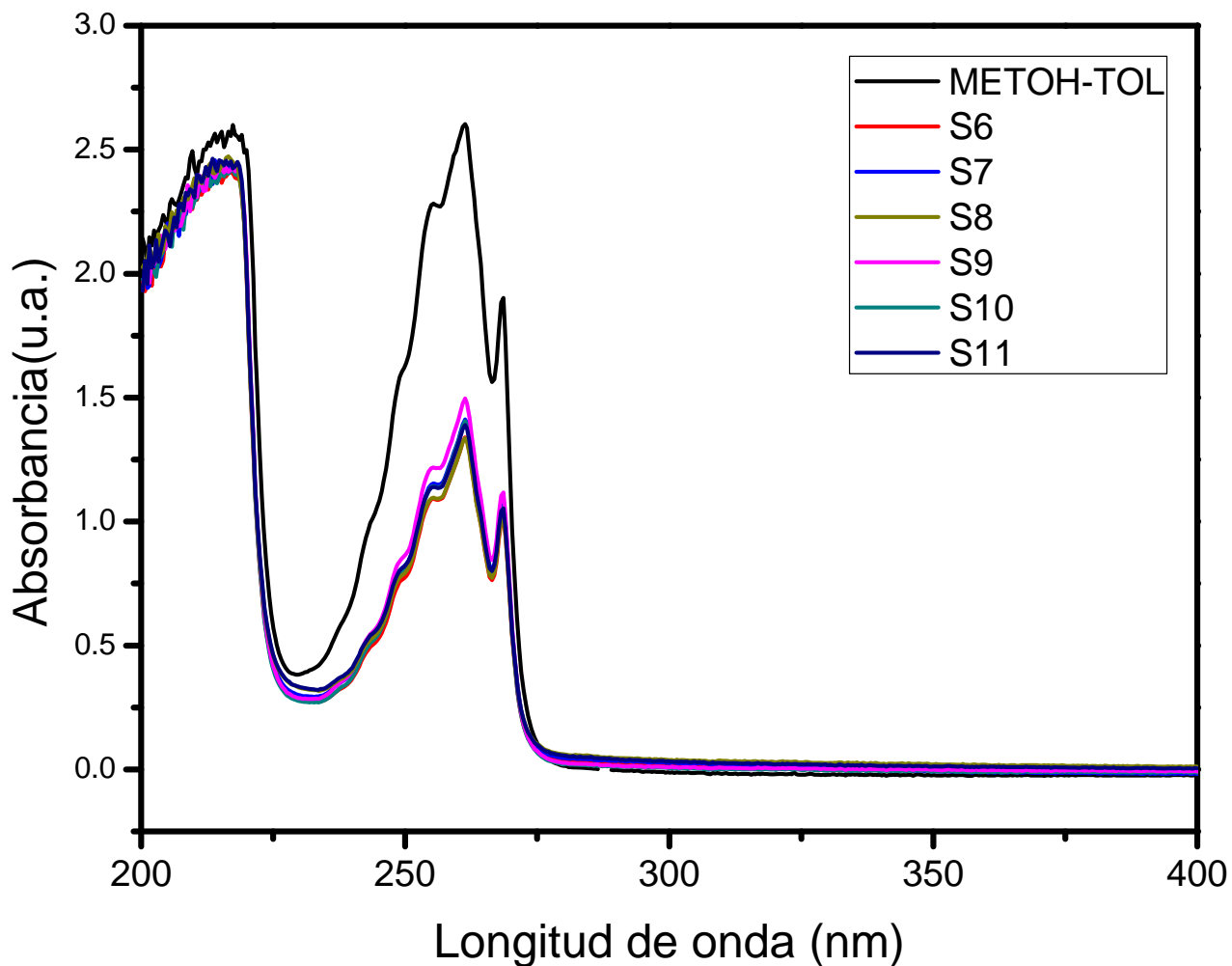


Figura 4.4.2 Espectroscopia UV-visible de las síntesis S6-S11 y metanol-tolueno.

#### 4.5 Análisis estructural por DRX de NiO@SiO<sub>2</sub>

La síntesis de NiO inmerso en SiO<sub>2</sub>, se realizó para la muestra S10 debido a que presentó una buena recuperación de tolueno en el estudio previo por espectroscopía UV-vis. Los resultados de DRX fueron los siguientes, como se puede apreciar en la figura 4.5.1.

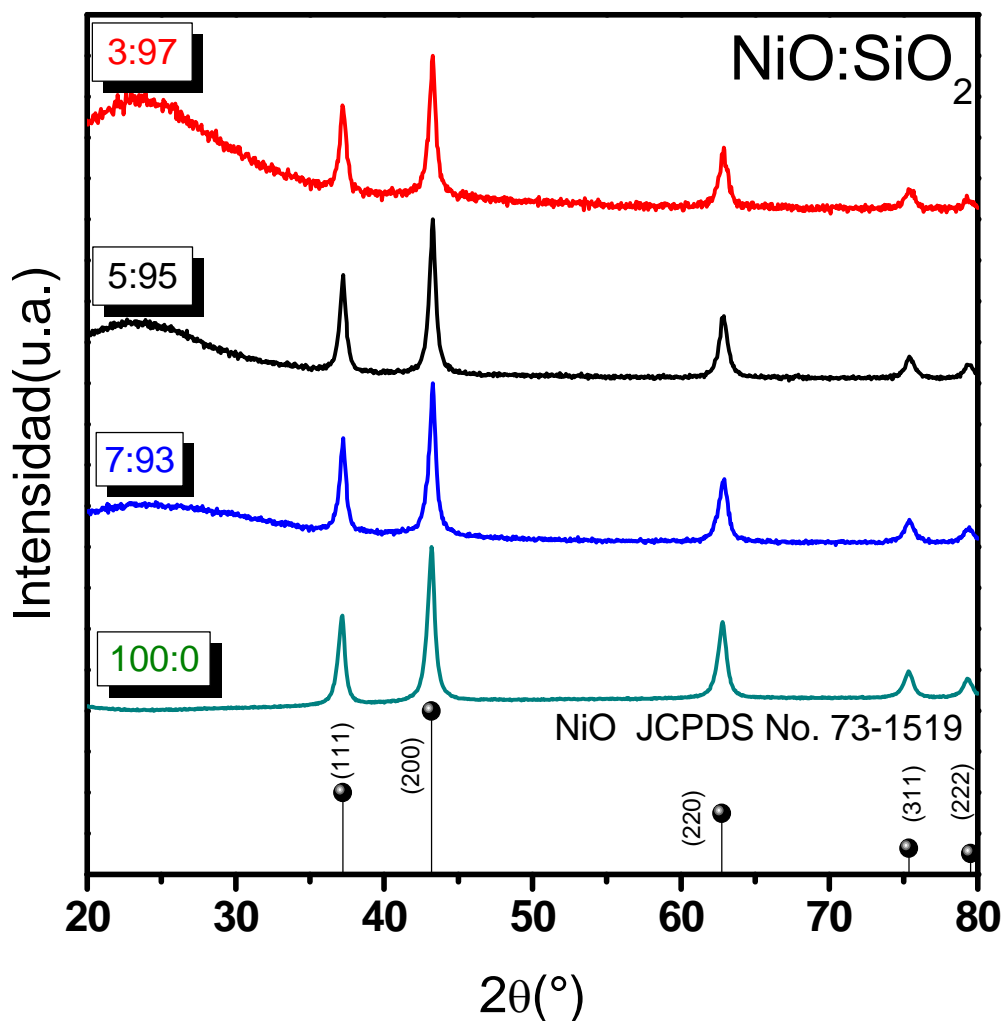


Figura 4.5.1 Difracción de Rayos X de NiO@SiO<sub>2</sub> a diferentes relaciones molares.

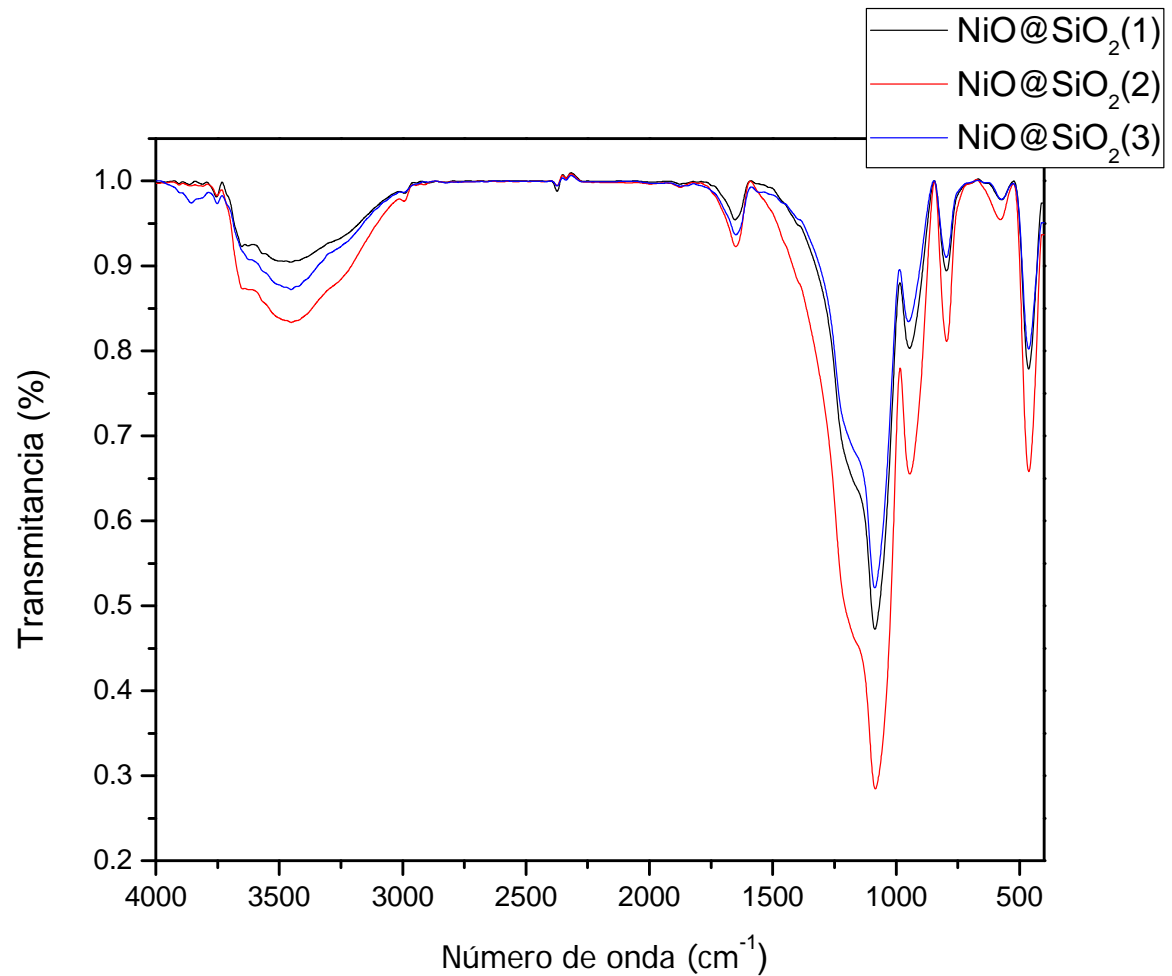
De acuerdo a los difractogramas se puede observar que la fase cúbica del NiO no se ve afectada ni enmascarada por la presencia del SiO<sub>2</sub>. No se observa que hayan reaccionado ambos sistemas dando lugar a un nuevo compuesto.

#### 4.6 Estudio químico por Espectroscopia de Infrarrojo de los polvos de NiO@SiO<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados obtenidos de la síntesis de NiO@SiO<sub>2</sub> se pueden observar los picos característicos correspondientes a los enlaces Níquel-Oxígeno (Ni-O) en el número de



onda aproximadamente a 435 cm<sup>-1</sup> y para Silicio-Oxígeno (Si-O) en el número de onda alrededor de 1080 cm<sup>-1</sup> como se observa en la figura 4.6.1.

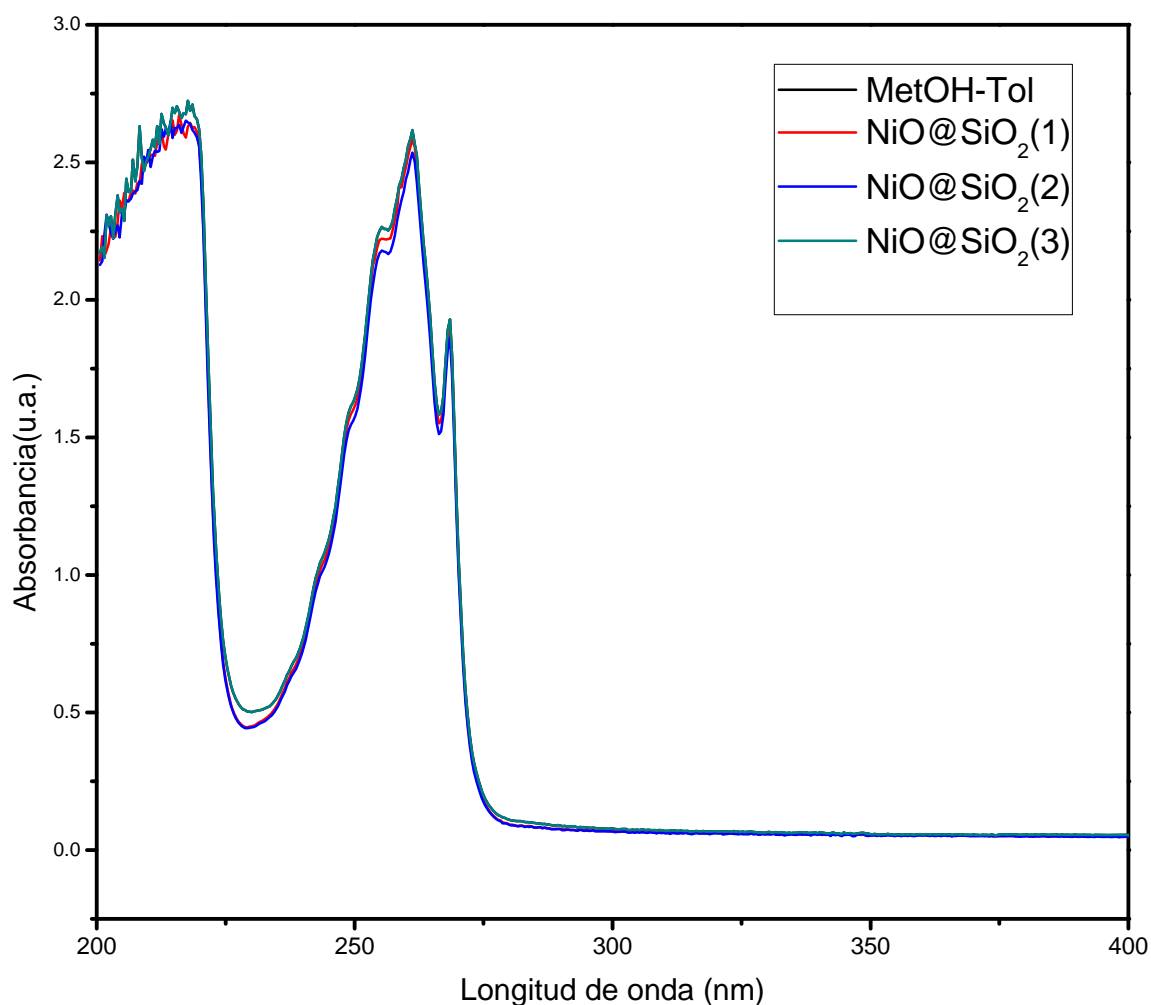


**Figura 4.6.1** Estudio de la recuperación de aromáticos mediante la mezcla Tolueno-Metanol por UV-vis.



## 4.7 Estudio de la recuperación de aromáticos mediante la mezcla de tolueno por Espectroscopía UV-vis

Para el análisis de espectroscopia por UV-visible para la síntesis de NiO@SiO<sub>2</sub>, se realizó el mismo procedimiento explicado previamente en el apartado 4.3. De acuerdo a la figura 4.7.1 se puede apreciar que no hay recuperación de tolueno por parte de las partículas nanoestructuradas de NiO@SiO<sub>2</sub> como se esperaba (Tabla 4.7.1).



**Figura 4.7.1** Espectroscopia UV-Vis de NiO@SiO<sub>2</sub> en la recuperación de tolueno.

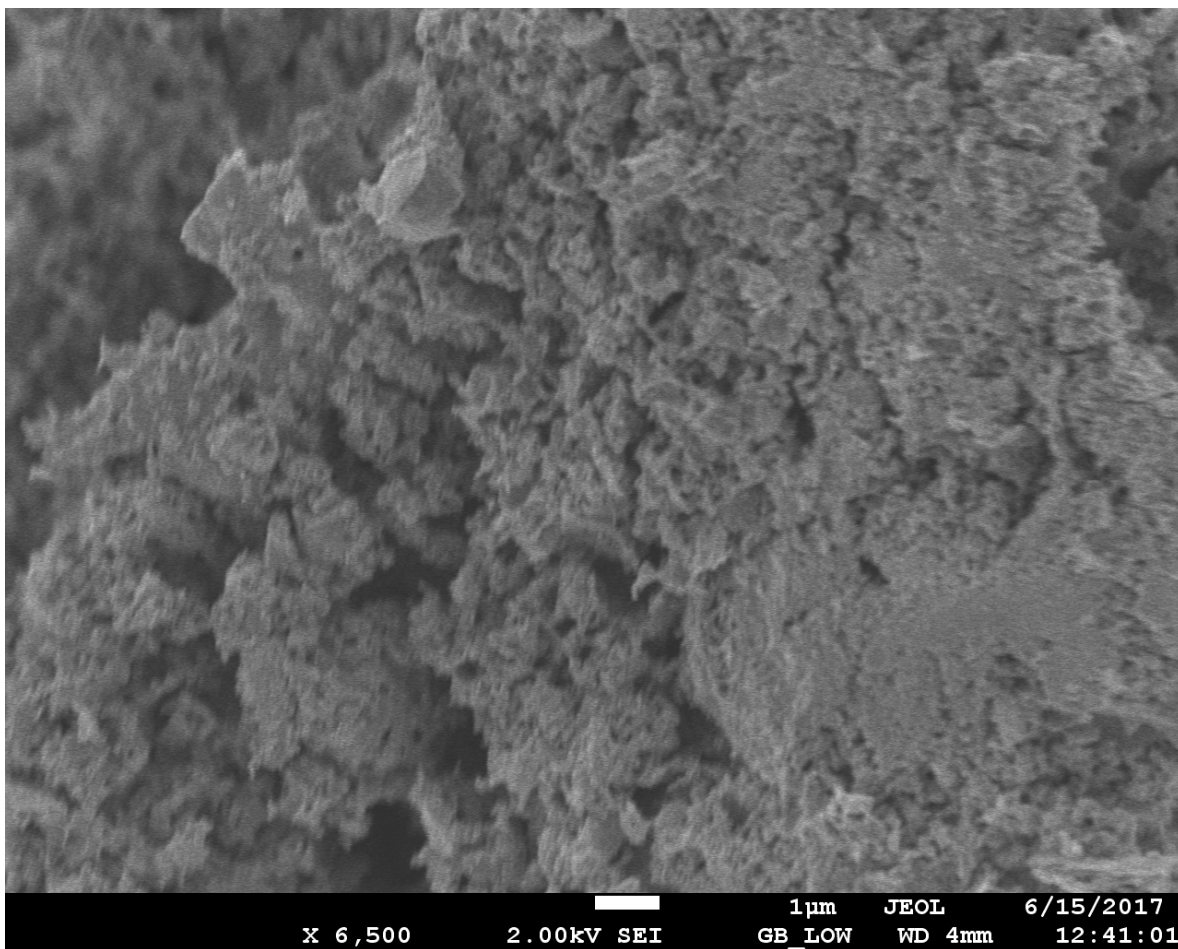


**Tabla 4.7.1** Recuperación de tolueno por partículas de NiO@SiO<sub>2</sub> mediante UV-vis.

Muestra	Concentración (mol/L)	% de recuperación
Metanol/tolueno	21.17	100
1	20.94	1.08
2	20.34	3.92
3	21.17	0.00

#### 4.8 Análisis morfológico

De acuerdo al análisis morfológico realizado a la muestra S10 mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL-JSM-76F se observa un material poroso de acuerdo a la figura 4.8.1, al cual también se le realizaron mediante la técnica Brenauer-Emmett-Teller (BET), análisis en cuanto a su área superficial y volumen de poro, los cuales se muestran en la tabla 4.8.1.



**Figura 4.8.1** Análisis morfológico de la muestra S10 de NiO.

**Tabla 4.8.1** Análisis BET de NiO-S10

NiO-S10	
Área superficial	Volumen de poro
46.33 m <sup>2</sup> /g	3.22e <sup>-1</sup> cc/g



---

De acuerdo a los resultados obtenidos por medio de todas las caracterizaciones realizadas una de las técnicas más útiles en cuanto a conocer cuál era la muestra que mejor nos funcionaba de acuerdo al objetivo del proyecto fue la espectroscopia UV-visible, ya que fue la que nos permitió descartar y conocer que muestra de NiO fue la mejor en la recuperación del compuesto aromático, así como conocer la cantidad de tolueno recuperado.



---

## **Conclusiones**

Por medio del método sol-gel fue posible sintetizar partículas de NiO, SiO<sub>2</sub> y NiO inmersas en SiO<sub>2</sub> a partir de los precursores propuestos a temperaturas más bajas que las reportadas comúnmente.

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue investigada por difracción de rayos-X, revelando que la estructura cúbica del NiO empieza a cristalizar a partir de los 300 °C y se consolida a 350 °C, misma que permanece estable hasta los 600 °C.

El tamaño de cristalito de los compuestos obtenidos fue calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción. Se pudo apreciar que los polvos de NiO presentaron tamaño en el rango de 8 a 18 nm, considerándose por esta razón que se trata de materiales nanoestructurados. Por microscopia electrónica de transmisión y por espectroscopia de luz de dinámica se observó que el tamaño de las partículas oscila en 300 nm, existiendo partículas desde 100 nm hasta aglomerados del orden del micrómetro.

En el caso de las síntesis de NiO inmersas en SiO<sub>2</sub>, se observó que la incorporación del óxido de silicio no afectó la fase estructural del NiO. Los resultados de DRX no revelaron presencia de nuevos picos por lo que se concluye que no hay fases secundarias presentes.

Los sistemas S6, S7, S8, S10 y S11 que fueron elaborados usando acetilacetona como agente quelante y/o etilenglicol y/o polietilenglicol como surfactante mostraron un porcentaje satisfactorio de recuperación del 50% en base a los resultados obtenidos por espectroscopia UV-vis en donde se analizó la banda de absorción característica del tolueno a 260 nm.

Las muestras de NiO<sub>2</sub> inmersas en SiO<sub>2</sub> no favorecieron la recuperación de aromáticos. La presencia del SiO<sub>2</sub> probablemente contribuyó a que se taparan los poros del NiO, ya que el material en conjunto no tuvo una gran cantidad de recuperación de tolueno.







---

## **Perspectivas**

- Estudiar el efecto del SiO<sub>2</sub> en las partículas de NiO elaborando los sistemas por medio de la metodología sol-sol en un rango amplio de relaciones molares, en ambos casos a partir del método sol-gel.
- Funcionalizar los sistemas de NiO y NiO inmersos en SiO<sub>2</sub> con compuestos orgánicos afines a los grupos aromáticos a recuperar.
- Sintetizar partículas de NiO por el método hidrotermal a fin de generar distribuciones cerradas de tamaño de partícula con tamaños menores y homogéneos. Incorporar las partículas de NiO en diferentes relaciones molares en SiO<sub>2</sub> obtenido por sol-gel siguiendo la metodología polvo-sol y comparar los resultados obtenidos en esta investigación.
- Para todos los casos anteriores, caracterizar química, estructural y morfológicamente los sistemas obtenidos.



## Anexo A. Productos académicos

Participación en el  
International Material  
Research Congress (IMRC).



August 2017

TO WHOM IT MAY CONCERN  
P r e s e n t

This is to certify that Pamela Michelle Melo Piña, Nancy Patricia Diaz-Zavala, Margarita García Hernández, Arturo López Marure, José Aarón Melo-Banda presented the contribution: PREPARATION OF NANOSTRUCTURED NiO PARTICLES IMMERSED IN SiO<sub>2</sub>, FOR THE RECOVERY OF AROMATIC COMPOUNDS, in the Advanced Catalytic Materials Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,

  
Claudia Gutiérrez-Wing  
President



Participación en la Semana  
de la Ciencia y Tecnología  
2016.



## Bibliografía



1. Nasrin Talebian, Maryam Kheiri, Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: Effect of solvent on crystallographic orientations. *Solid State Sciences*, No. 27, Año 2014, páginas 79-83.
2. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology JERZY ZARZYCKI University of Montpellier II, Laboratory of Science of Vitreous Materials, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France
3. Muneer M. Ba-Abbad, Pui Vun Chai, Mohd S. Takriff, Abdelbaki Benamor, AbdulWahab Mohammad, Optimization of nickel oxide nanoparticle synthesis through the sol-gel method using Box-Behnken design. *Materials and Design*, No. 86, Año 2015, páginas 948-956.
4. Klein L. C. Sol-Gel Technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes. Ed. Noyes Publications, New Jersey, USA (1988).
5. De León Santillán, A. (2008). Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.
6. J. J. Ebelmen, Sur une production artificielle de silice diaphane. *C.R. Acad. Sci.* 21, 502-503 (1845).
7. W. Geffcken and E. Berger, Ger. Verfahren zur Aenderung des Relexionsvermogens optischer Glaser. German Patent 736, 411, May 1939.
8. H. Dislich, New Routes to Multicomponent Oxide Glasses. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 363-370 (1971).



9. D.M. Roy and R. Roy, An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Am. Mineralogist* 39, 957–975 (1954).
10. R. Roy, Aids in hydrothermal experimentation: II, Methods of making mixtures for both “Dry” and “Wet” phase equilibrium studies. *J. Am. Cer. Soc.* 39, 145–146 (1956).
11. S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, and G.E.E. Gardes, Inorganic Oxide Aerogels. *Advances in Colloid and Interf. Sci.* 5, 245 (1976).
12. A. García Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, C. Pedrini, J. Mugnier, Optical properties of europium-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by sol-gel method. *Opt. Mater.*, 19 (2002) 161.
13. C. Jing, X. Xu, J. Hou, Preparation of compact Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on metal for oxidation resistance by polyvinylpyrrolidone. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 43 (2007) 321.
14. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 7(4), 2014, 2833-2881.
15. M. Martos, B. Julián, H. Dehouli, D. Gourier, E. Cordoncillo, P. Escribano, Synthesis and characterization of Ti<sub>1-2x</sub>Nb<sub>x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 679.
16. R. Pérez, J. Arenas, D. Mendoza, A. Gómez, G. Díaz, Efecto de la titania en circonia sintetizada por sol-gel como soporte catalítico del CuO. *Revista mexicana de física*, 50 (2004) 80.



17. H. Tel, M. Eral, Y. Altas, Investigation of production conditions of ThO<sub>2</sub>–UO<sub>3</sub> microspheres via the sol–gel process for pellet type fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 256 (1998) 18.
18. Z. H. Du, J. Ma, *J Electroceram*. The effect of PVP on the critical thickness and properties of PLZT ceramic films. 16 (2006) 565.
19. H. Dislich, Sol-Gel 1984 → 2004. *J. Non-Crystalline Solids*, 57 (1983) 371.
20. C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
21. Chunsheng Lei, Xiaofeng Zhu, Bicheng Zhu, Jianguo Yu a, Wingkei Ho. Hierarchical NiO–SiO<sub>2</sub> composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 466 (2016) 238–246
22. J. Fan, H. Yang, M. Liu, D. Wu, H. Jiang, X. Zeng, S. Elingarami, Z. Li, S. Li, H. Liu, N. He, Fluorescent quantification of DNA based on core–shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au nanocomposites and multiplex ligation-dependent probe amplification, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 1123–1129.
23. Q. Guo, Y. Zhou, W. Nie, P. Chen, L. Song, Synthesis of highly monodispersed CdS/SiO<sub>2</sub> core shell nanoparticles and their photocatalytic activities, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 2364–2370.



24. M. Ye, H. Zhou, T. Zhang, Y. Zhang, Y. Shao, Preparation of SiO<sub>2</sub>@Au@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 209–216.
25. B. Lin, C. Xue, X. Yan, G. Yang, G. Yang, B. Yang, Facile fabrication of novel SiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core-shell nanosphere photocatalysts with enhanced visible light activity, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 346–355.
26. B. Zhu, J. Zhao, H. Yu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, Naphthalimide-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles for selective and sensitive adsorption and detection of Hg<sup>2+</sup>, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 411–418.
27. J. Zhao, Y. Tan, K. Su, J. Zhao, C. Yang, L. Sang, H. Lu, J. Chen, A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment, *Appl. Surf. Sci.* 337 (2015) 111–117.
28. S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, Tungsten-based nanomaterials (WO<sub>3</sub> & Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>): modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 939–958.
29. S. Yang, L. Wang, X. Zhang, W. Yang, G. Song, Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 315–321.
30. D. Zhu, J. Zhang, J. Song, H. Wang, Z. Yu, Y. Shen, A. Xie, Efficient one-pot synthesis of hierarchical flower-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres with excellent adsorption performance for water treatment, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 855–861.



31. M. Liu, J. Xu, B. Cheng, W. Ho, J. Yu, Synthesis and adsorption performance of Mg(OH)<sub>2</sub> hexagonal nanosheet–graphene oxide composites, *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 121–129.
32. M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu, Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres, *J. Hazard. Materials* 181 (2010) 1039–1050.
33. H. Wang, M. Tang, K. Zhang, D. Cai, W. Huang, R. Chen, C. Yu, Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability, *J. Hazard. Mater.* 268 (2014) 115–123.
34. Y. Le, D. Guo, B. Cheng, J. Yu, Bio-template-assisted synthesis of hierarchically hollow SiO<sub>2</sub> microtubes and their enhanced formaldehyde adsorption performance, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 110–116.
35. J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu, Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1114–1121.
36. B. Bej, N.C. Pradhan, S. Neogi, Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Catal. Today* 207 (2013) 28–35.
37. A.M. Ali, R. Najmy, Structural, optical and photocatalytic properties of NiO–SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by sol–gel technique, *Catal. Today* 208 (2013) 2–6.





38. Synthesis of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystallites emmbeded in SiO<sub>2</sub> using polyvinylpyrrolidone (pvp) by sol-gel process. García Murillo A. y col. Revista mexicana de física, Abril 2011
39. L.C. Klein, Sol-gel processing of silicates. Ann. Rev. Mater. Sci., 15, 227(1985).
40. O. Harizanov, A. Harizanova. T. Ivanova. Formation and characterization of sol-gel barium titanate. Materials Science and Engineering, B106 (2004) 191.
41. Wen Guo, K.N. Hui, K.S. Hui, High conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method, Materials Letters 92 (2013) 291–295
42. S.R. Nalage, M.A. Chougule, Shashwati Sen, P.B. Joshi, V.B. Patil, Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization, Thin Solid Films 520 (2012) 4835–4840
43. Subhash Thota , Jitendra Kumar, Sol-gel synthesis and anomalous magnetic behaviour of NiO nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1951–1964.
44. M. El-Kemary n, N. Nagy, I. El-Mehasseb, Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1747–1752.
45. M. Kootim, L. Matouri, A facile and mild method for synthesis of nickel oxide nanoparticles in the presence of various surfactants, J. Mater. Sci. 2 (2013) 37–42.



- 
46. M. Salavati-Niasari, N.Mir, F. Davar, A novel precursor in preparation and characterization of nickel oxide nanoparticles via thermal decomposition approach, *J. Alloys Compd.* 49 (2010) 163–168.
47. Yong Jiang, Dandan Chen, Jinsong Song, Zheng Jiao, Qiliang Ma, Haijiao Zhang, Lingli Cheng, Bing Zhao, Yuliang Chu. A facile hydrothermal synthesis of graphene porous NiO nanocomposite and its application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 91 (2013) 173– 178.