

**OBTENCION BIOMIMETICA DE PELICULAS DELGADAS A PARTIR DE LAS
MONOCAPAS MOLECULARES DE LANGMUIR BLODGETT**



CLAUDIA ANDREA ARCOS MOSQUERA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2004**

**OBTENCION BIOMIMETICA DE PELICULAS DELGADAS A PARTIR DE LAS
MONOCAPAS MOLECULARES DE LANGMUIR BLODGETT**

CLAUDIA ANDREA ARCOS MOSQUERA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

INGENIERA FÍSICA

Director

OSCAR BERMUDEZ CASTILO, Dr.

PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2004

Nota de aceptación

Director

Dr. Oscar Bermúdez Castillo
Rep. Dr. Jorge Enrique Rodríguez

Jurado

Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado

PhD. Gilbeto Bolaños Pantoja

Fecha de sustentación: Popayán, octubre 14 de 2004

A Dios, por permitirme
finalizar este logro, a
mi familia
(especialmente a mi
mamita y a María)
por todos sus
esfuerzos y a mis dos
grandes tesoros,
Andrés y Laura, por
brindarme todo su
amor.

AGRADECIMIENTOS

A continuación quiero expresar mi mas profundo agradecimiento a las siguientes personas:

- Al doctor Oscar Bermúdez quien se desempeño como director de mi tesis aportando su más valioso conocimiento y disposición para el desarrollo de este trabajo.
- Al doctor Jorge Rodríguez por sus conocimientos y su interés brindado durante el desarrollo de este trabajo de grado, así como su inmensa colaboración y disponibilidad brindada para la culminación del mismo.
- Al grupo de investigación CYTEMAC por permitirme el espacio y la disposición de equipos durante el transcurso de mi trabajo de grado.
- A todos los profesores del Departamento de Física que contribuyeron a mi desarrollo científico y profesional durante la carrera.
- Al profesor Andrés Torres, coordinador de la unidad de microscopía electrónica de la Universidad del Cauca, por permitirme utilizar tanto el espacio como los equipos que necesite durante el desarrollo de la parte experimental de mi trabajo de grado.
- A Patricia Mosquera, monitora de la unidad de microscopía, por su valiosa colaboración y orientación durante el uso de los equipos.

- A la profesora Cruz Marina Torres, unidad de organometálica de la Universidad del Cauca, por brindarme su gentil colaboración en la toma de los espectros infrarrojos.
- Al profesor Diego Macias, departamento de biología, por su valiosa colaboración en la descripción de la estructura de la cascarilla de arroz.
- A mis amigos, por su compañía, paciencia y apoyo, durante el transcurso de la carrera, especialmente a Marithza por brindarme una amistad incondicional no solo en la Universidad sino también fuera de está.
- A la Universidad del Cauca por abrirme sus puertas desde el primer día que pase a ser parte del programa de Ingeniería Física permitiéndome hacer uso de sus recursos de laboratorio, computacionales, bibliográficos y por su puesto a su personal humano, conjunto indispensable para haber logrado el éxito de este trabajo de grado.
- A mi familia (María, Carolina, Pipe), especialmente a mis padres Rosa y Carlos, por sus esfuerzos, soporte y apoyo incondicional para cumplir mis metas.
- Y a Andrés por brindarme su confianza y compañía durante todo esté proceso.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. MARCO TEORICO	28
1.1 BIOMINERALIZACIÓN	28
1.1.1 Mineralización biológicamente inducida	31
1.1.2 Mineralización biológicamente controlada	32
1.1.3 Control químico de los procesos de biomineralización	35
1.1.4 Biomineralización del SiO ₂	42
1.1.4.1 La Sílice en las plantas: ubicación y beneficios	45
1.2. BIOMIMETICA	47
1.3. PELÍCULAS DE LANGMUIR BLODGETT (LB)	50
1.3.1 Monocapas: fases bidimensionales	50
1.3.1.1 Interfase gas – líquido	50
1.3.1.2 Materiales de la monocapa	52
1.3.1.3 Estabilidad de la Monocapas	53
1.3.1.4 Fases de las Monocapas	54
1.3.1.5 Compresibilidad y viscosidad de la monocapa	58
1.3.2 Formación del recubrimiento a partir de la Película de Langmuir – Blodgett	58
1.3.2.1 Deposición de la monocapa LB sobre un sustrato sólido	59
1.3.2.2 Velocidad de la deposición	61
1.3.2.3 Equipamiento para la deposición de las películas LB	61
1.3.3. Consideraciones experimentales para depositar las películas LB	64
1.3.3.1 Condiciones ambientales	64
1.3.3.2 Naturaleza de la Subfase	64

1.3.3.3	Características de los Sustratos sólidos	65
1.3.3.4	Naturaleza de los Anfífilos y Solventes	65
1.3.3.5	Limpieza de los equipos utilizados	66
2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	68
2.1.	BIOMINERALIZACIÓN EN LA CASCARILLA DE ARROZ	68
2.1.1	Eliminación de Impurezas de la cascarilla de arroz	68
2.1.2	Desmineralización de la Cascarilla de arroz	69
2.1.3	Caracterización	69
2.1.3.1	Espectroscopía Infrarroja	70
2.1.3.2	Microscopía Óptica	71
2.1.3.3	Microscopía electrónica de barrido	73
2.1.3.4	Microscopía electrónica de transmisión	74
2.1.3.5	Difracción de rayos X	75
2.1.3.6	Fluorescencia de rayos X	76
2.1.3.7	Análisis térmicos	77
2.2.	OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR – BLODGETT (LB) Y SU USO COMO MATRIZ ORGÁNICA NUCLEANTE	79
2.2.1	Montaje para las medidas de tensión superficial	80
2.2.2.	Conformación de la monocapa de Langmuir Blodgett (LB) y su deposición sobre el sustrato	83
2.2.2.1	Conformación de la monocapa LB sobre la superficie del agua	85
2.2.2.2	Conformación en el sistema que contiene hierro	86
2.2.2.3	Conformación en el sistema que contiene silicio	88
2.2.2.4	Tratamiento térmico	90
2.2.2.5	Caracterización de la monocapa y la película obtenida	91
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	94
3.1.	BIOMINERALIZACIÓN EN LA CASCARILLA DE ARROZ	94
3.1.2	Caracterización de la cascarilla de arroz y obtención de SiO ₂	95
3.1.3	Tratamiento Químico de la Cascarilla	103
3.1.3.1	Ataque químico con HCl	103

3.1.3.2	Ataque químico con HF	114
3.1.4	Análisis térmico	125
3.2.	OBTENCION DE LAS PELICULAS DE LANGMUIR – BLODGETT	130
3.2.1	Medidas de Presión de Superficie	131
3.2.2	Conformación de la monocapa y película de Langmuir – Blodgett	135
3.2.2.1	Sobre la superficie del agua	135
3.2.2.2	Sistema que Contiene Hierro	140
3.2.2.3	Sistema que Contiene Sílice	152
4.	REFERENCIAS	160
	BIBLIOGRAFIA	164
	Anexo A. Estrategias de proyección y continuación	167

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos y funciones de los principales minerales encontrados en sistemas biológicos	28
Tabla 2. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento, y la tratada térmicamente	97
Tabla 3. Porcentaje de los elementos, en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz sin tratar	100
Tabla 4. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes al óxido de silicio obtenido a partir de la cascarilla de arroz	102
Tabla 5. Asignación de modos vibracionales a las bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl y posteriormente sometida a diferentes tratamientos térmicos durante dos (2) horas [33]	107
Tabla 6. Porcentaje molar de los elementos, en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz tratada químicamente en HCl por varias horas.	111
Tabla 7. Breve descripción de las características de los tejidos de la cascarilla de arroz sometida a tratamientos químicos con HCl durante diferentes tiempos de duración. (1, 2, 3 indica la clase de tejido). La descripción fue asesorada por el Profesor Diego Macías del Departamento de Biología, de la Universidad del Cauca	113
Tabla 8. Porcentaje de contenido de sílice en las cenizas obtenidas de la calcinación de la cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl durante diferentes periodos de tiempo	114
Tabla 9. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz normal, a la	

	tratada químicamente con HF 5M y sus correspondientes tratamientos térmicos a diferentes temperaturas durante 2 horas	119
Tabla 10.	Breve descripción de la evolución de los tejidos de la cascarilla de arroz sometida a tratamiento químico de HF con concentraciones 5M y 15M durante ½ hora, 1 hora y 1 hora y ½ , y 10 M durante ½ hora y 1 hora ½. (1, 2, 3 indica la clase de tejido). La descripción fue asesorada por el profesor Diego Macías del Departamento de Biología de la Universidad del Cauca	123
Tabla 11.	Resultados de la pérdida de peso después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas y con un tiempo de 2 horas	126
Tabla 12.	Resultados obtenidos de medidas de tensión superficial en agua teniendo en cuenta la cercanías a las paredes y el ángulo de contacto de manera indirecta	132
Tabla 13.	Porcentaje de contenido en peso de los elementos presentes en el recubrimiento obtenido a partir de una solución de sulfato de hierro a pH 2.5 contenida en un vaso precipitado	142

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo tri-componente de la biomineralización	30
Figura 2. Modelo de cuatro componentes para la biomineralización	31
Figura 3. Nucleación de biominerales sobre sustratos orgánicos poliméricos organizados: (a) al azar, (b) periódicamente y (c) totalmente desorganizados	39
Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de biomineralización del SiO ₂ . (a) Interacción primaria de la matriz orgánica y el ácido silícilico y (b) Proceso de polimerización. Gli: Glicina, Ser: Serina	43
Figura 5. Fuerza experimentada por las moléculas dentro de un liquido y en la interfase entre el aire y un liquido	51
Figura 6. Formula química para el ácido esteárico (izquierda). Aproximación geométrica y dimensiones de la molécula (derecha)	53
Figura 7. Isoterma presión superficial vs área por molécula para compuestos orgánicos de cadena larga	54
Figura 8. Isoterma de presión de superficial vs área por molécula del ácido n – pentadecanoico, a 25 °C sobre una subfase de 10 ⁻² M HCl	56
Figura 9. Isoterma de presión superficial vs área por molécula del ácido behenico, a 15 °C sobre una subfase de 10 ⁻² N de HCl	57
Figura 10. Fases del colapso de la monocapa a medida que se aumenta la compresión entre ellas	58
Figura 11. Deposición de la película de Langmuir Blodgett tipo Y sobre un sustrato. (a) Monocapa en el agua. (b) Deposición sobre el sustrato	60
Figura 12. Deposición (a) tipo X y (b) deposición tipo Y	60

Figura 13.	Diagrama esquemático de una cubeta de Langmuir – Blodgett estandar donde: a es el deposito donde se coloca la solución, b la barrera a través de la cual se ejerce presión controlada sobre la monocapa, c es un motor que desplaza la barrera, d es un dispositivo de control que sensa la presión y la controla, e es una balanza que mide la presión superficial, f es un motor que eleva y baja el sustrato, h el pozo donde se realiza la inmersión.	62
Figura 14.	Disposición de la lámina a utilizar en la técnica de Wilhelmy: (a) Vista Frontal , (b) Vista Lateral	63
Figura 15.	Componentes básicos de un microscopio de polarización	72
Figura 16.	Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión	75
Figura 17.	Termograma esquemático de una reacción de descomposición de un solo paso.	78
Figura 18.	Diagrama esquemático de las fuerzas ejercidas sobre el portaobjetos cuando se encuentra: (a) en el aire y (b) en el agua.	80
Figura 19.	Montaje realizado para medir la tensión de superficie por medio de la técnica de Wihelmy.	82
Figura 20.	Cubeta diseñada para la conformación de las monocapas de Langmuir – Blodgett.	84
Figura 21.	Diagrama esquemático de la preparación de la solución de sílice por medio del proceso sol – gel.	89
Figura 22.	Diagrama representativo de la rampa de calentamiento utilizada para realizar el tratamiento térmico a los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones precursoras de hierro y sílice	90
Figura 23.	Fotografía del aspecto general de la cascarilla de arroz	94
Figura 24.	Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico y/o térmico.	96
Figura 25.	Espectros de infrarrojo de muestras de cascarilla de arroz tratadas térmicamente a: (a) 150 °C y (b) 350 °C.	98
Figura 26.	Fotografías de la superficie de una muestra de cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico observadas con MEB: (a) y (b) superficies externas; (c) superficie interna	99

Figura 27.	Fotografía tomada utilizando un microscopio óptico de la estructura de un corte transversal del tejido de una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y/o térmico. El número 1 corresponde al exocarpo; el número 2 al mesocarpo y el 3 al endocarpo. Aumento 20x.	101
Figura 28.	Espectro Infrarrojo del polvo de óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz	102
Figura 29.	Difractograma de rayos X obtenido del óxido de silicio procedente de la ceniza de cascarilla de arroz	103
Figura 30.	Fotografía tomada utilizando un microscopio electrónico de transmisión de las partículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz	103
Figura 31.	Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente en una solución 0.1 M de HCl durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas, y (d) 12 horas	106
Figura 32.	Espectros infrarrojos correspondientes a muestras tratadas térmicamente a: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C. La muestra de cascarilla de arroz utilizada para realizar el tratamiento térmico fue inicialmente sometida al ataque de una solución 0.1 M de HCl durante 4 horas.	109
Figura 33.	Fotografías obtenidas utilizando MEB de la superficie de muestras de cascarilla de arroz tratadas con HCl, durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas.	111
Figura 34.	Fotografías tomadas utilizando microscopía óptica donde se indican las características estructurales de un corte transversal de los tejidos de muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente con HCl durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas. Aumento 20x	113
Figura 35.	Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla de arroz tratada químicamente con HF durante: (a) 0.5 hora, (b) 1 hora, (c) 1.5 horas con una concentración 5M, y (d) 0.5 hora, (e) 1 hora, (f) 1.5 horas con una concentración 15M.	118
Figura 36.	Espectros de infrarrojos correspondientes a muestras tratadas químicamente durante 1 hora en una solución de HF 5M y luego sometidas a tratamientos térmicos durante 2 horas a: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C y (d) 450 °C	122
Figura 37.	Fotografías tomadas utilizando un microscopio óptico donde se muestran las características microestructurales de un corte	

	transversal de los tejidos de muestras de cascarilla de arroz tratadas con HF a una concentración 5M durante (a) 0.5 hora, (b) 1 hora, (c) 1.5 horas; a una concentración 10M durante (d) 0.5 horas , (e) 1.5 horas y a una concentración de 15M durante (f) 0.5 hora, (g) 1 hora y (h) 1.5 horas. Aumento 20x	125
Figura 38.	Curva termogravitacional de perdida de peso (TG), para una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y otra tratada con una solución 0.1M de HCl durante 4 horas	127
Figura 39.	Curvas de perdida de peso de las muestras obtenidas a partir de los diferentes tratamiento con HF. (a) rango de temperatura 150 y 750 °C, (b) para temperaturas mayores a 450 °C	128
Figura 40.	Curva del análisis térmico diferencial, ATD, realizado a una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico.	129
Figura 41.	Representación esquemática adquirida por el menisco cuando la superficie esta: (a) humedad y (b) seca.	132
Figura 42.	Curvas de presión de superficie vs área por molécula de la monocapa de ácido esteárico preparada sobre: (a) agua, (b) solución de hierro a pH 2.5 y (c) solución de hierro a pH 4	134
Figura 43.	Fotografías tomadas por microscopía óptica de polarización a los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido esteárico conformada sobre una subfase de agua a (a), (b) y (c) 0.20 nm ² /molécula; (d), (e) y (f) 0.16 nm ² /molécula; y (g) 0.12 nm ² /molécula. Aumento 20X	137
Figura 44.	Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agrego ácido esteárico sobre la superficie del agua a pH (a) ~ 2, (b) ~ 4, (c) ~ 6 y (d) ~ 9	140
Figura 45.	Fotografía de los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido esteárico depositada sobre una solución de hierro a pH 2.5, contenida en un vaso precipitado y con tiempos de envejecimiento de un día, recubrimiento de la parte izquierda, y dos días, recubrimiento de la parte derecha	141
Figura 46.	Fotografía tomadas por microscopía óptica a los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido graso depositada sobre una solución de hierro contenida en el vaso precipitado. Aumento 20X	141

Figura 47.	Fotografías tomadas a la superficie del sistema de hierro con pH 4 y con monocapa en (a) un vaso precipitado, (b) en la cubeta y (c) sin monocapa en un vaso precipitado	143
Figura 48.	Secuencia de fotografías tomadas a medida que se comprime la monocapa conformada sobre la superficie de una solución de hierro a pH 4 y ubicada en la cubeta	144
Figura 49.	Fotografías tomadas a los sustratos con recubrimientos obtenidos después de hacer la inmersión en la solución de hierro con un tiempo de envejecimiento de 4 días y a un pH de: (a) 2.5 y (b) 4. El número 1 corresponde al sustrato cuya inmersión se realizó en el vaso de precipitado sin monocapa, el 2 corresponde al sustrato cuya inmersión se realizó en el vaso de precipitado donde había una monocapa y el número 3 es para el sustrato cuya inmersión se realizó en la cubeta	145
Figura 50.	Fotografías tomadas por microscopia óptica de los sustratos obtenidos a través de la solución de hierro con un tiempo envejecimiento de 4 sin monocapa, a pH: (a) 2.5 y (b) 4. Los sustratos fueron tratados térmicamente a 300°C	146
Figura 51.	Fotografías tomadas con microscopia óptica de un recubrimiento obtenido de una solución de hierro a pH 2.5 con monocapa, con un tiempo de envejecimiento del sistema de 4 días en un vaso de precipitado y tratado térmicamente a 300°C . Tomadas (a) en la zona media del recubrimiento y (b) en el borde superior del recubrimiento	147
Figura 52.	Fotografías tomadas por microscopia óptica de los sustratos obtenidos a través de una solución de hierro a pH 4 con monocapa con un tiempo de envejecimiento de 4 días en un vaso de precipitado. (a) Sin tratamiento térmico y (b) Con tratamiento térmico a 300°C	147
Figura 53.	Fotografías tomadas por microscopia óptica de los sustratos obtenidos a través de las soluciones de hierro a pH 2.5 con monocapa dejados durante 4 días en reposo en la cubeta. (a) Sin tratamiento térmico (Aumento 20X) y (b) Con tratamiento térmico. (Aumento 40X)	148
Figura 54.	Fotografías tomadas por microscopia óptica de los sustratos obtenidos a través de las soluciones de hierro a pH 4 con monocapa dejados durante 4 días en reposo en la cubeta. (a) Sin tratamiento térmico y (b) Con tratamiento térmico a 300°C	149
Figura 55.	Fotografías tomadas por microscopia electrónica de transmisión de la nucleación de hierro a pH 2.5 sobre: (a)	

	monocapa de ácido esteárico, (b) en el fondo de la cubeta	150
Figura 56.	Fotografías tomadas por microscopía electrónica de transmisión de la nucleación de hierro a pH 4 sobre: (a) monocapa de ácido esteárico, (b) y (c) en el fondo de la cubeta	150
Figura 57.	Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agrego ácido esteárico sobre la superficie de solución de sulfato de hierro a un pH (a) 2.5 y (b) 4	152
Figura 58.	Fotografías tomadas por microscopía óptica a partir de los recubrimientos obtenidos de una solución de sílice con un valor de pH igual a 1. (a) Con ácido graso y (b) sin ácido graso después de un tiempo de envejecimiento de un día; y (c) con ácido graso y (d) sin ácido graso después de un tiempo de envejecimiento de tres días. Aumento de 20X.	154
Figura 59.	Fotografías tomadas por microscopía óptica a partir de los recubrimientos obtenidos de la solución de sílice, con 2 días de envejecimiento, con pH 1 que se habían dejado envejecer durante 5 días después de los cuales se agrego ácido graso a la solución de sílice que tenía con anterioridad (a) monocapa y (b) sin monocapa. Aumento de 20X.	155
Figura 60.	Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agrego ácido esteárico sobre la superficie del sol de sílice a un pH (a) 2.71, (b) 4.7, (c) 7.1 y (d) 8.8.	158

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Estrategias de proyección y continuidad	141

GLOSARIO

Aminoácido: Moléculas orgánicas pequeñas con un grupo amino (NH₂) y un grupo carboxilo (COOH).

Bicapa Lipídica: Membrana biológica, constituida por una doble capa de fosfolípidos.

Biestructificado: Posee dos estructuras.

Carbohidrato: Son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas, o sustancias que por hidrólisis dan estos compuestos. Su fórmula general es C_x(H₂O)_y.

Coloide: Sustancia formada por partículas muy pequeñas que tienen entre 1 y 1000 nm de diámetro, suspendidas en un medio continuo, por ejemplo una sustancia sólida, líquida o gaseosa.

Condensación: Reacción química en la cual las moléculas o parte de ellas se combinan, con eliminación de agua o de otra molécula pequeña durante el proceso.

Cluster: Agrupamiento de átomos y/o moléculas.

Diatomeas: Clase de algas microscópicas unicelulares con un exoesqueleto de silicio simétrico.

Envejecimiento: Tratamiento de un material o producto para estabilizarlo o reforzarlo haciendo que se forme un precipitado coherente, aumentando la permanencia en el mismo.

Fosfolípidos: Componentes primarios de las membranas celulares. Su estructura química consta, en general, de una molécula de glicerol, dos ácidos grasos, un grupo fosfato y una base nitrogenada.

Ftalocianinas: Complejo metálico

Fulereo: Tercera forma del carbón puro.

Glucoproteínas: Clase de proteína conjugada, en la que la parte no proteínica es un carbohidrato ligado en forma covalente a la proteína.

Hidrólisis: Reacción química que consiste en la adición de agua a una sustancia compleja, con una subsiguiente división de esta en otra más sencilla.

Hidroxilación: Reacción de oxidación que introduce uno o más grupos hidroxilo en un compuesto orgánico.

Macromolécula: Agrupación molecular de gran número de átomos.

Monómero: Molécula pequeña a partir de la cual se obtiene la polimerización.

Plantas Menores: Plantas menos especializadas como son los hongos, las algas, los helechos y los líquenes.

Polimerización: Unión de muchas moléculas pequeñas entre sí para producir moléculas más grandes.

Polisacárido: Polímeros originados por la condensación de azúcares simples.

Precipitación: Formación de fase sólida en un sistema acuoso.

Siloxanos: Cualquiera de una clase de polímero a base de sílice con fórmula R_2SiO_2 , donde R es un grupo alcalino.

Sol: Dispersión en un líquido de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión.

Sustancia Compleja: Combinación de dos o más compuestos o iones para producir una especie, en la cual un átomo central, por lo general metálico, se enlaza con dos o más átomos o iones, no metálicos.

Uniestratificado: Posee sólo una estructura.

Vesículas: Bicapas lipídicas en forma esférica.

RESUMEN

En este trabajo se busco determinar los grupos funcionales que favorecen la biomineralización de silicio en la cascarilla de arroz. Para determinar dichos grupos funcionales se trato químicamente la cascarilla de arroz con HCl, para obtener SiO_2 , y HF, para eliminar SiO_2 . Las muestras resultantes fueron estudiadas con distintas técnicas entre ellas espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido y transmisión, microscopia óptica, y análisis térmico. Con base a la información anterior se conformo una monacapa de Langmuir- Blodgett a partir del ácido esteárico. Dicha monacapa fue conformada sobre la superficie del sistema precursor del hierro, sulfato ferroso, y el sistema precursor de la sílice, tetraetil ortosilicato (TEOS), con el fin de nuclear sobre este sustrato orgánico partículas inorgánicas de sílice y de hierro respectivamente. Posteriormente se conformo la película sobre un sustrato de vidrio a través de la técnica de inmersión o "dip coating". Las películas obtenidas tanto en el sistema de sílice como en el de hierro fueron estudiadas por medio de microscopía óptica. Adicional a este estudio las monocapas que fueron obtenidas en el sistema de hierro fueron analizadas a través de microscopía electrónica de transmisión.

INTRODUCCION

A nivel industrial el uso de películas delgadas como recubrimientos es de gran importancia, ya que estos se utilizan tanto para cumplir un papel estético, pigmentos, como para cumplir una función en especial, capa resistente a la corrosión. Los requerimientos generados por las necesidades actuales en la industria ha fomentado el interés por optimizar la conformación de películas delgadas. Lo anterior ha llevado a la ciencia de materiales a desarrollar mejores o nuevas técnicas de conformado de recubrimientos para las aplicaciones emergentes.

Por otro lado, encontramos en la naturaleza que muchos organismos son capaces de formar minerales con estructura y tamaño bien definidos, bajo un proceso denominado biomineralización. Debido a que en este proceso controla muy bien la formación del mineral, y se desarrolla de manera natural, se ha incentivado el interés por investigar acerca de este tema para conocer más sobre él. Conociendo más acerca de la formación de dichos materiales se puede intentar sintetizar materiales con propiedades óptimas y controladas para usos especiales. Esto ha generado un área de trabajo denominada Biomimética.

El empleo de estos procesos en la conformación de cristales se ha centrado principalmente en los materiales que poseen carbonatos y fosfatos, posiblemente por que ellos cumplen funciones biológicas muy importantes dentro de los organismos y porque son los elementos que se encuentran más frecuentemente en ellos. En el caso de otros compuestos, concretamente el de la sílice que es el compuesto de interés, se observa que la información acerca de los procesos de biomineralización es mínima y se ha centrado principalmente en diatomáceas,

algunas algas y esponjas que existen en el mar. De otra parte, este elemento se encuentra distribuido en pequeñas proporciones dentro de los organismos vivos, sobre todo en animales, y a pesar de ser esencial en éstos la función que pueda cumplir el silicio dentro de ellos no es muy clara. Los anteriores argumentos son probablemente las razones por las cuales no ha sido posible utilizar los conocimientos acerca de biomineralización en la conformación de cristales de sílice en el laboratorio. De esta manera la identificación de la naturaleza de la parte orgánica responsable de la biomineralización de la sílice en las plantas, permitirá mejorar y abordar aspectos de especial interés relacionados con la obtención de materiales, en forma de recubrimientos, que posean ciertas propiedades funcionales. Este control permitirá optimizar las propiedades del producto final, lo cual es de gran interés para la tecnología actual.

El desarrollo de este trabajo generó un mejor conocimiento acerca de los grupos funcionales que intervienen en los mecanismos de biomineralización del dióxido de silicio (SiO_2) en la cascarilla de arroz, para posteriormente utilizar dicha información en la conformación de películas delgadas, objetivo general planteado en este trabajo. También se desarrollo los objetivos específicos planteados en el trabajo de la siguiente manera:

- Se uso compuestos similares a los componentes orgánicos encargados de favorecer la biomineralización del SiO_2 , en la cascarilla de arroz, para conformar monocapas de Langmuir – Blodgett, que favorezcan la nucleación y posterior crecimiento de partículas de sílice y de óxido de hierro.
- Se diseñó y construyó una cubeta que permitió conformar películas de Langmuir-Blodgett.
- Se conformó películas de Langmuir – Blodgett, sobre un sustrato de vidrio, constituidas por los cristales de los sistemas de interés, sílice y óxido de hierro. Se utilizó el método de inmersión para conformar las películas.

- Las películas obtenidas fueron caracterizadas microestructuralmente, mediante el empleo de microscopía óptica y electrónica de transmisión, para determinar el tamaño y morfología de las partículas que nuclearon sobre la monocapa de Langmuir – Blodgett,.

El contenido de este documento se encuentra dividido en cuatro capítulos para comprender lo realizado durante el proceso del trabajo. En el capítulo I se menciona aspectos relevantes de los temas de interés, biomineralización, biomimética, películas de Langmuir-Blodgett, involucrados en este trabajo. En el capítulo II se describe lo realizado durante el proceso de este trabajo, así como una pequeña descripción de las técnicas de caracterización empleadas, espectroscopia infrarroja, microscopía óptica y electrónica, difracción de rayos X, y análisis térmicos, para las muestras de cascarilla de arroz resultantes de los tratamientos químicos. Los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización utilizadas y su posterior análisis fueron descritos en el capítulo III. Por último en el capítulo IV, se dan conclusiones de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo.

En la parte final de este documento se incluye un anexo en el cual se realiza propuestas de proyección y continuación para mejorar los resultados obtenidos.

1. MARCO TEORICO

1. MARCO TEORICO

1.1 BIOMINERALIZACIÓN

La biomineralización es una conversión de sustancias orgánicas a derivados inorgánicos en los organismos vivos; este proceso es controlado por arreglos de proteínas extracelulares y polisacáridos [1]. Es decir, un arreglo orgánico permite la formación, sobre él, de material inorgánico a través de procesos de nucleación y crecimiento, los cuales son controlados por macromoléculas, agrupación molecular de gran número de átomos, cuya naturaleza es ácida; los polisacáridos que participan en el proceso son generalmente sulfatados y carboxilados. Esto genera la formación de minerales biogénéticos o biominerales, los cuales difieren de los cristales normales porque ellos son amorfos y pueden contener microcristalitos o cristales distorsionados [2]. Los biominerales cumplen funciones en los organismos vivos tales como el de ser soporte estructural, dispositivo mecánico y/o sensor. En la tabla 1 se pueden apreciar algunos de los principales sólidos inorgánicos encontrados en sistemas biológicos y las funciones que desempeñan [3].

Tabla 1. Tipos y funciones de los principales minerales encontrados en sistemas biológicos [3]

Mineral	Formula	Organismo/Función
Carbonato de Calcio Calcita	CaCO_3	Alga/exoesqueletos
Aragonita	CaCO_3	Peces/dispositivo de Gravedad Moluscos/exoesqueleto
Vaterita	CaCO_3	Ascidians/spicules
Amorfo	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Plantas/almacenamiento de Ca

Fosfato de Calcio Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Vertebrados/endoesqueleto, dientes, almacenamiento de Ca
Octa-Calcio de Fosfato	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	Vertebrados/precursor de fases de hueso
Oxalato de Calcio Whewellita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Plantas/almacenamiento de Ca
Weddelita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Plantas/almacenamiento de Ca
Grupo IIA Sulfatos de Metal		
Gypsum	CaSO_4	Medusas, Larvas/dispositivo de gravedad
Barite	BaSO_4	Algas/dispositivo de gravedad
Celestita	SrSO_4	Acantharia/soporte celular
Dióxido de Silicio Sílice	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Algas/exoesqueleto
Oxidos de Hierro		
Magnetita	Fe_3O_4	Bacteria/magnetotaxis
Goetita	$\alpha - \text{FeOOH}$	Limpets/dientes
Ferrihidrita	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Animales y plantas/proteínas de almacenamiento de Fe

Hay tres requerimientos básicos involucrados en el proceso de biomineralización [2]; que se ilustran en la figura 1; los cuales son:

- a- Mecanismo para modificar la actividad de por lo menos un ión dentro de un fluido.
- b- Sitio limitante de la difusión capaz de mantener una composición iónica particular, es decir, un compartimiento aislado que contiene un fluido de alguna especie en particular.
- c- Una interfase que medie y posibilite el control del crecimiento del mineral sobre una superficie.

Estos son los requerimientos básicos considerados en la mayoría de las teorías propuestas de biomineralización en organismos vivos, pero los detalles de los

procesos individuales difieren enormemente de un organismo a otro [2]. El esquema que ilustra los tres requerimientos, figura 1, se conoce como modelo tri-componete:

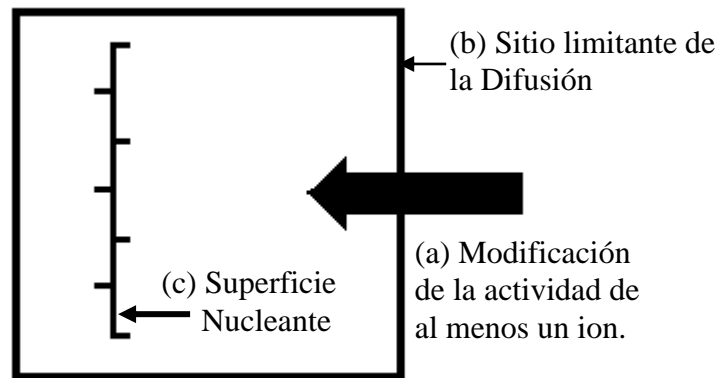


Figura 1. Modelo tri-componente de la biomineralización [2].

Los estudios muestran que los sitios de difusión limitante también pueden actuar como sistemas moldeadores y formadores de minerales [2]. Estos no podrían actuar de este modo a menos que exista cierta “flexibilidad” en el sistema; los cristales para “moldearse” dentro de aquellos sitios necesitan modificar su tamaño, alterar su forma o modificar estequiometría. Esto se puede lograr a través de múltiples sitios de nucleación, utilizando iones especializados en bloquear el crecimiento de una cara particular del cristal o modificando la red orgánica. A partir de estas apreciaciones se generó un modelo de cuatro componentes, el cual varía con respecto al anterior en que en este último se incorporan sitios de nucleación múltiple o “agentes” que puedan modificar el cristal. De esta manera se incorpora la flexibilidad requerida dentro del sistema; el modelo se ilustra en la figura 2 [2].

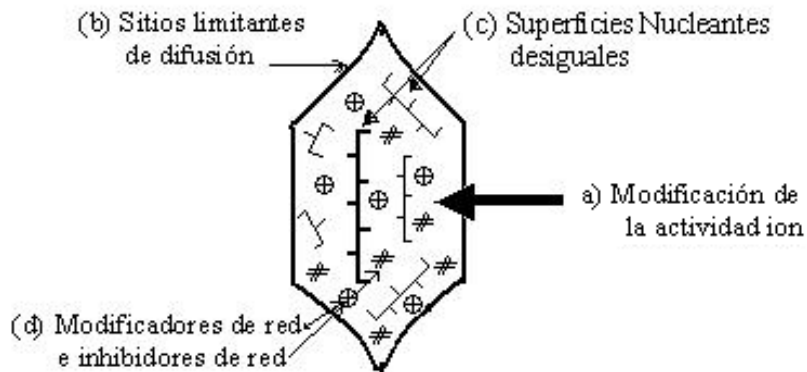


Figura 2. Modelo de cuatro componentes para la biomineralización

El modelo de cuatro componentes resume más claramente el proceso de biomineralización en plantas inferiores (algas, hongos, musgos, líquenes) y animales, mientras que el modelo tri-componente es útil para considerar la mineralización [2].

Se han hecho intentos de clasificar los procesos de biomineralización considerando la importancia de las matrices orgánicas olvidándose de las consideraciones fisicoquímicas que controlan las reacciones de biomineralización; de allí surgió el termino inicial biomineralización ‘mediado por una matriz orgánica’ [2] el cual no era aplicable a todos los organismos debido a que no habían indicios de matriz orgánica en determinadas partes de los sitios de biomineralización. Actualmente el fenómeno de biomineralización se puede considerar desde dos puntos de vista: como una mineralización biológicamente inducida o mineralización biológicamente controlada.

La segunda expresión es más aplicable que el termino ‘mediado por matriz’ a la biomineralización en animales y plantas menores debido a que éste considera el control espacial, químico y estructural.

1.1.1 Mineralización biológicamente inducida [4,5]

En este caso la formación del mineral se da como resultado de alguna perturbación de la interacción biológica de especies con el medio físico, por

ejemplo la introducción de productos metabólicos finales de carácter biológico tal como el CO_2 , H^+ y NH_3 , la descarga de cationes, etc., lo cual induce un precipitado que favorece la formación del mineral. Todo esto ocurre en un espacio libre muy pequeño y los biominerales resultantes poseen hábitos cristalinos similares a los que se producen por precipitación de una mezcla de soluciones en el laboratorio, por ejemplo, los agregados policristalinos resultantes en algas los cuales muestran un ordenamiento totalmente al azar.

1.1.2 Mineralización biológicamente controlada [4, 5]

Este proceso es un poco más complejo y está asociado a un estricto control estructural, espacial y químico, debido a la presencia de una matriz orgánica que es secretada por la célula encargada de controlar la biomineralización. Esta matriz orgánica posee macromoléculas que cumplen funciones importantes durante la formación del mineral: regulan la nucleación, el crecimiento y la morfología del cristal. Las macromoléculas son de dos tipos:

- Macromoléculas ácidas
- Macromoléculas de armazón

Las primeras controlan la nucleación del mineral y se encuentran en solución, mientras que las otras son insolubles, y su función principal es servir como soporte o sustrato y además contribuyen a las propiedades mecánicas del producto.

Durante el proceso de mineralización biológicamente controlada ocurren, en general, las siguientes etapas [4]:

Delineamiento del Espacio: Es una etapa fundamental donde las células evitan que los iones se difundan libremente en todo el espacio. Existe una gran variedad de arreglos anatómicos que permiten esto y entre los más comunes se encuentran: las bicapas lipídicas, las vesículas, y las membranas de la pared celular, pero el más frecuente es el de las macromoléculas insolubles que polimerizan para formar láminas impenetrables.

Preparación de la Solución Saturada: Para garantizar la biomineralización, la solución de la cual el mineral se precipita debe estar saturada. Esta solución es controlada por la célula o células responsables del proceso de mineralización, las cuales monitorean la composición de la solución. Estas soluciones pueden ser afectadas por sutiles aditivos o moléculas presentes en ella en pequeñas proporciones.

Nucleación: Este evento permite en la mayoría de los organismos ejercer un control sobre la formación del mineral, el cual ocurre en superficies “sólidas” que son creadas especialmente para ello por las células. Algunas superficies sólidas poseen glucoproteínas ácidas las cuales actúan como nucleadores del cristal. Los sustratos sólidos más frecuentes involucrados en el proceso de nucleación son las membranas lipídicas, las vesículas y los sustratos macromoleculares; la mineralización dentro de vesículas limitadas por bicapas lipídicas es muy común. Sin embargo, las paredes de la vesícula no siempre se ven involucradas en la nucleación, ya que observaciones de fases minerales en vesículas intracelulares de diferentes animales muestran que, en algunas ocasiones, la formación del mineral ocurre en el centro de las vesículas y en otros las vesículas presentan macromoléculas orgánicas que proveen el sustrato para la nucleación. Por la facilidad de construir bicapas lipídicas, la nucleación inducida en membranas es particularmente factible de estudiar *in vitro*, por ejemplo utilizando monocapas de Langmuir – Blodgett, de modo que se pueda seguir el fenómeno de nucleación en ellas.

Los sustratos macromoleculares son los más usados por los organismos para la nucleación, estos poseen macromoléculas de las cuales no se tiene información detallada sobre sus propiedades; solo se puede decir que son un subconjunto de glucoproteínas ácidas que normalmente se encuentran en la mayoría de tejidos mineralizados. Por lo tanto, la información que se tiene de estos sustratos macromoleculares es indirecta, derivada de la fase mineral y de las relaciones espaciales entre la fase mineral y el mayor constituyente macromolecular del sustrato. En el sitio de nucleación se puede inducir la formación de un solo cristal,

por ejemplo en los huesos y espículas de erizos, o múltiple cristales como en la cáscara de huevo o ciertos moluscos. Una de las relaciones espaciales bien definidas sugiere que la nucleación ocurre por epitaxia, la cual se presenta en general como un crecimiento orientado de una fase cristalina sobre la cara de otra fase cristalina y ocurre cuando el arreglo atómico en el sustrato (parte orgánica) coincide con el arreglo en la red cristalina de la fase nucleante (parte mineral). También puede ocurrir una nucleación controlada estereoquímicamente, la cual sucede cuando la nucleación es menos controlada y las relaciones espaciales entre el sustrato y las fases de sobrecrecimiento son invariantes; esto ocasiona que los cristales pueden nuclear fuera del sustrato con una orientación bien definida de uno de sus ejes cristalográficos, tal como sucede en la aragonita [4].

Crecimiento del Cristal: Después de que se forman los primeros núcleos del mineral sobre el sustrato, éstos comienzan a actuar como centros nucleadores, es decir, centros donde existe una atracción iónica que ocasiona que el cristal inicial empiece a crecer. Estudios han mostrado que, en algunos tejidos mineralizados, las glucoproteínas ácidas de las macromoléculas pueden influir en el crecimiento del cristal, de modo que en ciertos lados o caras del cristal puede ocurrir el crecimiento del mineral y en otras no; éste mecanismo influirá en la morfología y el tamaño final del cristal que se obtenga [4].

Suspensión del Crecimiento: Una forma de limitar el crecimiento de un mineral es por medio de las vesículas que poseen algunos organismos; el mineral se deposita en ellas y toma la forma final de dicha vesícula, un ejemplo de esto es lo que sucede en organismos silíceos como las diatomáceas. En otra clase de compartimientos, como los delineados por las macromoléculas de la matriz, el cristal termina de crecer cuando éste entra en contacto con una superficie “preformada” por macromoléculas; esto es lo que sucede en los cristales de los huesos. También es común que se dé una suspensión del crecimiento del cristal cuando resulta un contacto cristal – cristal; esto sucede en estructuras de esferulitas. Pero la causa más eficiente y fácil para finalizar el crecimiento de un mineral es reduciendo el suministro de iones al sitio de mineralización.

1.1.3 Control químico de los procesos de biomineralización [2]

Con el fin de comprender los procesos de biomineralización que ocurren en las sustancias orgánicas es necesario conocer la formación de sólidos orgánicos en el seno de soluciones acuosas preparadas en el laboratorio. En estas soluciones se pueden apreciar cuatro procesos fisicoquímicos muy importantes que son: la solubilidad del precursor, el grado de saturación de la especie parcialmente soluble, la nucleación y el crecimiento del cristal. En la formación de biominerales en plantas menores y animales se observan fenómenos muy similares a los que ocurren en la síntesis controlada de minerales. La condición esencial para controlar la conformación del mineral en la biomineralización es la localización espacial, la cual se establece por medio de vesículas enlazadas a la membrana o a través del establecimiento de dominios específicos de la pared celular [2]. En dichos espacios celulares se regulan parámetros fisicoquímicos, tales como los procesos de transporte de iones y moléculas, donde las moléculas orgánicas juegan un papel importante ya sea que estén libres en la solución o unidas a un sustrato.

A continuación se indican algunos aspectos relevantes de los procesos fisicoquímicos que ocurren durante la conformación de una fase sólida en el seno de una solución.

Solubilidad del precursor

Consideremos un sólido X en equilibrio con una disolución X + Y. La solubilidad de X, considerado en el sistema como soluto, en Y, considerado como el solvente, se puede interpretar como el descenso del punto de condensación de X [6]. Particularmente, la solubilidad de una sal inorgánica se define como el número de moles de sólido que se disuelven en un litro de solvente a una temperatura dada.

La energía libre de disolución, ΔG_s , depende de la energía necesaria para romper enlaces y de la energía liberada, es decir [2]:

$$\Delta G_S = \Delta G_L - (\Delta G_H + \Delta G_{IP} + \Delta G_C) \quad (1)$$

donde ΔG_H : Energía libre para la formación de especies acusas
 ΔG_{IP} : Energía libre para la formación de pares de iones
 ΔG_C : Energía libre para la formación de complejos
 ΔG_L : Energía libre para el rompimiento de enlaces reticulares

La solubilidad de una sal inorgánica se puede relacionar con una constante de equilibrio denominada producto de solubilidad, K_s , la cual se define como [2]:

$$K_s = (\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} \quad (2)$$

donde ν_+, ν_- : Número de iones positivos y negativos
 γ_{\pm} : Coeficiente de actividad en la escala de molalidad
 m_+, m_- : concentración en molalidad de los iones

En biominerales, el logaritmo natural del producto de solubilidad es negativo lo cual indica que la energía libre de la solución es positiva y que las sales son muy insolubles. El producto de solubilidad es un factor crítico para determinar la condición termodinámica para la precipitación de la mayoría de sales inorgánicas. Si el producto de actividad,

$$AP = (\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} (m_+)^{\nu_+} (m_-)^{\nu_-} \quad (3)$$

de una solución excede al producto de solubilidad, K_s , la precipitación es termodinámicamente favorecida. El criterio de producto de solubilidad es difícil de aplicar significativamente cuando hay formación apreciable de complejos, como los complejos oxo e hidroxio, o la disolución de sólidos moleculares [2].

En los sistemas biológicos surgen problemas que impiden medir el producto de solubilidad, éstos son:

- (i) Desviación de la actividad iónica debido a la formación de complejos.
- (ii) Dependencia del producto de solubilidad de parámetros como el tamaño del cristal, desorden estructural, y modificaciones composicionales.

El equilibrio de solubilidad de un mineral varía significativamente al estudiarlo en diferentes organismos debido a que pueden formarse en sistemas multicomponentes y que el tamaño del cristal es menor a un micrón.

Sobresaturación del Sistema

La sobresaturación en los sistemas inorgánicos es la condición que favorece la formación de precipitado en una solución. La diferencia entre el producto de actividad (AP) y el producto de solubilidad (K_s), actúa como una fuerza termodinámica conductora que ocasiona la precipitación de la fase sólida. Existen dos tipos de sobresaturaciones: la sobresaturación relativa, S_R , y la sobresaturación absoluta, S_A , las cuales se definen como [2]:

$$S_R = \frac{AP}{K_s} \qquad S_A = \frac{(AP - K_s)}{K_s} \qquad (4)$$

y ambos parámetros miden la desviación con respecto al equilibrio de un sistema dado.

Otro concepto importante en esta temática es el de potencial químico; éste se define como el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de cambio en composición del sistema. En una solución sobresaturada se cumple que:

$$\mu(\text{solución}) > \mu(\text{sólido}) \qquad (5)$$

y la precipitación ocurre cuando:

$$\Delta\mu = \mu(\text{solución}) - \mu(\text{sólido}) = 0 \qquad (6)$$

La diferencia de potencial químico se puede expresar en términos de la sobresaturación así:

$$\Delta\mu = kT \ln S_R \qquad (7)$$

En sistemas inorgánicos la sobresaturación se logra por medio de:

- (a) Reacciones Químicas
- (b) Cambios de Temperatura
- (c) Cambios de Composición

Concretamente dentro de los sistemas biológicos, la sobresaturación puede ser ocasionada por:

- 1- El aumento en el producto de actividad del sistema debido a cambios en la fuerza iónica del medio.
- 2- El aumento en el producto de actividad del sistema, dentro de volúmenes localizados, debido al transporte activo de ion.
- 3- El aumento en el producto de actividad del sistema por expulsión de agua desde volúmenes localizados.
- 4- El aumento en el producto de actividad debido a gradientes de pH.
- 5- La modulación del producto de actividad vía una acción enzimática.
- 6- La modulación de la sobresaturación por proceso redox.

Nucleación de la fase sólida: Punto de vista termodinámico

El proceso de nucleación se puede representar como una barrera con cierta energía de activación que determina la formación espontánea de una fase sólida a partir de una solución sobresaturada [3]; la formación y la disolución continua de agregados moleculares estará presente siempre en este proceso. Los “clusters”, agregados moleculares, continuaran creciendo si la energía para formar la nueva interfase, ΔG_i , es balanceada por la energía liberada durante la formación de nuevos enlaces en el volumen del agregado, ΔG_B . La energía libre para la formación de núcleos estaría dada por [2]:

$$\Delta G_N = \Delta G_i - \Delta G_B \quad (8)$$

La nucleación se favorece solo cuando el tamaño del “cluster” alcanza un valor crítico, en el cual la energía de activación es igual, según la teoría clásica, a [3]:

$$\Delta G_{N^*} = \frac{16\pi(\Delta G_I)^3}{3(\Delta G_B)^2}, \quad \text{donde } \Delta G_N = K T \ln S_R \quad (9)$$

La nucleación se puede modificar bioquímicamente por la presencia de superficies orgánicas debido a que éstas bajan la energía interfacial en el sitio de la nucleación [3], aumentando la velocidad de nucleación, y regulando este proceso por la presencia de los sustratos.

En los sistemas biológicos, la superficie orgánica, denominada matriz orgánica, genera especificidad cristaloquímica debido a su preorganización molecular y a la complementariedad molecular entre los iones inorgánicos y los sitios de enlace local ubicados sobre la matriz. La matriz se encuentra organizada a nivel microscópico y molecular antes de la deposición del mineral, por lo tanto los centros de nucleación se encontrarán distribuidos al azar (figura 3 (a)), o periódicamente (figura 3 (b)), en ciertos dominios localizados en la estructura polimérica del armazón orgánico. Dichos centros de nucleación son centros de nucleación específica, donde los cristales tendrán una orientación y morfología preferencial, mientras que si los centros de nucleación se encuentran totalmente desorganizados (figura 3 (c)), la nucleación es no específica y el núcleo del cristal resultante es de orientación variable.

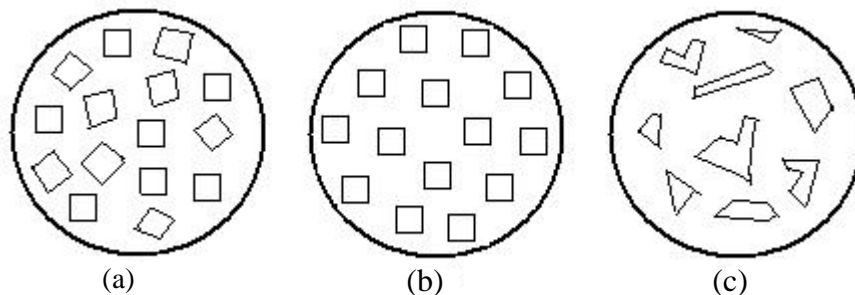


Figura 3. Nucleación de biominerales sobre sustratos orgánicos poliméricos organizados: (a) al azar, (b) periódicamente y (c) totalmente desorganizados.

La preorganización de los sustratos macromoleculares, para la nucleación específica y el subsecuente desarrollo de biominerales con microarquitectura controlada, es evidente en muchos sistemas como, por ejemplo, la cáscara de huevo de aves y los caparazones de los moluscos [7].

La organización de la nucleación en sitios discretos, a lo largo de la matriz orgánica, está determinada por la superficie y la estructura del sustrato, donde sus propiedades son establecidas por procesos moleculares precedentes a la polimerización y a la conformación de auto – ensamble, “self-assembly”, de macromoléculas orgánicas, como ocurre en el caso del colágeno en el hueso [7].

Existe un modelo bicomponente de la matriz orgánica que se ha aplicado a un amplio rango de estructuras biomineralizadas, tanto en invertebrados como vertebrados. Este modelo bicomponente consta de un constituyente hidrofóbico, el cual actúa como un armazón arquitectural (soporte), y un constituyente hidrofílico el cual se encarga de controlar la nucleación (generador del núcleo); éste último se encuentra adherido al constituyente hidrofóbico [7].

La clave para especificidad en la nucleación es la presencia de alguna forma de “complementariedad” molecular en la interfase entre los grupos funcionales de las macromoléculas orgánicas que conforman el “sustrato” y los iones en la superficie de un núcleo de cristal.

Los aspectos que guían la especificidad de la nucleación en biominerales son:

- *Acumulación Electrostática:* La acumulación electrostática de carga iónica en sitios específicos sobre el sustrato orgánico, denominado efecto ionotrópico, induce la nucleación del cristal; un ejemplo bien estudiado es el del Ca^{2+} en caparazones y dentina [3]. Los factores importantes que influyen sobre las características del cristal son el tamaño del sitio de nucleación, el número de grupos funcionales activos sobre la matriz y su disposición, los cuales son determinados por la estructura macromolecular y la topografía de los sitios.

- *Correspondencia Estructural*: También se conoce como epitaxia. La epitaxia entre la superficie macromolecular y el núcleo del cristal implica una combinación geométrica, uno a uno, entre los grupos funcionales de la matriz y las dimensiones de la red cristalográfica.

- *Requerimientos Estereoquímicos*: Muchos de los depósitos orgánicos de cristales de calcita y aragonita tienen una disposición de los átomos de Ca en sitios de la red en dirección perpendicular al eje “c”, muy similar en ambas estructuras, donde la correspondencia estructural puede ser justificada por la adopción preferencial de ese eje. La diferencia entre las estructuras de calcita y aragonita, a lo largo del eje “c”, yace en la estequiometría de los aniones de CO_3^{2-} que están situados entre las capas de Ca adyacentes y en dirección perpendicular al eje “c”. Por lo tanto, una superficie de matriz con sitios de enlace con una configuración estereoquímicamente equivalente al motivo del anión en la estructura del cristal, provee la geometría de coordinación local óptima para inducir nucleación orientada para una cara específica del cristal. La importancia de la complementariedad estereoquímica ha sido demostrada experimentalmente in vitro, a partir de las macromoléculas de proteínas ácidas extraídas desde caparazones de moluscos.

Crecimiento del cristal

El aumento del tamaño del núcleo en una fase sólida requiere la adición continua de iones a nueva interfase. La razón de crecimiento del cristal a partir de una solución pura está dado por:

$$J_G = kS_A^x \quad (10)$$

donde J_G : Razón de crecimiento

k : Constante

S_A^x : Sobresaturación absoluta elevada a la potencia x.

Si se tiene baja sobresaturación solo se formarán cristales sencillos morfológicamente de manera específica, mientras que una sobresaturación alta

ocasiona el crecimiento de minerales desde innumerables sitios de nucleación, los cuales se comportan como centros de crecimiento desordenados, dando origen a formas irregulares de las partículas (fases amorfas) debido al poco tiempo que tienen para ordenar la red.

La difusión de especies a través de la solución y la reacción en la superficie de las mismas son los mecanismos que controlan el crecimiento del cristal. En el primer mecanismo la difusión de los iones se da desde el seno de la solución hasta la superficie del cristal y en el otro mecanismo la razón de crecimiento dependerá de las energías de activación de procesos químicos que se dan en la superficie del cristal, previo a la incorporación de la especie en la red.

Los iones de impurezas tienen fuerte influencia y pueden modificar los procesos de transporte de especies en la solución y las reacciones en la superficie. En muchas ocasiones la razón de crecimiento del mineral puede ser altamente reducida por la adsorción de especies “extrañas” en los sitios de nucleación. También la morfología del mineral se puede ver afectado por los enlaces que pueden formar los iones de impurezas con los grupos funcionales de la matriz orgánica y que determinará la configuración química en la interfase. Por lo tanto, el crecimiento del biomineral es fuertemente controlado por la regulación de la sobresaturación y la incorporación selectiva de especies foráneas o impurezas.

1.1.4 Biomineralización del SiO₂

Las formas hidratadas de la sílice, en forma amorfa, son muy frecuentes en el mundo marino y también en el mundo vegetal. Debido a que la barrera cinética a la cristalización es alta, alrededor de 800 KJ/mol [7], las fases amorfas son favorecidas a bajas temperaturas y presiones. La sílice amorfa se presenta como un polímero inorgánico covalente hidratado ($[\text{SiO}_{n/2}(\text{OH})_{4-n}]_m$) [7].

El mecanismo por el cual se da la formación del SiO₂ es complejo e involucra una vesícula denominada SVD (silica deposition vesicle), la cual se encuentra ligada a

una membrana llamada silicalema que posiblemente sea la matriz orgánica orientadora del proceso [5]. Este proceso involucra, en primer lugar, el transporte del ácido silícico al interior de la célula y luego hacia los sitios de depósito donde ocurrirá la polimerización del monómero a sílice [5]. Los estudios de diatomeas han mostrado que su pared celular es rica en residuos de aminoácidos de treonina, serina y glicina [5]. En la figura 4 (a) se muestra la interacción primaria entre la matriz orgánica y el ácido silícico en la diatoméas.

La interacción se iniciará en una series de reacciones de condensación, y estos primeros agregados de unidad SiO_n serían los iniciadores de la polimerización y posterior formación de una capa de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, figura 4 (b).

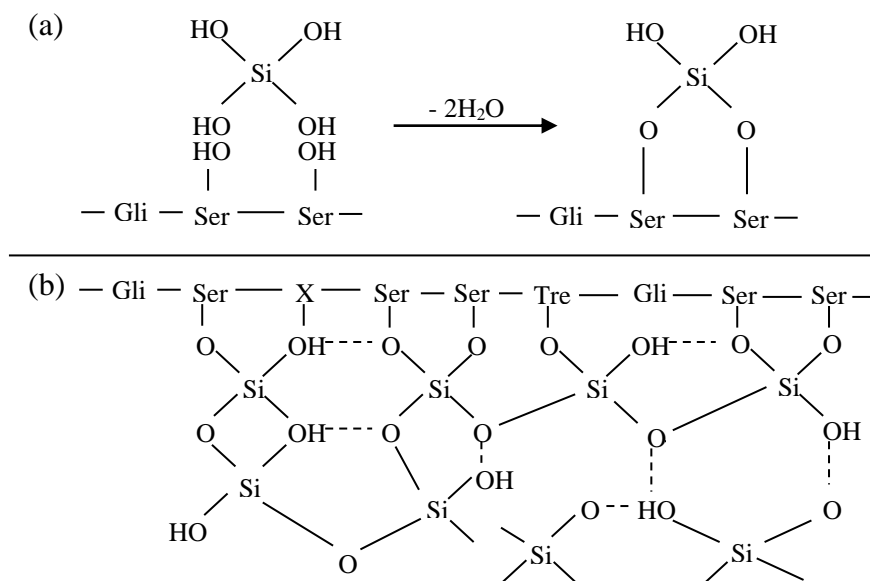


Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de biomineralización del SiO_2 . (a) Interacción primaria de la matriz orgánica y el ácido silícilico y (b) Proceso de polimerización. Gli: Glicina, Ser: Serina.

La sílice biogénica, a causa de su intrínseca naturaleza amorfa, puede ser considerada como un biomineral de morfología infinitamente adaptativo. Los mecanismos de organización estructural y las subsecuentes formas morfológicas envuelven restricciones espaciales, agregación ordenada de partícula y regulación química.

Restricciones espaciales [7]

Los compartimientos, tipo membranas y vesículas, actúan como una restricción espacial de manera que el volumen de sílice polimerizada y la dirección de deposición pueden ser regulados precisamente.

Agregación ordenada de partícula [7]

En la mayoría de los casos de biomineralización, el mineral toma la forma de partículas pequeñas (5 – 15 nm) las cuales son preferencialmente alineadas en la superficie orgánica; la agregación ordenada de esas unidades primarias puede en algún modo reflejar la naturaleza estereoquímica de la superficie de la matriz.

Regulación química [7]

La estructura sílicea se desarrolla a través de eventos moleculares tales como la nucleación y el crecimiento del mineral (polimerización). Estos eventos son orientados termodinámicamente por aumentos locales de la sobresaturación, los cuales conducen al transporte del silicio activo, a la degradación de complejos de Si, cambios de pH y expulsión de agua. La presencia de superficies orgánicas favorece la nucleación, particularmente si son posibles los enlaces tipo hidrógeno, interacciones iónicas o reacciones de condensación a través de puentes OH (puentes "OI"), entre los oligómeros de sílice y la interfase de la matriz. Se ha sugerido un papel estereoquímico para la matriz orgánica durante la nucleación de sílice en las diatoméas ya que puede actuar como una plantilla que contiene proteínas ricas en cadenas laterales que poseen grupos hidroxil (serina y treonina). Tanto las fibras de proteínas en las esponjas como el material polisacárido en las paredes de células en plantas, pueden tener funciones similares.

El crecimiento de la fase de sílice en el sistema es un proceso que maximiza enlaces Si – O – Si a expensas de los grupos Si – OH. El crecimiento de las fases de sílice está determinado por propiedades interfaciales, por lo tanto altos niveles

de actividad iónica y un pH bajo, en presencia de flocculantes, permiten la conformación de estructuras tipo gel en la zona de nucleación. En conclusión, el modo de agregación y el crecimiento del núcleo de sílice, formado desde soluciones sobresaturadas de ácido silícico, pueden ser modificados por la presencia de constituyentes tanto orgánicos como inorgánicos en los ambientes de mineralización. Por lo tanto, la sílice biogenética ofrece diversidad tanto en estructura, densidad, composición y propiedades mecánicas.

1.1.4.1 La sílice en las plantas: ubicación y beneficios [8]

El silicio forma parte del grupo de elementos esenciales para los organismos vivos pero no es tan abundante como el calcio. Aunque la funcionalidad del silicio en los animales no está claramente establecida, no hay duda de que es esencial debido a los estudios nutricionales logrados en la década de los setenta, los que mostraron que ratas y pollos mantenidos con dietas deficientes en silicio, presentaban deficiencias en el crecimiento y cambios en su estructura ósea y cartilaginosa [5]. En el caso de las plantas se encontró que la sílice formaba parte de numerosos vegetales, posiblemente con el fin de cumplir funciones estructurales o para aumentar la resistencia de las mismas. Lo anterior sugiere una importante participación del silicio en la formación y constitución de la estructura dura en los organismos superiores [5]. Además se conoce que, en la mayoría de las plantas, la sílice es tomada del medio como un componente inerte y que luego se concentra en ciertas zonas específicas de ellas, incluso puede participar en el metabolismo y conformación de compuestos orgánicos.

➤ La sílice como refuerzo

La sílice es distribuida a través de la estructura de las plantas, especialmente en los tallos, para reforzarlas y endurecerlas; ejemplos de ello son los tallos de pastos y granos, el bambú, el cascarón de las nueces, las espinas duras de algunas plantas como la ortiga y ciertas especies de madera. Algunas plantas que presentan una buena cantidad de sílice en su estructura son [8]:

Equisetum: La sílice es depositada en la membrana epidermal, siempre y cuando la pared de la célula esté elongada completamente; algo similar sucede en las plantas de avena y arroz. Además, la sílice se puede ubicar en la superficie como sílice opalina.

Bambú: Su dureza e inflexibilidad se debe parcialmente al gran contenido de sílice que presenta su estructura.

Hierba: La mayoría de pastos, junquillos y paja deben su gran resistencia a las condiciones ambientales a la fuerte impregnación de SiO_2 en su epidermis.

Plantas Espinosas: Las espinas secretadas por ciertas plantas poseen un gran contenido de sílice, casi puro, especialmente en la punta para brindarle rigidez y proteger la planta.

➤ **Efectos de la sílice**

La presencia de SiO_2 en algunas plantas, aumenta su resistencia a enfermedades relacionadas con hongos como el moho; entre ellas se puede considerar cereales como el trigo y la cebada. La deficiencia de SiO_2 genera disminución en el crecimiento del arroz, avena, maíz, cebada, tabaco, semillas de arbustos y tomates, requiriendo de grandes cantidades de agua para su crecimiento.

La presencia de sílice en las plantas favorece la movilización de nutrientes del suelo debido a que la presencia de silicatos solubles en el medio aumenta la disponibilidad del fósforo, cuando es insuficiente, y su posterior traslado hacia la planta; además favorece la acumulación y utilización de calcio, potasio y magnesio y también ayuda a regular la biodisponibilidad de aluminio ya que este es sumamente tóxico para los seres vivos [5].

En plantas, como la remolacha, la sílice aparentemente mantiene un equilibrio fisiológico en las soluciones nutritivas del suelo. En plantas de arroz y cebada, cuando éstas son jóvenes, la sílice es importante para su nutrición [8].

1.2. BIOMIMÉTICA

Biomimética es un término que considera aquellos temas de las disciplinas que se dedican a imitar o emular lo biológico [9] y puede abarcar temas tan diversos como la computación biológica, o la síntesis biomimética [10, 11,12]. En la computación biológica se trata de utilizar el comportamiento de las redes neuronales del cerebro para construir computadores más ágiles y eficientes, con funciones adicionales a los tradicionales. Por otro lado en la ciencia de los materiales, se realizan estudios para sintetizar y conformar materiales inspirados en el prototipo biológico de la biomineralización, por lo tanto se hace uso de la síntesis biomimética. En general, la síntesis biomimética adapta las ideas y conceptos derivados de la biomineralización con el fin de sintetizar materiales inorgánicos con propiedades controladas [13]. La mayoría de las macromoléculas conocidas, que promueven la nucleación en una superficie dada, contienen grupos funcionales que permiten el enlace a la superficie del substrato de precursores iónicos solubles y de este modo estimulan la nucleación, por lo que las macromoléculas pueden ser consideradas como un tipo de superficie funcional [13]. Lo que busca la síntesis biomimética es conformar superficies sintéticas funcionales para procesar materiales de manera similar a como lo hace la naturaleza o utilizar las bondades de sintetizar materiales bajo condiciones controladas y eficientes. Las superficies funcionales más utilizadas con este propósito son [13]:

- (i) Los plásticos modificados químicamente. El poliestireno, polietileno y policarbonato que son los plásticos comerciales más utilizados. Poseen superficies cubiertas de hidrocarburos y anillos aromáticos, las cuales pueden ser modificadas químicamente para generar superficies iónicas; por ejemplo se pueden introducir grupos sulfatos en la superficie de polímeros aromáticos (poliestireno, policarbonato) a través de su exposición a soluciones o vapores de ácido sulfúrico, a temperatura ambiente. Para otros tipos de polímeros, el grupo funcional se escoge según la química del polímero y los requerimientos exigidos a la película cerámica que se conforme sobre él.

- (ii) Las monocapas auto – ensambladas (SA del término en inglés Self – Assembled). Se usan monocapas auto – ensambladas (SAMs) funcionales que están constituidas por agrupaciones de moléculas formadas espontáneamente por la inmersión de un sustrato apropiado, de óxido o metal, dentro de una solución que contiene un surfactante activo en un solvente orgánico. Los grupos funcionales mas conocidos de las monocapas que se adhieren a la superficie de los sustratos son: – COOH, –SO₃H, –PO₄H₂, –NH₂, –CH₃, los cuales se encuentran alejados del sitio de enlace a la superficie por una cadena de hidrocarburos.

- (iii) Los polímeros funcionales. La deposición de películas poliméricas delgadas, como el poliestireno sulfanato o carboxilado, sobre la superficie del sustrato se puede realizar a través de las técnicas de inmersión, dip – coating, y centrifugado, spin – coating, en una suspensión. También se pueden conformar superficies por medio de métodos electroquímicos donde se depositan polímeros funcionales libres de poros. Dependiendo del grupo funcional usado, las películas poliméricas pueden funcionar como membranas permselectivas, permitiendo la penetración de aniones o cationes específicos desde la solución a la película cerámica.

- (iv) Las películas Langmuir – Blodgett (LB) [13]. Se utilizan surfactantes para conformar una superficie funcional, por ejemplo fosfanato o carboxilato, donde se favorezca una interacción estereoespecífica, o incluso epitaxial, entre el arreglo del grupo funcional y el cristal que se nuclearía sobre la película.

Aunque las posibilidades de conformación de superficies funcionales es amplio, los estudios no han podido determinar con exactitud qué grupos funcionales nuclean el cristal con una fase y orientación determinado. El conformado de superficies funcionales ha permitido la obtención de películas delgadas utilizando soluciones acuosas, las cuales inducen el crecimiento de cristales sobre la superficie o interfase funcional molecular [11, 12, 13].

La síntesis biomimética ha permitido obtener, principalmente, materiales que contienen calcio y fósforo, como el caso del carbonato de calcio (CaCO_3) [14, 15] y la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [16]; también se han realizado investigaciones con otros sistemas, como es el caso del óxido de hierro (en particular la Goethita (FeOOH) [13]), sílice (haciendo uso del método Sol - Gel para precipitar la sílice sobre la superficie de algún polímero en particular [17, 18]), cadmio, cobalto, magnesio, níquel, y zinc [19].

Se han logrado grandes avances en el procesamiento biomimético, las ventajas que se pueden destacar de este método son: bajo costo, obtención de películas densas sin necesidad de tratamiento térmico, compatibilidad con un amplio rango de sustratos, control microestructural y orientación cristalina [13]. A pesar de los avances también han surgido algunos inconvenientes, tales como: el control de las condiciones de la solución y el sustrato para la formación óptima de la película, el control de la sobresaturación en sistemas muy sensibles al pH, las velocidades de deposición que son muy lentas, y la formación de fases amorfas [13].

1.3. PELÍCULAS DE LANGMUIR BLODGETT (LB)

Es una técnica conocida desde principios de siglo XX, 1917, y fue desarrollada por Irving Langmuir y Katharine Blodgett. Permite la preparación de películas homogéneas, ordenadas y de espesor molecular controlado), por lo que posibilita el control de la estructura a escala nanométrica (nanoestructuras). En general, ésta es una técnica que es usada para conformar una película molecular en la interfase aire – agua utilizando un surfactante.

1.3.1 Monocapas: fases bidimensionales

Dado que la monocapa LB se va a constituir en la superficie funcional que va a favorecer la nucleación de los cristales de los sistemas de sílice y hierro, es necesario conocer su comportamiento y conformación sobre la superficie de un líquido de manera que se pueda distinguir los parámetros importantes que intervienen en las características finales, como la orientación, de la película molecular conformada. Dichas características se buscaron durante el desarrollo de esté proyecto con el fin de obtener una superficie funcional adecuada.

1.3.1.1 Interfase gas – líquido

En la interfase gas-líquido, donde se conforma la película molecular, ciertas moléculas orgánicas se orientan por si mismas para minimizar su energía libre. La película resultante en la superficie es una molécula en “espesor” y es comúnmente llamada capa monomolecular o monocapa.

En la figura 5 se muestra la interfase entre un líquido sin monocapa y el aire; la fuerza que actúa sobre las moléculas del líquido en la superficie se denomina tensión superficial, γ .

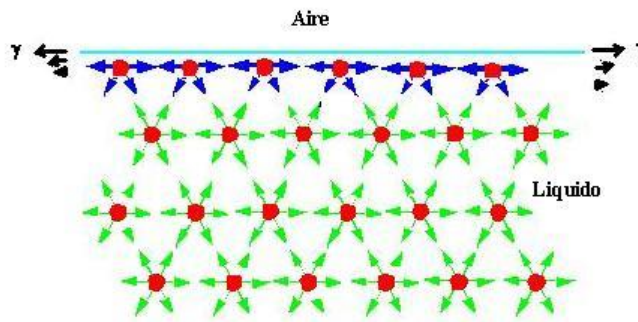


Figura 5. Fuerza experimentada por las moléculas dentro de un líquido y en la interfase entre el aire y un líquido [20].

En equilibrio termodinámico, la tensión de superficie de una interfaz planar, esta relacionada con las derivadas parciales de las funciones de energía libre con respecto a el área A de la superficie.

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (11)$$

donde F : Función de Helmholtz

G : Función de Gibbs

La tensión superficial es análoga a la presión de vapor; permanece constante para las dos fases en equilibrio si la temperatura es constante y varia de manera inversa si la temperatura cambia.

La presencia de la película monomolecular sobre una superficie líquida afectará la tensión superficial. En los experimentos relacionados con la conformación de monocapas, es normal referirse a las medidas de presión superficial, donde la presión superficial Π se define como:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad 12$$

donde γ_0 : Tensión Superficial del líquido puro

γ : Tensión Superficial de la superficie cubierta con la película

Las películas monomoleculares han sido estudiadas sobre una gran variedad de superficies de subfases líquidas, entre las que se destacan el agua, el mercurio, y los hidrocarburos; siendo el agua la más utilizada.

1.3.1.2 Materiales de la monocapa

Los compuestos pueden ser divididos en aquellos que son solubles en agua, hidrofílicos, y aquellos que no lo son, hidrofóbicos. Por otro lado las propiedades del agua como solvente están relacionadas con las características dieléctricas que ella presenta así como la atracción que se presenta entre sus dipolos eléctricos y las cargas asociadas con el soluto.

Las moléculas de la mayoría de los compuestos que se utilizan para formar monocapas están constituidas por dos partes: una hidrofílica y otra hidrofóbica. Estas moléculas se denominan anfifílicas y se localizan en la interfase, es por esto que se llaman surfactantes, superficie activa [21]; los tipos más importantes de surfactantes son los jabones y los fosfolípidos [20].

La figura 6 muestra la estructura de un compuesto clásico que permite la conformación de monocapas, el ácido n – octadecanoico comúnmente conocido como ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$). La molécula de este ácido graso está constituida por 16 grupos CH_2 , formando una cadena larga de hidrocarburo con un grupo metil en un extremo, y un grupo $COOH$ de ácido carboxílico polar en el otro extremo. El grupo carboxílico puede disociarse en el agua y cargarse negativamente, mientras la cadena de hidrocarburos previene la solubilidad [20].

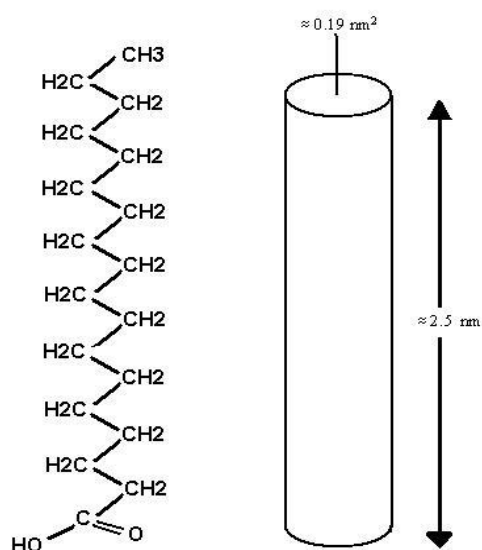


Figura 6. Fórmula química para el ácido esteárico (izquierda). Aproximación geométrica y dimensiones de la molécula (derecha).

1.3.1.3 Estabilidad de las monocapas

La mayoría de los surfactantes que permiten la conformación de monocapas se aplican a la superficie de la subfase después de disolverlos en un solvente adecuado, por ejemplo cloroformo. Cuando el solvente se evapora, las moléculas orgánicas pueden ser comprimidas para formar un sólido “bidimensional” flotante; los extremos hidrofílicos e hidrofóbicos de las moléculas aseguran que, durante este proceso, las moléculas individuales se alinien de la misma manera.

Cuando el surfactante es aplicado primero a la superficie del agua, éste se extiende hasta que la presión superficial se incrementa y alcance el valor de equilibrio. Esta presión de esparcimiento en equilibrio es definida como aquella presión que se genera de manera espontánea cuando el volumen del sólido es colocado en contacto con la superficie del agua; la formación de pequeñas gotas, o lentes, sobre la superficie es frecuentemente observado cuando un exceso del surfactante es esparcido.

1.3.1.4 Fases de las monocapas

Cuando la monocapa es comprimida en el agua, sufre una serie de “transformaciones de fase” las cuales son análogas a las fases tridimensionales tipo gas, líquido y sólido. Los cambios de fase pueden ser identificados monitoreando la presión superficial como función del área ocupada por la película. En la figura 7 se muestra una gráfica ideal donde se indican las regiones y características más importantes de los monitoreos, observados en los compuestos de cadena larga. Este diagrama no representa lo observado para cualquier sustancia, pero son los rasgos más observados para compuestos de cadena larga [20].

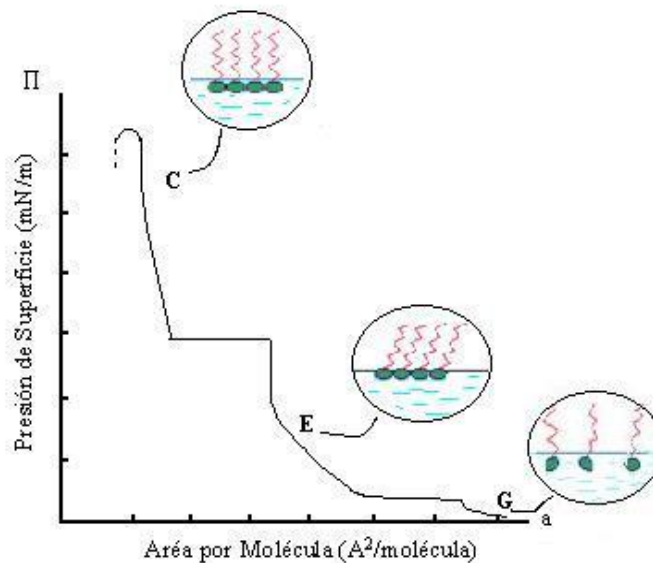


Figura 7. Isoterma presión superficial vs área por molécula para compuestos orgánicos de cadena larga. Donde : G indica la fase gaseosa, E la fase expandida, y C la fase condensada.

En tales gráficas es usual dividir el área de la película A por el número total de moléculas sobre la superficie de agua para obtener el área, a, por molécula:

$$a = \frac{AM}{cN_A V} = \frac{A}{cN_A V} \quad (13)$$

donde,

M : Peso molecular del material de la monocapa

C : Concentración de la solución esparcida en masa por unidad de volumen

c : Concentración molar específica de la solución

V : Volumen

N_A : Número de Avogadro

En la fase “gaseosa”, región G en la figura 7, las moléculas se encuentran bastante separadas sobre la superficie del agua, ejerciendo poca fuerza una sobre la otra y por lo tanto la presión superficial es baja. Este comportamiento puede ser modelado usando una variación bidimensional de la teoría cinética convencional, lo que conduce a la siguiente ecuación: $\Pi_a = kT$, donde T es la temperatura absoluta y k la constante de Boltzmann. La presión superficial en la fase gaseosa puede estar cerca de 1 mN/m (miliNewton/metro) en un área por molécula de 4 nm².

Al comprimir la monocapa gaseosa, una fase “expandida”, como un líquido, normalmente aparecerá [20]. Como el área de la superficie de la monocapa es reducida, la cadena de hidrocarburos empezará a interactuar y un estado “líquido” comenzará a formarse. Usualmente esto está acompañado por una región de presión constante en la isoterma, donde la película flotante consta de dos fases. En la fase “líquida”, generalmente llamada la fase de la monocapa extendida (E), las cadenas de hidrocarburos de las moléculas en la película se encontrara distribuidas al azar, con sus grupos polares en contacto con la subfase. En la figura 8 se muestra la isoterma correspondiente al ácido n – pentadecanoico (C₁₄H₂₉COOH), medido a 25 °C y sobre una subfase de 10⁻²M HCl [22].

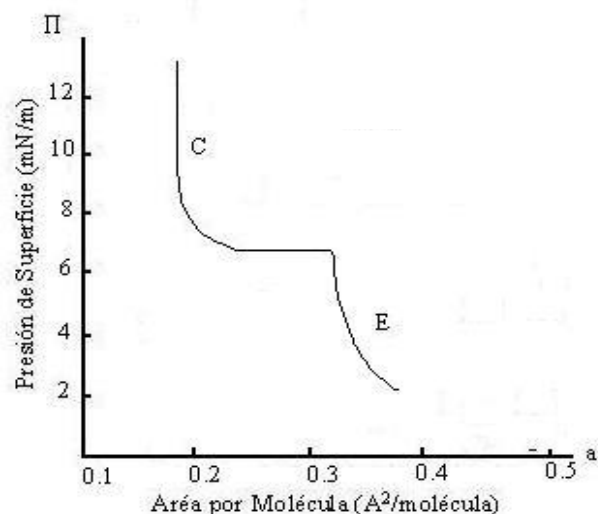


Figura 8. Isoterma de presión de superficial vs área por molécula del ácido n – pentadecanoico, a 25 °C sobre una subfase de 10^{-2} M HCl .

Como el área molecular es progresivamente reducida, al seguir comprimiendo la película, una fase condensada puede aparecer. En esta estado condensado, las moléculas están mejor empaquetadas y con la cadena de hidrocarburos señalando hacia fuera de la superficial del agua; el área por molécula en tal estado será similar al área de la sección transversal de la cadena de hidrocarburo ($\approx 0.19 \text{ nm}^2/\text{molécula}$). La meseta en la curva de la presión superficial, cercana a 7 mN/m, indica la aparición de una fase de monocapa condensada (C); la región de presión constante es característica de una transición de primer orden [20]. Hay un debate en este punto pues algunas isotermas de compuestos orgánicos de cadena larga no exhiben la sección horizontal de la transición “expandida” a “condensada”, probablemente por el efecto de impurezas. El cambio de fase de “expandido” a “condensado” observado en compuestos de cadena larga simples son afectados marcadamente por la longitud de la cadena del hidrocarburo y la temperatura [21]. Un ejemplo claro de este efecto se ilustra en la isoterma del ácido n – docosanoico (ácido behénico – $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$), 15 °C y una subfase de 0.01 N HCl [23]. En ella aparecen dos fases de baja presión y dos de alta presión que pueden ser identificadas; las fases condensadas incluyen L_2 , L_2' (Líquido condensado), LS (Líquido supersaturado), S (Sólido) y CS (sólido con empaquetamiento compacto). El uso del termino “líquido” solo es un asunto

histórico, pues todas las fases condensadas tienen estructura bien definida y exhiben distintos picos en DRX.

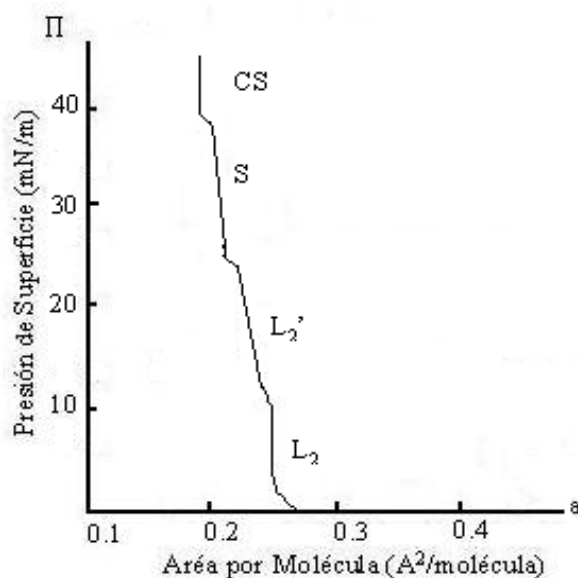


Figura 9. Isotherma de presión superficial vs área por molécula del ácido behénico, a 15 °C sobre una subfase de 10^{-2} N de HCl [23].

Las monocapas pueden ser comprimidas a presiones considerablemente más altas que la presión de equilibrio. La presión superficial continúa incrementándose, y el área reduciéndose, hasta un punto donde no es posible incrementar más la presión porque las monocapas colapsan; en este punto las fuerzas actuantes sobre la monocapa son muy altas, surgiendo una inestabilidad mecánica y un decrecimiento agudo de la presión superficial [20]. Este colapso depende de muchos factores tales como la temperatura, el pH de la subfase, la velocidad a la cual se mueve la barrera [20] y la historia de la película. Cuando el colapso ocurre, las moléculas son forzadas a salir de la monocapa como se ilustra en la figura 10.

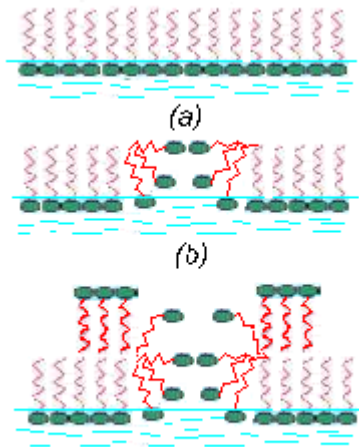


Figura 10. Fases del colapso de la monocapa a medida que se aumenta la compresión entre ellas [20].

1.3.1.5 Compresibilidad y viscosidad de la monocapa

La compresibilidad (C) es una característica importante de la monocapa, y se define como:

$$C = -\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial \Pi} \right)_{T, P, n_i} \quad (14)$$

donde n es el número de moles del material. De este modo la compresibilidad puede ser evaluada directamente de la gráfica de presión superficial versus área de la isoterma.

1.3.2 Formación del recubrimiento a partir de la película de Langmuir – Blodgett (LB)

La conformación de la película LB es muy importante ya que el manejo adecuado de los diferentes parámetros que controlan su formación permitiría obtener los sustratos orgánicos adecuados donde se nuclearan los cristales del sistema de interés. Pero otra etapa importante es la deposición de esta “matriz orgánica” (película LB) sobre un sustrato sólido para conformar el recubrimiento funcional.

1.3.2.1 Deposición de la monocapa LB sobre un sustrato sólido

La técnica fue introducida inicialmente por Irving Langmuir, y aplicada extensivamente por Katharine Blodgett, e involucra el desplazamiento vertical de un sustrato sólido a través de la interfase monocapa LB – aire [24].

La presión superficial y la temperatura de la monocapa deben controlarse inicialmente para garantizar que la película orgánica se encuentre en una fase condensada y estable. Para ácidos grasos, la deposición de la película generalmente se puede hacer desde alguna de las siguientes fases: L, LS o S (con rangos de presión superficial de 20-40 mNm⁻¹ y temperatura entre 15 y 20°C. Sin embargo, es posible partir desde cualquier otro estado de la monocapa. La organización molecular de la monocapa LB dependerá de las condiciones iniciales mencionadas.

En las figuras 11 y 12 se muestran las formas más comunes de deposición de la película LB. Si la superficie del sustrato es hidrofílica, al bajar el sustrato dentro del agua, se humedecerá parcialmente la superficie y se formará un menisco hacia arriba (cóncavo), de modo que no permite la deposición de una monocapa. Cuando el sustrato es retirado, adsorbe una monocapa de moléculas en la cual los grupos hidrofílicos están colocados de cara a la superficie del cristal. Una nueva inserción de la superficie cubierta formará un menisco hacia abajo (convexo) donde la atracción de Van der Waals entre las cadenas hidrofóbicas formarán la segunda monocapa. El retiro del sustrato permitirá que los dipolos de la segunda capa formen una tercera capa. La película formada al repetir este proceso es la denominada tipo Y [25]. Otros tipos de estructura pueden ser construidos dependiendo de la naturaleza de la superficie del sustrato y del tipo de moléculas que se encuentran en la monocapa. Cuando el sustrato sólido es hidrofílico (vidrio), las moléculas de la monocapa LB sólo se alinean paralelamente, cada una con su parte hidrofílica hacia la superficie del vidrio, cuando éste asciende, esta configuración se llama tipo Z [26]. Por el contrario, cuando el sustrato es hidrofóbico (vidrio silanizado), las moléculas se depositan

sobre el cuando sus partes hidrofóbicas están dirigidas hacia la superficie de vidrio, es decir cuando desciende; a ésta configuración se le denomina tipo X [26].

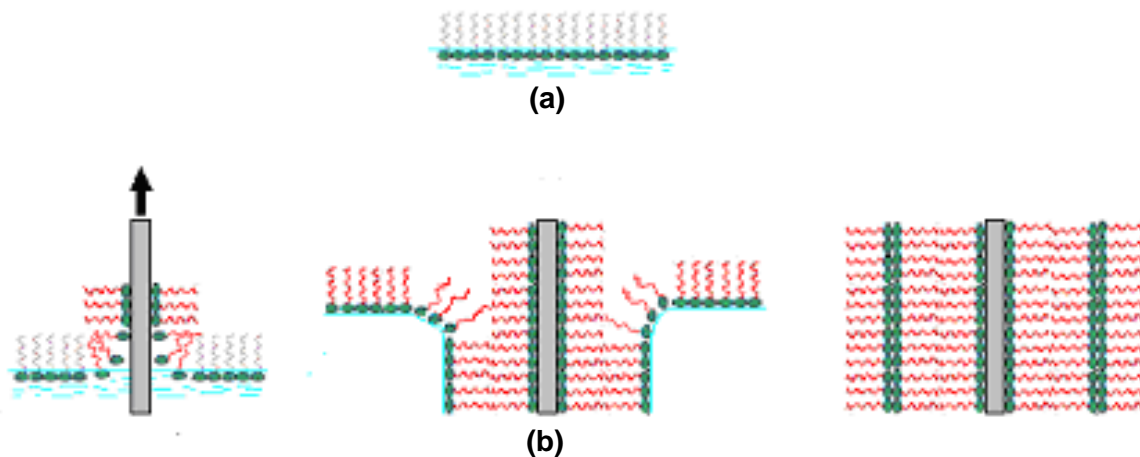


Figura 11. Deposición de la película de Langmuir Blodgett tipo Y sobre un sustrato. (a) Monocapa en el agua. (b) Monocapa depositada sobre el sustrato.

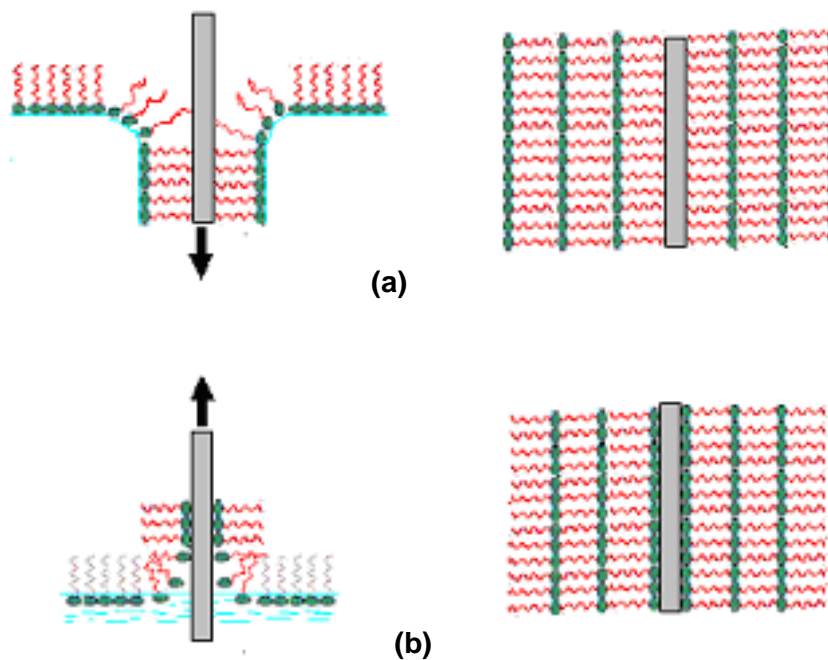


Figura 12. Deposición (a) tipo X y (b) deposición tipo Z.

1.3.2.2 Velocidad de la deposición

La velocidad de desplazamiento del sustrato sólido, durante la deposición o transferencia de la monocapa LB, es un parámetro muy importante. Cuando el sustrato se coloca dentro de la subfase, éste puede ser movido rápidamente sin afectar la transferencia de la monocapa. Sin embargo, cuando se retira es importante no elevar el sustrato más rápido que la razón a la cual el agua drena desde el sólido; la razón a la cual la película es conformada está limitada por la razón a la cual el sustrato asciende drenando el agua. Es normal iniciar la transferencia de la monocapa LB al sustrato sólido de manera muy lenta. Las velocidades rápidas se pueden utilizar una vez la capa inicial haya sido transferida. Para mejorar la deposición de la película LB es adecuado interrumpir temporalmente el proceso de inmersión, después de transferir la monocapa, hasta que esté completamente seca y se pueda continuar el ciclo de deposición.

1.3.2.3 Equipamiento para la deposición de las películas LB [20]

Cubeta y Sistema de Compresión

El primer requerimiento es un depósito para la subfase, la solución del sistema de interés, llamado cubeta de Langmuir o Langmuir –Blodgett. El material con el que se deben construir todas las partes de la cubeta, que están en contacto directo con la subfase, debe ser inerte y capaz de resistir los solventes orgánicos usados para extender la monocapa y luego empleados para la limpieza. Una elección común es el PTFE (politetrafluoretileno), o teflón, aunque también se usan polímeros que tengan características similares. La figura 13 muestra una cubeta donde se indican las partes más importantes de la misma.

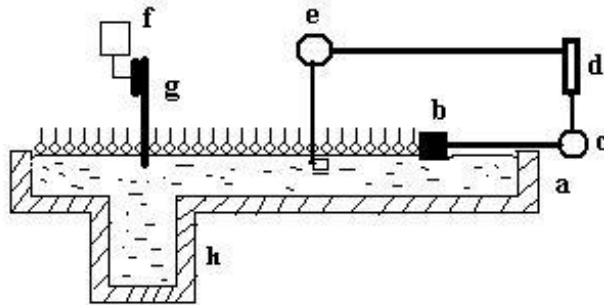


Figura 13. Diagrama esquemático de una cubeta de Langmuir – Blodgett estándar donde: a es el depósito donde se coloca la solución, b la barrera a través de la cual se ejerce presión controlada sobre la monocapa, c es un motor que desplaza la barrera, d es un dispositivo de control que sensa la presión y la controla, e es una balanza que mide la presión superficial, f es un motor que eleva y baja el sustrato, g es el sustrato, h el pozo donde se realiza la inmersión.

Hay dos maneras para comprimir la monocapa. La primera compresión se realiza utilizando una sola barrera la cual permite el movimiento, hacia dentro y hacia fuera, de la monocapa sobre la superficie de la subfase. El otro sistema de compresión hace uso de dos barreras las cuales se mueven en sentidos contrarios simultáneamente para comprimir, hacia dentro, o descomprimir la monocapa, hacia fuera. Para este último caso el pozo donde se realiza la inmersión del sustrato, para la deposición de la monocapa, se encuentra en el centro de la cubeta y no en a un lado como en el caso de una sola barrera. Este último método se conoce como compresión simétrica, y es el más usado por las ventajas que ofrece [27].

Actualmente existen cubetas completamente automatizadas, donde también se realiza el control de la temperatura. Hay cubetas que poseen dos baños con el objeto de preparar películas multicapa, de capa alternante ABABABA..., donde un baño tendrá una monocapa tipo A y el otro una monocapa tipo B.

Medidas de presión superficial

Como ya se ha mencionado en varias ocasiones, la presión superficial es un parámetro muy importante para controlar las propiedades de la película LB. Los

métodos más comunes para monitorear la presión superficial son la balanza Langmuir y la lámina de Wilhelmy; ambas tienen sensibilidades similares pero el uso de la lámina de Wilhelmy es la más común. Este método consiste en determinar la fuerza ejercida por la tensión superficial sobre una lámina suspendida que se encuentra parcialmente sumergida en la subfase. En la figura 14 se muestra el arreglo experimental.

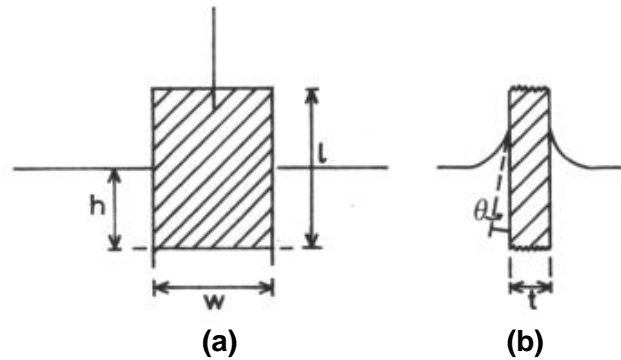


Figura 14. Disposición de la lámina a utilizar en la técnica de Wilhelmy: (a) Vista Frontal , (b) Vista Lateral.

Las fuerzas que actúan sobre la lámina son la de la gravedad y la tensión superficial hacia abajo, y el empuje, debido al desplazamiento del agua, hacia arriba. Para una lámina rectangular de dimensiones l , w y t , y de densidad ρ_w , inmersa a una profundidad “ h ” en un líquido de densidad ρ_L la fuerza neta está dada por

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (15)$$

donde γ es la tensión superficial del líquido, θ el ángulo de contacto sobre la lámina sólida y “ g ” la constante de gravedad. El procedimiento general exige que se escoja una lámina que sea completamente humedecida por el líquido ($\theta = 0$) y medir el cambio de F para una lámina estacionaria entre una superficial limpia y la misma superficial con la monocapa presente. La medida del cambio de fuerza ΔF está relacionado con el cambio de tensión $\Delta\gamma$ de la siguiente manera

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta F(t + w)}{2} \quad (16)$$

Si la lámina es delgada, así que $w \gg t$, considerando que la presión superficial Π es igual al cambio de tensión, se tiene

$$\Pi = \Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2w} \quad (17)$$

Para incrementar la sensibilidad de esta técnica se hace uso de láminas muy delgadas. La lámina es frecuentemente hecha de platino, pero incluso láminas hechas de cuarzo, mica, vidrio y papel filtro también han sido utilizadas [28].

1.3.3 Consideraciones experimentales para depositar las películas LB [21]

1.3.3.1 Condiciones ambientales

Para fabricar los recubrimientos a partir de películas LB se exige un completo control de la atmósfera, humedad y temperatura en el laboratorio, lo cual es costoso. Por lo tanto se recomienda que la cubeta LB se instale en el interior de una cabina laminar para garantizar un ambiente libre de polvo. También es adecuado colocar el baño sobre una pieza de mármol con el fin de minimizar las vibraciones. La limpieza del aire es un factor muy importante debido a que los contaminantes, como los solventes orgánicos, se pueden concentrar en la superficie del agua causando efectos de gran magnitud a pesar de las bajas concentraciones en el aire.

1.3.3.2 Naturaleza de la subfase

La subfase mas comúnmente usada es el agua, aunque el mercurio y otros compuestos, como el glicerol, también se utilizan. El agua a utilizar debe ser desionizada para remover bacterias y filtrarla a través de un filtro Millipore para remover partículas de polvo residuales inmediatamente antes de usar. En la mayor parte de los casos, el pH y el contenido iónico de la subfase son ajustados y controlados debido a que existen diferentes anfífilos que son sensibles a estos parámetros. En resumen, se recomienda tener un valor estandar de tensión

superficial del agua igual a 72 mNm^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque también se menciona un valor más alto de 73 mNm^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.3.3 Características de los sustratos sólidos

Las monocapas condensadas pueden ser transferidas a una variedad de sustratos y la naturaleza de la superficie de dichos sustratos puede ser de dos tipos: hidrofílica o hidrofóbica. En los primeros, las monocapas son transferidas en el modo de retracción, cuando sale. El vidrio y el cuarzo son sustratos hidrofílicos transparentes, que además permiten el estudio por medio de técnicas espectroscópicas que utiliza la respuesta de la luz que es transmitida a través del sustrato. Otros sustratos hidrofílicos son los óxidos del aluminio, cromo, y estaño. Actualmente se utilizan más frecuentemente las obleas de silicio siendo las más comúnmente usados. En el segundo caso, la deposición de las monocapas se da cuando el sustrato es sumergido. La superficie del sustrato de silicio puede volverse de naturaleza hidrofóbica limpiándola muy bien y luego sometiéndola a una reacción química para silinizar su superficie.

1.3.3.4 Naturaleza de los anfífilos y solventes

La pureza del anfífilo orgánico bajo estudio es de gran importancia. Cualquier contaminante en el anfífilo será incorporado en la monocapa, incluso si es soluble en la subfase. El peso molecular del polímero es un factor que afecta las propiedades de la monocapa, las cuales son necesarias para una construcción exitosa de películas multicapas estables.

El mismo criterio de purificación debe ser implementado para los solventes orgánicos a utilizar en la preparación de la solución que se deposita en la superficie de la subfase.

1.3.3.5 Limpieza de los equipos utilizados

Otro aspecto importante es el tratamiento de la cubeta entre experimentos; en otras palabras, el procedimiento de limpieza. Es necesario enfatizar que cualquier parte de la superficie de la cubeta debe estar libre de compuestos que conforman la superficie activa. Esto significa que ningún detergente orgánico, por ejemplo “axion”, es permitido y que solo las soluciones de limpieza orgánica pueden ser permitidas. Si la cubeta es construida de vidrio, es recomendado realizar un rápido, no más de un minuto, tratamiento con una mezcla de agua, ácido nítrico, y ácido florhídrico. Si la cubeta está hecha de teflón, se recomienda utilizar ácido sulfocrómico. En ambos casos, la etapa de limpieza debe incluir enjuagues con grandes volúmenes de agua pura. El mismo procedimiento de limpieza es recomendado para todos los utensilios utilizados, en el proceso de obtención de los recubrimientos.

2- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se desarrolló en dos etapas: En la primera parte se realizó un estudio de los componentes orgánicos que favorecen la mineralización de la sílice dentro de la estructura de la cascarilla de arroz. En la segunda etapa se procedió a nuclear SiO_2 y óxido de hierro sobre un sustrato orgánico, que cumpliera con los requerimientos obtenidos en la primera parte, para posteriormente conformar las películas de Langmuir Blodgett sobre un sustrato de vidrio.

2.1 BIOMINERALIZACIÓN EN LA CASCARILLA DE ARROZ

2.1.1 Eliminación de impurezas de la cascarilla de arroz

La eliminación de impurezas, minerales diferentes al SiO_2 , presentes en la estructura de la cascarilla de arroz fue realizada tratando químicamente una muestra de cascarilla de arroz con ácido clorhídrico, HCl (marca Aldrich). Inicialmente se preparó una solución acuosa de HCl, con una concentración 0.1 M, a la cual se le agregó la muestra de cascarilla de arroz; se realizó un reflujo a la mezcla. Los tiempos de tratamiento químico con HCl fueron de 2, 4, 6 y 12 horas. La muestra obtenida se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

Las muestras secas se sometieron a un tratamiento térmico, a una temperatura de 800 °C durante 6 horas, con el fin de eliminar la parte orgánica presente en las muestras y obtener el SiO_2 . El tratamiento térmico fue realizado en un horno sin control efectivo de la velocidad de calentamiento.

El objetivo de este tratamiento químico fue el de determinar el tiempo de tratamiento óptimo al que se debe someter la muestra para reducir el contenido de impurezas en la ceniza de la cascarilla de arroz.

2.1.2 Desmineralización de la cascarilla de arroz

El proceso de desmineralización consiste, en eliminar el contenido inorgánico presente en muestras biológicas; en el presente caso eliminar el contenido de sílice presente en la estructura de la cascarilla de arroz. Para ello se realizó un tratamiento químico con ácido fluorhídrico, HF (marca Baker Analyzed), a una muestra de cascarilla de arroz normal. Dicho tratamiento químico consistió en calentar una solución acuosa que contenía HF y la muestra de cascarilla de arroz. El tratamiento se realizó a través de un reflujo con el fin de evitar la emisión de los vapores tóxicos del ácido. Las concentraciones de la solución acuosa de HF, con las cuales se trabajó, fueron de 5M, 10M y 15M y, con tiempos de tratamiento de 30, 60, y 90 minutos; para las concentraciones 5M y 15M, mientras que la solución con una concentración 10M fue tratada durante 30 y 90 minutos. Luego la muestra se extrajo para lavarla con agua deionizada con el fin de eliminar residuos del ácido, y posteriormente se secó en una estufa.

El tratamiento químico con HF se realizó para determinar la concentración necesaria de HF y la duración ideal de tratamiento para eliminar gran parte del componente inorgánico presente en la estructura de la cascarilla sin que esta fuera afectada; posteriormente se realizó un estudio cualitativo acerca de qué componentes orgánicos influyen en la biomineralización del SiO₂ en la cascarilla de arroz.

2.1.3 Caracterización

Las muestras de cascarilla de arroz normal, y las muestras de cascarilla obtenidas después de ser tratadas química y térmicamente, fueron caracterizadas con espectroscopia infrarroja, para determinar los grupos funcionales presentes en la

muestra, microscopía óptica y electrónica, para observar la microestructura tanto interna como externa, difracción de rayos X, para determinar la estructura y morfología del polvo de sílice obtenido después del tratamiento con HCl, y análisis térmico, para determinar a que valores de temperatura ocurren los cambios más importantes dentro de la estructura de la cascarilla tratada y sin tratar químicamente .

2.1.3.1 Espectroscopía infrarroja [29]

La espectroscopia infrarroja, FTIR, es una técnica muy utilizada para estudiar los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en una muestra. Esta técnica utiliza luz infrarroja, longitud de onda entre 1 y 100 μm , para irradiar la muestra poniendo en evidencia los modos vibracionales relacionados con las deformaciones angulares, los estiramientos de enlaces y las rotaciones, de parejas o grupos de átomos que son excitados con la adsorción de la radiación de una frecuencia apropiada. La frecuencia de la radiación incidente se varía con el fin de obtener un espectro. El espectro infrarrojo consiste en una gráfica de la intensidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra como una función de la frecuencia o número de onda de la radiación incidente. La aplicación más relevante de esta técnica es la identificación de grupos funcionales presentes en la muestra en estudio (análisis cualitativo), especialmente moléculas orgánicas. También se puede utilizar para determinar la cantidad de compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo).

La técnica FTIR fue utilizada para estudiar muestras de cascarilla de arroz sin ningún tratamiento, muestras obtenidas después de ser tratadas químicamente con ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF), el dióxido de silicio obtenido de la cascarilla tratada térmicamente y muestras obtenidas después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se analizaron dos aspectos fundamentales. El primero determinar el efecto de los ataques químicos con HCl y HF realizados a la cascarilla de arroz, y definir el mejor tratamiento en ambos

casos. El segundo considerado fue el de determinar los principales grupos funcionales presentes en las muestras atacadas con los ácidos.

Todas las muestras fueron inicialmente maceradas en un mortero de ágata hasta lograr un polvo muy fino, el cual se mezcló y maceró de nuevo con KBr con el fin de construir una pastilla. Esta pastilla fue ubicada en el Espectrómetro Infrarrojo ATI Mattson versión gemini FTIR de la Unidad de Organometálica de la Universidad del Cauca, para obtener los espectros respectivos de cada muestra.

2.1.3.2 Microscopía óptica [29]

La microscopía óptica es una técnica muy utilizada en el estudio de detalles microestructurales de muestras sinterizadas o partículas de unos pocos micrometros (10^{-3} mm). Esta técnica puede hacer uso ya sea de luz blanca o luz monocromática, la cual es transmitida o reflejada a través de la muestra y luego observada por medio de lentes que magnifican el tamaño de la misma. El campo de aplicación de esta técnica está principalmente en el estudio de muestras biológicas, aunque también se utiliza para observar muestras minerales.

Las muestras minerales se observan más frecuentemente a través de microscopios de polarización los cuales hacen uso de luz polarizada para iluminar la muestra. En la figura 15 se ilustran las componentes básicas de un microscopio de polarización. El microscopio de polarización se aplica principalmente en el estudio de las propiedades ópticas del mineral. Para analizar dichas propiedades es necesario que la muestra esté inmersa en un líquido cuyo índice de refracción sea cercano al suyo. Cuando las muestras se examinan al aire, la luz se dispersa en lugar de transmitirse lo cual dificulta o hace imposible el estudio de las propiedades ópticas de las muestras.

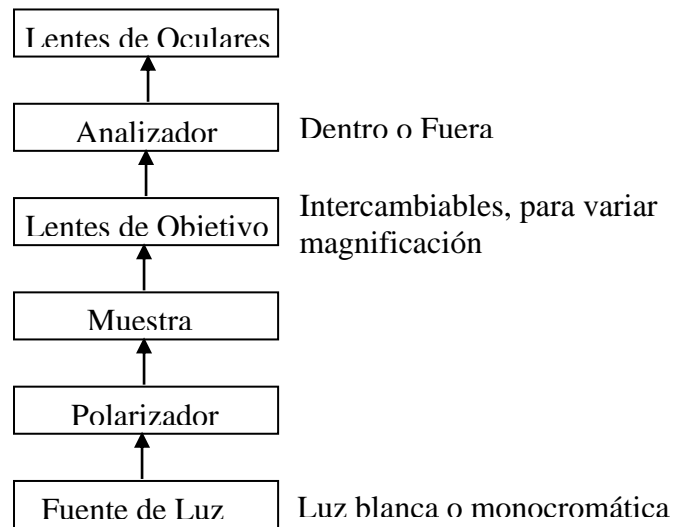


Figura 15. Componentes básicos de un microscopio de polarización [29].

La microscopía óptica se aplicó a las muestras de cascarilla de arroz que fueron obtenidas después de ser tratadas químicamente con HCl y HF. Esta técnica permite observar lo que pasa con la microestructura interna de la cascarilla de arroz cuando se aumenta el tiempo de tratamiento con HCl o la concentración de la solución en el caso de HF.

La microestructura de la cascarilla de arroz tratada químicamente, y sin ningún tipo de tratamiento, fue observada en la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca. En la misma unidad se realizó la inclusión de las muestras en resina para posteriormente efectuar los cortes transversales de las muestras y obsérvalos en el microscopio óptico.

Las primeras inclusiones realizadas fueron de las muestras tratadas con HCl y de la cascarilla normal. Los cortes de estas muestras fueron realizadas con un ultramicrotomo ELKVultratome y luego observados en el microscopio óptico de polarización marca Nikon microphot. Cada observación realizada fue registrada por medio de una cámara fotográfica que se encuentra ajustada al microscopio. En el presente trabajo no se realizó ningún estudio de las propiedades ópticas de las muestras.

Los cortes de las inclusiones de muestras obtenidas después del tratamiento con HF fueron realizados con el ultramicrotomo Ultracut UCT y observadas posteriormente en un microscopio óptico de campo claro marca Nikon microphot. El registro de las observaciones fue adquirido a través de una cámara CCD marca JVC TKa 1380 que está conectada a un computador. La adquisición y almacenamiento de las fotos fue realizada a través del programa LEICA Modelo Q 500 IW, software desarrollado para el análisis de imágenes.

2.1.3.3 Microscopía electrónica de barrido [29]

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica muy versátil la cual permite observar partículas o detalles estructurales en el rango de $\sim 10^{-2}$ a $\sim 10^2$ μm [29]. En esta técnica un haz de electrones es enfocado por medio de lentes magnéticas sobre la superficie de la muestra en estudio. El haz electrónico esta compuesto de electrones primarios los cuales poseen una energía más alta comparada con la energía de los electrones que se encuentran enlazados al núcleo de la muestra. Una disipación de energía de los electrones primarios sobre la muestra ocasionara que los electrones de los átomos se exciten, generando electrones secundarios. Los electrones secundarios se recombinan con los iones de la superficie de la muestra liberando fonones que son la base para la formación de la imagen en MEB [21]. Esta técnica permite complementar el estudio realizado utilizando microscopía óptica y por lo tanto es muy usada para estudiar la textura, la topografía y los rasgos superficiales de las muestras. Un estudio adicional se puede realizar utilizando este tipo de microscopios; es posible realizar un análisis químico cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. Este estudio se realiza utilizando la microsonda que se encuentra adaptada a estos equipos.

Se hizo uso de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para observar muestras de cascarilla de arroz obtenidas del tratamiento químico con HCl y cascarilla de arroz normal. Esta técnica fue empleada con el propósito de observar, y estudiar, lo que le sucede a la estructura interna y externa de las muestras después de ser atacadas químicamente. También, por medio de esta

técnica, se intentó determinar la composición química tanto de la estructura externa como interna de las muestras tratadas y definir el tiempo de tratamiento más adecuado para la obtención de SiO₂. La preparación de las muestras para su posterior observación en el microscopio electrónico de barrido, y toma de datos, fue totalmente realizada en Ingeominas de Bogotá.

2.1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión [29]

La microscopía electrónica de transmisión (MET) también hace uso del bombardeo de electrones pero en este caso los electrones deben atravesar la muestra. De este modo se requiere que las muestras a estudiar tengan un espesor de menos de 300 Å [29], esto debido a que los electrones al atravesar la muestra interactúan fuertemente con la materia, por lo que para el caso de muestras gruesas los electrones son completamente absorbidos.

En la figura 16 se muestran los componentes básicos de este tipo de microscopio. Los electrones son emitidos desde un filamento de tungsteno y acelerados por un alto voltaje para luego ser enfocados por medio de lentes magnéticas. Las lentes condensadoras son usados para controlar el tamaño y la abertura angular del haz electrónico que incide sobre la muestra. Los electrones transmitidos pasan a través de una secuencia de lentes para luego formar una imagen magnificada de la muestra sobre una pantalla fluorescente. La MET es una técnica muy usada para determinar la microestructura interna de muestras biológicas, y también para determinar la morfología y el tamaño de partícula de muestras en polvo que no se pueden observar con microscopía óptica.

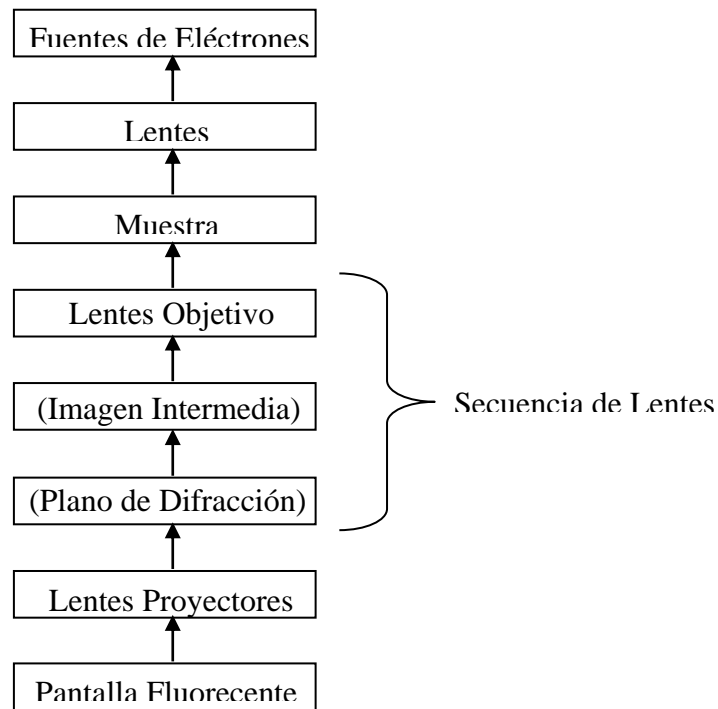


Figura 16. Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión [29].

Esta técnica fue empleada para observar las partículas de sílice obtenidas de las muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente, con HCl, y luego térmicamente. La técnica se utilizó con el fin de observar y determinar la morfología y el tamaño de partícula del polvo de sílice obtenido. La muestra a estudiar se disolvió en etanol para posteriormente recogerla con una rejilla recubierta con una membrana formvar previamente preparada. La preparación de la muestra, y las observaciones, fueron realizadas en la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX.

2.1.3.5 Difracción de rayos X [29]

La difracción de rayos X, DRX, es una herramienta analítica usada para obtener e investigar la estructura cristalina de una muestra sólida. Debido a que los cristales poseen una estructura regular y periódica, éstos son capaces de difractar una radiación que tengan una longitud de onda similar a la separación interatómica, ~

1 Å, como por ejemplo, los rayos X. Cuando los rayos X atraviesan la muestra cristalina, los átomos o iones actúan como fuentes secundarias y dispersan los rayos. Cada sólido cristalino posee su propio patrón característico de rayos X los cuales son usados como una huella digital para su identificación. Un patrón de difracción de rayos X es un conjunto de líneas o picos, cada uno de diferente intensidad y posición; ésta última puede ser la medida del espaciamiento entre planos o el ángulo de incidencia. Cuando en un espectro no se presenta este conjunto de líneas o picos definidos, la muestra bajo observación presenta una estructura amorfa. La intensidad puede variar un poco de muestra a muestra, dependiendo del método de preparación de la muestra y de las condiciones instrumentales. En general, un equipo de difracción de rayos X consta de una fuente de radiación de rayos X, un porta muestras y un detector. Las aplicaciones de la difracción de los rayos X están relacionadas con la identificación de fases cristalinas y la determinación de los parámetros de celda, la estructura cristalina, el tamaño de partícula y los defectos cristalinos.

La técnica DRX fue aplicada al óxido de silicio obtenido a partir de la ceniza de cascarilla de arroz. Por medio de este estudio se buscaba determinar qué tipo de estructura cristalina poseía y determinar si existían fases cristalinas. Para la obtención del difractograma de rayos X se utilizó un difractómetro Dif 5000 – Siemens y fue realizada en el instituto colombiano de petróleo (ICP).

2.1.3.6 Fluorescencia de rayos X [29]

La fluorescencia de rayos X, XRF, es un tipo de espectroscopia utilizada para determinar la composición química de muestras sólidas. La técnica utiliza el espectro de emisión de rayos X característico de la muestra sólida, bajo estudio, que se genera cuando ésta es bombardeada con electrones de alta energía. Cada elemento posee una emisión característica. Esto se debe a que la posición del pico en el espectro está determinada por la diferencia de energía entre los niveles electrónicos y el número atómico. Por lo tanto, el espectro de emisión de rayos X puede ser usado como una herramienta de análisis cualitativo, localizando picos

en ciertas posiciones o longitudes de onda, o como una herramienta de análisis cuantitativo midiendo la intensidad de picos y comparándolos con una grafica de calibración.

La técnica XRF fue aplicada al polvo de sílice que se obtuvo a partir de la calcinación de las muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente con HCl. El objetivo de usar esta técnica fue determinar cuantitativamente la cantidad de SiO₂ y otros óxidos presentes en dichas muestras, con el fin de definir el mejor tratamiento químico con HCl.

2.1.3.7. Análisis térmicos [29]

El análisis térmico permite determinar las variaciones de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) son las técnicas de análisis térmico más utilizadas en la caracterización de materiales.

La termogravimetría es una técnica que mide el cambio de peso de una sustancia como una función de la temperatura o el tiempo. Un esquema típico de un termograma, para una reacción de descomposición, se ilustra en la figura 17. La muestra, usualmente de unos pocos miligramos en peso, se calienta a una velocidad constante, típicamente entre 1 y 20 °C/min. El peso se mantiene constante hasta que se alcanza cierto valor de temperatura, T_i , al cual la muestra empieza a descomponer, es decir, a perder el componente volátil debido al aumento de temperatura y de este modo ha reducir el peso inicial, W_i . El peso se reduce hasta que se logra un valor constante, W_f , a un valor de temperatura, T_f , en el cual la muestra no se descompone más.

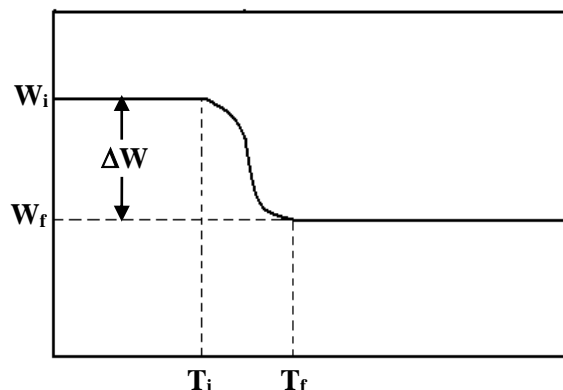


Figura 17. Termograma esquemático para una reacción de descomposición de un solo paso.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual la temperatura de una muestra se compara con la temperatura de un material inerte, de referencia, mientras se realiza un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y la de la referencia es la misma hasta que algún evento térmico ocurra en la muestra, tal como la fusión, la descomposición, o el cambio en la estructura del cristal. Los cambios pueden atrasar (cambio endotérmico) o adelantar la temperatura (cambio exotérmico) de la muestra con respecto a la temperatura de referencia, generando una diferencia de temperatura. Por medio de esta técnica se puede determinar a qué temperatura ocurren los cambios más importantes dentro de la muestra en estudio cuando es sometida a un tratamiento térmico. El análisis térmico es muy usado para estudiar reacciones en el estado sólido, descomposiciones térmicas, transiciones de fase y para determinar diagramas de fase.

La técnica de análisis térmico diferencial se utilizó para caracterizar una muestra de cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico y térmico. El fin de aplicar esta técnica a esta muestra fue el de determinar a qué valores de temperatura ocurrían los cambios más importantes de descomposición de la cascarilla. También se realizó un estudio de pérdida de peso con la temperatura a diferentes muestras, entre ellas, cascarilla de arroz sin tratar y tratadas químicamente en soluciones de HF y HCl, con el propósito de determinar en qué intervalos de temperatura ocurren los procesos más importantes que conducen a

la obtención de SiO_2 y cuál es el tratamiento químico con HF más adecuado para desmineralizar la cascarilla. Para realizar esta prueba se tomó un peso inicial de dos gramos de cada una de las muestras a estudiar, posteriormente se ubicó en un horno que permitía el control de temperatura y la velocidad de calentamiento, y se sometió la muestra a un tratamiento térmico pre-establecido. Se trabajó en un rango de temperatura entre 150°C a 750°C , y el tiempo de tratamiento utilizado fue de dos horas para garantizar el desarrollo completo del proceso fisicoquímico que ocurre a esa temperatura.

El análisis térmico se realizó en la Universidad de Antioquia y para realizar el estudio de pérdida de peso se utilizó un horno marca thermolyne 47900.

2.2 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR – BLODGETT (LB) Y SU USO COMO MATRIZ ORGÁNICA NUCLEANTE

En el proceso de conformación de las películas de Langmuir-Blodgett es necesario cumplir con algunos pasos como son:

- Medidas de Tensión Superficial
- Preparación y conformación de la monocapa LB sobre la superficie del agua con el fin de obtener parámetros ideales.
- Deposición de la monocapa sobre el sustrato de vidrio.
- Conformación de la monocapa sobre las superficies de las soluciones de interés, hierro y silicio, y su posterior deposición en el sustrato.
- Tratamiento térmico y caracterización.

A seguir se hará una descripción de cada proceso. Los resultados y su respectiva discusión se expondrán en el capítulo III.

2.2.1 Montaje para las medidas de tensión superficial

La medida de tensión superficial es un parámetro necesario porque conociendo este parámetro se puede determinar el valor de la presión superficial, la cual es una medida indispensable para la obtención de las gráficas de presión superficial versus área por molécula que se utiliza para determinar en qué momento las moléculas del ácido graso se empiezan a unir y a alinear (cambios de fase). La medida de tensión superficial se realizó utilizando el método de Wihelmy [20]. Para ello se utilizó una balanza Mettler Toledo, la cual permitió suspender objetos en su base para medir su peso. La lámina empleada para realizar las medidas de tensión superficial fue un portaobjetos.

Los valores de tensión superficial son determinados con base en relaciones obtenidas por medio de las fuerzas ejercidas sobre el portaobjetos. En la figura 18 se ilustra los diagramas de fuerza para el portaobjetos tanto en el aire como en el agua.

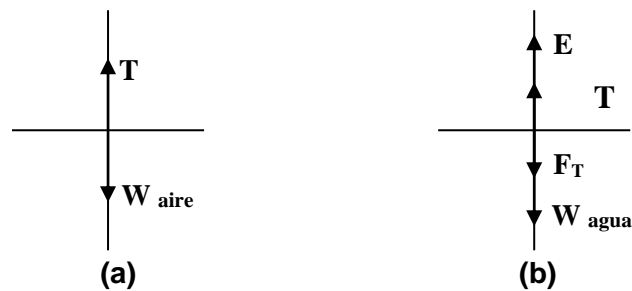


Figura 18. Diagrama esquemático de las fuerzas ejercidas sobre el portaobjetos cuando se encuentra: (a) en el aire y (b) en el agua

Las relaciones obtenidas son las siguientes:

$$T = W_{\text{aire}}, \text{ para el portaobjetos en el aire.}$$

$$E + T = W_{\text{agua}} + F_T, \text{ para el portaobjetos en el agua.}$$

En donde T es la tensión, E el empuje, F_T la fuerza de tensión y W el peso.

$$\text{Entonces, } F_T = E + \Delta W,$$

$$\text{Donde } \Delta W = W_{\text{aire}} - W_{\text{agua}}$$

$$E = g\rho_{\text{agua}}V_{\text{portaobjetos}}$$

$V_{\text{portaobjetos}} = 0.26 \cdot h_{\text{sumergida}}$, donde $V_{\text{portaobjetos}}$ es el volumen sumergido y 0.26 mm^2 el área del portaobjetos.

$F_T = \gamma P \cos\theta$, donde $P = 5.4 \text{ mm}$, perímetro del portaobjetos
 $\theta = \text{Ángulo de contacto}$

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, y suponiendo un ángulo de contacto igual a cero, se tiene que:

$$\gamma = (E + \Delta W)/P$$

Para garantizar un ángulo de contacto igual a cero se realizó una limpieza muy minuciosa con el fin de eliminar residuos de grasa. Las pruebas preliminares mostraron que tanto el método de limpieza como la altura a la cual se sumergía el portaobjetos eran factores que tenían un gran efecto sobre la medida de la tensión superficial del agua. Inicialmente se limpiaron los sustratos lavándolos con tricloroetano, alcohol isopropílico y cetona a temperatura ambiente. Posteriormente se realizaron pruebas calentando hasta 70°C un poco de tricloroetano y sumergiendo luego en éste los portaobjetos durante diez minutos; posteriormente se lavaron con agua destilada, alcohol isopropílico y cetona. Por último, se empleó una rutina de limpieza más rigurosa, limpieza grado semiconductor, la cual consistió en lo siguiente:

- Se sumergieron los vidrios en una solución 1 : 1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente por quince minutos.
- Se realizaron a los vidrios 2 o 3 enjuagues en agua desionizada y ultrasonido de 3 minutos cada uno.
- Se preparó una solución 5 : 1 : 1 de agua desionizada : peróxido de hidrógeno : hidróxido de amonio y se calentó en una parrilla a 70°C . En esta solución se sumergieron los vidrios durante 20 minutos. Al finalizar, en la misma solución se sometieron durante 3 minutos a ultrasonido.
- Se repitió el segundo paso.
- Se preparó una solución 5 : 1 : 1 de agua desionizada : peróxido de hidrógeno : ácido clorhídrico y se calentó en una parrilla a 70°C . En esta

solución se sumergieron los vidrios durante 20 minutos. Al finalizar, en la misma solución se sometieron durante 3 minutos a ultrasonido

- Se repitió el segundo paso.
- Se secaron los vidrios. Dicho proceso se llevo a cabo sosteniendo los vidrios, por medio de pinzas, frente al aire seco producido por un ventilador.

Después de limpiar los portaobjetos se procedió a marcar de una manera cuidadosa, con el empleo de pinzas y guantes, cada uno de ellos indicando la altura deseada, y luego se suspendieron de la balanza tal como se ilustra en la figura 19.



Figura 19. Montaje realizado para medir la tensión de superficie por medio de la técnica de Wilhelmy.

Las medidas se realizaron en agua destilada teniendo en cuenta factores, determinados experimentalmente, que afectaban las medidas como la altura a la cual se sumergía el portaobjetos (altura marcada previamente), la cercanía de la cara del portaobjetos a las paredes del recipiente, el ángulo de contacto del líquido de manera indirecta, es decir, considerando si la superficie del portaobjetos se encontraba húmeda o seca.

Las pruebas anteriores se realizaron con el fin de determinar los valores óptimos de estos parámetros en el sistema acuoso y que se constituyeron en los valores de referencia para las medidas realizadas en el sistema de agua y agua-hierro cuando se conformó la película orgánica del ácido graso sobre la superficie de la solución.

2.2.2 Conformación de la monocapa de Langmuir Blodgett (LB) y su deposición sobre el sustrato.

Para la conformación de monocapas LB sobre la superficie de una subfase es necesario contar con una cubeta especial conocida como cubeta de Langmuir – Blodgett. Dichas cubetas se encuentran en el mercado completamente automatizadas, pero son muy costosas para adquirirlas. Debido a la falta de recursos económicos y a la necesidad de mejorar la conformación de las monocapas sobre las diferentes soluciones fue necesario diseñar y construir una cubeta manual, teniendo en cuenta las cubetas comerciales [27] y las diseñadas por grupos de investigación [30,31], la cual se describe a continuación.

El material empleado para la construcción de la cubeta fue vidrio, EMPACK (polietileno de alto peso molecular), y teflón. Para el montaje de la cubeta se tomó como punto de partida la estructura de un acuario, en el cual se apilaron pedazos rectangulares de vidrio con el fin de conformar el pozo donde se deposita la solución sobre la cual se forma la película. Los vidrios se apilaron hasta obtener una altura tal que se conformara una luz superior de 1 cm que permitiera el desplazamiento de la barrera sobre la superficie de la subfase sin que se generaran perturbaciones por el movimiento de la misma. El EMPACK fue empleado para cubrir las paredes que quedaron por la luz de 1 cm dejada en la superficie. Esto se realizó con tres objetivos: (1) para evitar el contacto de las moléculas de ácido graso con el vidrio, (2) para disminuir la influencia del pegante utilizado en la construcción del acuario, silicona, con la solución y (3) facilitar la limpieza de estas piezas. La barrera fue construida con teflón para evitar que la monocapa LB se adhiriera a la misma y se pueda limpiar fácilmente.

Para desplazar de manera controlada la barrera se utilizó un tornillo sin fin y dos guías ubicadas a los lados de la cubeta para orientar el movimiento. Se seleccionó el tornillo sin fin por la posibilidad que ofrece de realizar de manera manual un desplazamiento a velocidad constante; éste mecanismo se tornaría más versátil si se adapta un motor. El desplazamiento que realiza el tornillo, por vuelta, está dado por la distancia entre paso y paso, por lo que la distancia total de desplazamiento del mismo está dada por la siguiente formula:

$$L = nr$$

Donde, L es la longitud total que se desplaza el tornillo.
 n el número total de pasos.
 r la distancia entre las paso y paso.

Para el presente trabajo se utilizó un tornillo cuya rosca tenían una distancia entre paso y paso de 1.2 mm, con el fin de garantizar un desplazamiento lento de la barrera sobre la subfase. En la figura 20 se ilustra la cubeta diseñada.

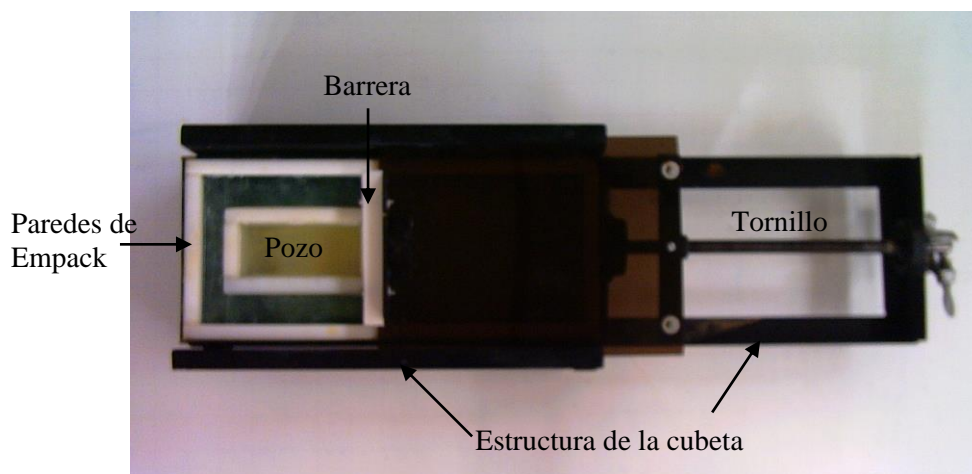


Figura 20. Cubeta diseñada para la conformación de las monocapas de Langmuir – Blodgett.

2.2.2.1 Conformación de la monocapa LB sobre la superficie del agua

Como ya fue mencionado antes de conformar la monocapa LB sobre la superficies de interés (hierro y sílice) se conformaran sobre una superficie de agua con el fin de determinar las condiciones ideales para conformar la monocapa.

La monocapa de Langmuir-Blodgett se conformó con base en una solución muy diluida ($\sim 10^{-4}$ M) de ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$. Para disolver el ácido esteárico se utilizaron tres solventes diferentes: etil metil cetona, cloroformo y hexano. Con una jeringa se extrajo una cantidad pequeña, entre 0.2 a 1.5 mL, de dicha solución y luego se esparció sobre la superficie del agua. Se esperaron varios minutos (~ 20) para permitir que el disolvente se evaporara completamente y se conformara la monocapa sobre la superficie del agua. Las primeras pruebas se realizaron en un vaso de precipitado con el fin de establecer qué disolvente diluía con mayor eficiencia el ácido esteárico.

Después de seleccionar el disolvente adecuado se procedió a conformar la monocapa haciendo uso de una cubeta, que fue diseñada de tal manera que permitía modificar el área disponible donde las moléculas de ácido graso fueron esparcidas; el ácido graso (ácido esteárico) diluido fue dispersado sobre la superficie del agua tratando que las gotas se mantuvieran separadas. La cantidad agregada fue de 1 a 1.5 mL adicionada a través de una jeringa. Después de que el disolvente seleccionado se evaporó completamente, y las moléculas de ácido graso se esparcieron sobre la superficie del agua, se procedió a comprimir las moléculas del ácido esteárico utilizando una barrera de teflon ubicada en la cubeta. También se realizaron medidas de tensión superficial teniendo en cuenta el área disponible para las moléculas y sabiendo que por cada vuelta que recorría el tornillo que desplaza la barrera (ver figura 19), éste avanzaba 1.2 mm. Estos últimos datos fueron tomados con el fin de obtener la gráfica de presión superficial versus área por molécula del ácido esteárico, sobre una subfase de agua normal, y determinar qué pasa con la película a medida que era comprimida. También se buscaba establecer un valor aproximado del área por molécula en la cual las

moléculas se encuentran organizadas y en qué zona ocurría el colapso de las mismas.

Después de conformar la película orgánica sobre el agua se procedió a realizar la transferencia de ésta a un sustrato de vidrio, el cual por cuestiones de tiempo, simplemente se limpió con un poco de acetona y no se realizó una limpieza tan exhaustiva como la mencionada anteriormente, por lo que es posible que la adherencia haya sido afectada. El método empleado para transferir la monocapa al sustrato de vidrio, fue el de inmersión o "Dip Coating", método que es muy usado en la conformación de recubrimientos obtenidos a partir del método sol – gel [32]. En este caso se procedió a realizar una inmersión vertical del sustrato sobre el recipiente que contenía agua y la monocapa, la cual se depositó sobre el sustrato cuando éste era extraído. El proceso de inmersión y extracción se realizó utilizando un "ascensor" controlado por un motor de corriente continua que permite trabajar con diferentes rangos de velocidad. Todas las inmersiones se realizaron solo una vez y a una velocidad constante. También se realizó inmersión del sustrato a diferentes medidas de área por molécula. El fin de esta última prueba era determinar el área para la cual la monocapa era más homogénea.

Debido a que el comportamiento iónico del grupo polar del ácido esteárico, COOH, varía con el valor del pH de la subfase, se realizó un seguimiento a la medida del pH cuando se agregó ácido graso a la superficie del agua. Este estudio se realizó con: agua destilada normal, acidificándola con ácido nítrico y llevando a una condición básica con la adición de hidróxido de amonio. El objetivo de esta prueba era obtener una gráfica del comportamiento del pH con el tiempo y determinar a qué valores de pH se obtiene una condición óptima para la ionización de la monocapa, condición que facilita la formación de núcleos.

2.2.2.2 Conformación en el sistema que contiene hierro

Primero se conformó la solución de hierro empleando el método de precipitación controlada. En este proceso se disuelve una sal en un solvente, preferentemente

agua. Tal solución contiene el precursor elegido, sal inorgánica, en la cantidad estequiométrica preestablecida. A la solución (sal + solvente) se le adiciona controladamente un agente precipitante, una base. A medida que la solución se satura con el agente precipitante se pueden identificar dos etapas diferentes: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de los núcleos. Para conformar la suspensión coloidal de complejos de hierro se empleó como precursor de hierro un sulfato ferroso (FeSO_4 , marca Mallinckrodt) y como agente precipitante hidróxido de amonio (NH_4OH , marca Mallinckrodt).

Inicialmente se preparó una solución de sulfato de hierro con una concentración 0.1 M en una solución 0.25 N de ácido nítrico, concentraciones que fueron seleccionadas con base en los resultados obtenidos en trabajos anteriores [33]. Posteriormente a esta solución se adicionó el ácido esteárico, de igual forma a como se hizo en el sistema con agua, para conformar la monocapa sobre su superficie.

Las primeras pruebas se realizaron en un vaso de precipitado con el fin de determinar la conformación de la monocapa a diferentes valores de pH, y durante diferentes tiempos de envejecimiento. Los valores de pH con los cuales se trabajó fueron los siguientes: 2, 2.5, 3, y 4, no se consideraron valores de pH mayores a 4 ya que a partir de este valor las partículas de compuesto de hierro precipitadas se sedimentaron fácilmente. El seguimiento del sistema se realizó día a día, observando su evolución, hasta un tiempo de envejecimiento de cinco días. Después de estas observaciones, y con base en los resultados, se preparó una solución de hierro la cual se dividió en tres partes: una para trabajar con la cubeta y las otras dos para realizar el estudio en vasos precipitantes. Luego se procedió a conformar la monocapa sobre la superficie de las soluciones contenidas en la cubeta y en uno de los vasos de precipitado, el otro vaso se dejó sin monocapa. En la cubeta, después de que se consideró que el disolvente utilizado, en este caso el cloroformo, se evaporó, se comprimió la monocapa hasta un cierto valor de área por molécula. Los tres sistemas se dejaron en reposo, evitando cualquier

tipo de perturbación por un tiempo predeterminado para facilitar la nucleación de nanopartículas sobre la monocapa LB. Se trabajó con dos valores de pH, 2.5 y 4, los cuales fueron elegidos con base en los resultados obtenidos inicialmente.

La monocapa orgánica conformada en el sistema del vaso precipitante y en la cubeta fue transferida a un sustrato de vidrio después de haber dejado el sistema sin perturbación por un tiempo de cuatro días. El procedimiento realizado para la transferencia de la monocapa al sustrato fue el mismo que se utilizó en el sistema con agua. La anterior metodología fue desarrollada con el fin de estudiar la nucleación de hierro sobre la monocapa orgánica y establecer las condiciones necesarias para que este proceso suceda de manera adecuada.

También se realizó un seguimiento a la variación del pH después de agregar el ácido esteárico sobre la solución precursora de hierro para determinar la ionización de la monocapa. Los valores de pH con los cuales se trabajó fueron los utilizados en las pruebas realizadas en la cubeta, 2.5 y 4.

2.2.2.3 Conformación en el sistema que contiene silicio

La conformación del sistema precursor de silicio se hizo con base en el método sol – gel. En este método se usó como precursor de sílice el tetra etil ortosilicato, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ marca Aldrich. La base de este proceso son las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en el sistema y que permiten la conformación del sol. Debido al carácter químico del precursor, orgánico, éste es diluido en una mezcla de alcohol y agua. Las reacciones que ocurren favorecen la conformación de una solución coloidal constituida por una mezcla de ácidos silícicos, principalmente ácido monosílico $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, bajo condiciones ácidas o básicas muy diluidas. Los grupos silanol (SiOH) sufren condensación para formar uniones tipo siloxanos (Si – O – Si). Las partículas resultantes crecen en tamaño por uniones entre partículas más grandes o por la adición de unidades más pequeñas (monómeros, dímeros) a las partículas más grandes [7]. Dicho sol de sílice es estable cuando la carga de las partículas de sílice es negativa, lo cual

sucede cuando el pH de la solución esté en 7. La polimerización de la sílice ocurre en tres fases: polimerización del monómero para formar partículas, crecimiento de la partícula y la formación de redes por uniones entre partículas, ocasionando la formación del gel.

El precursor usado para conformar el sol de sílice, el tetraetoxilano (TEOS), se diluyó en alcohol etílico. En la figura 21 se indica el esquema seguido para la preparación del sol. La concentración utilizada en este sistema fue de 50 g/L, manteniéndose fija para todas las pruebas realizadas; el valor de pH del sistema si se varió.

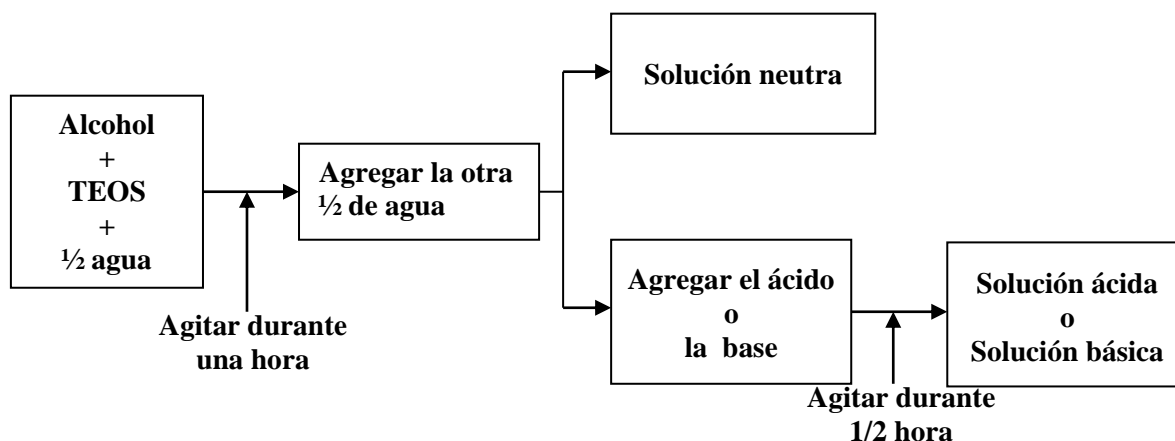


Figura 21. Diagrama esquemático de la preparación de la solución de sílice por medio del proceso sol – gel.

El ácido graso diluido fue esparcido, por medio de una jeringa, sobre la superficie de la solución preparada. La cantidad de ácido utilizada fue de 0.1 a 0.5 mL, debido al área disponible del recipiente que contenía la solución. Después de agregar la monocapa, el sistema fue dejado sin perturbaciones con el fin de estudiar la nucleación de la sílice sobre la superficie orgánica. Posteriormente se realizó la inmersión del sustrato de vidrio sobre la solución preparada. Las inmersiones fueron realizadas a diferentes tiempos de envejecimiento sobre una misma solución de sílice. Por último se realizó el seguimiento al cambio del pH después de agregar el ácido esteárico sobre el sol de sílice con el fin de determinar si la monocapa se ionizaba.

2.2.2.4 Tratamiento térmico

Después de depositar la monocapa LB, con núcleos en su superficie, sobre el sustrato, a partir de los sistemas de sílice y hierro, se realizó un tratamiento térmico para lograr mayor consolidación de las partículas, la eliminación de compuestos inorgánicos y sinterización de las partículas.

El tratamiento térmico se hizo en un horno thermolyne 47900, con varias rampas de calentamiento. Los recubrimientos constituidos por monocapas LB que contienen los núcleos de los cationes de interés, obtenidos a partir del sistema de sílice y las primeras pruebas realizadas en el sistema hierro, fueron tratados térmicamente hasta una temperatura de 400 °C. Se utilizaron tres rampas de calentamiento como se ilustra en la figura 22. En la primera rampa se eliminó residuos de agua que aun permanecen sobre los recubrimientos, la segunda rampa para eliminar los compuestos orgánicos presentes en el sistema y la última rampa para sinterizar las partículas que se han nucleado sobre la monocapa LB. Las velocidad de calentamiento fue la misma para las tres rampas e igual a 5 °C/min. Para algunos recubrimientos obtenidos del sistema de hierro se realizó un tratamiento térmico a 300 °C siguiendo la misma rampa de calentamiento.

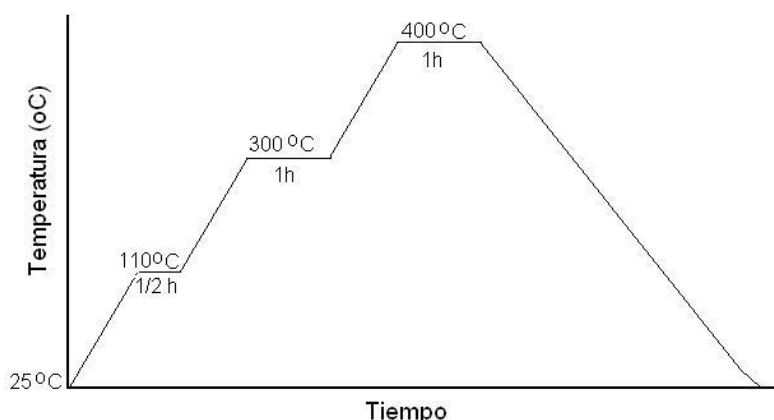


Figura 22. Diagrama representativo de la rampa seguida para el tratamiento térmico realizado a los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones precursoras de hierro y sílice.

2.2.2.5 Caracterización de la monocapa y la película obtenida

Las técnicas empleadas para determinar la formación de cristales de hierro y sílice sobre el sustrato orgánico y la conformación de una película sobre el sustrato de vidrio fueron: microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

En la microscopia óptica de campo claro se observaron los recubrimientos sin tratamiento térmico, tanto para el sistema con agua como para el sistema que contiene hierro o sílice, y los recubrimientos tratados térmicamente. La técnica fue utilizada para determinar si se habían nucleado partículas de hierro y sílice sobre la película LB, observar la homogeneidad de la película que formaba y el efecto del tratamiento térmico sobre el recubrimiento.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se empleó para observar el recubrimiento de hierro obtenido inicialmente a partir del vaso de precipitación. Se aplicó al sistema de sílice, pero no fue posible debido a que se obtuvieron deficientes películas y el tipo de sustrato utilizado contenía sílice. Por medio de estas observaciones se determinó la composición química del recubrimiento obtenido y ver su textura. Las observaciones fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido de la Universidad Nacional Sede Medellín.

La microscopia electrónica de transmisión (MET) fue utilizada para observar la monocapa conformada en el sistema de hierro y el sedimento de hierro que quedaba en el fondo del recipiente. La monocapa se recogió cuidadosamente sobre una rejilla utilizada en MET que se colocó directamente sobre la monocapa que se encontraba sobre la superficie de la solución de hierro contenida tanto en la cubeta como en el vaso precipitado. En el caso del sedimento de las partículas de hierro, primero se eliminó el agua de la parte superior del recipiente dejando un poco en el fondo en el que se introdujo la rejilla, recubierta con película formvar, con el fin de obtener un poco de esta muestra. La membrana formvar fue preparada previamente en la unidad de microscopia electrónica de la Universidad

del Cauca. Esta técnica fue utilizada para determinar la formación de núcleos de hierro sobre el sustrato orgánico y conocer el tipo de morfología que presentan las partículas nucleadas tanto en la monocapa orgánica como en el seno del recipiente. Las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión de la unidad de microscopía electrónica de la Universidad del Cauca, marca JEOL – 1200 EX .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo, uno de los principales objetivos es el de determinar la naturaleza de la estructura de la cascarilla, principalmente conocer cuales grupos funcionales están presentes en ella y que deben favorecer la nucleación de los compuestos de sílice. Se desea, además, determinar cuál es su comportamiento ante tratamientos térmicos y qué tipo de transformaciones se presentan en los enlaces químicos presentes en la cascarilla de arroz durante el proceso. Lo que permitirá determinar la naturaleza química de la sílice en la cascarilla y las macromoléculas que favorecen su nucleación dentro de ella. Los datos obtenidos se utilizaron como orientadores para la conformación de las películas de Langmuir - Blodgett., utilizando compuestos orgánicos que contengan grupos funcionales que favorezcan la nucleación de compuestos del catión de interés, hierro o silicio.

3.1. BIOMINERALIZACIÓN EN LA CASCARILLA DE ARROZ

En la figura 23 se muestra una fotografía de la cascarilla de arroz donde se observa su aspecto general. En este numeral se busca realizar una descripción de la estructura y composición química de la cascarilla de arroz.



Figura 23. Fotografía del aspecto general de la cascarilla de arroz.

3.1.1 Caracterización de la cascarilla de arroz y obtención de SiO₂

La muestra de cascarilla de arroz sin ningún tratamiento químico ni térmico fue caracterizada utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes tanto en la parte orgánica como en la inorgánica, microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la microestructura de la superficie de la cascarilla y realizar un análisis elemental de la misma con microsonda, y microscopía óptica para observar su textura y estructura. Por otro lado, el polvo de sílice que se obtuvo de la ceniza, al calcinar la cascarilla de arroz, se caracterizó utilizando espectroscopia infrarroja para identificar las bandas debidas a los modos vibracionales del óxido de silicio, difracción de rayos x (DRX) para determinar el tipo de estructura cristalina y microscopía electrónica de transmisión (MET) para conocer la morfología y el tamaño de las partículas.

El espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz normal, sin ningún tratamiento, se muestra en la figura 24. En el espectro se destacan dos regiones importantes en las cuales se encuentran bandas correspondientes a grupos funcionales orgánicos, por encima de 1000 cm⁻¹, e inorgánicos, bandas por debajo de los 1000 cm⁻¹, que están presentes en la cascarilla de arroz. En la tabla 2 se indica la asignación de bandas realizada en base a referencias bibliográficas [34,35]. En la parte inorgánica se destacan tres bandas significativas relacionadas con el SiO₂, donde la más importante es la banda que se ubica alrededor de 1089 cm⁻¹ y que indica la existencia de tetrámeros de siloxanos cíclicos [35]; la presencia de estos tetrámeros es reiterada por la banda ubicada alrededor de 799 cm⁻¹. Con respecto a la parte orgánica, las bandas que presenta el espectro se deben en general a las vibraciones de la parte aromática y alifática (enlaces C - H) de algunos compuestos que conforman la cascarilla, como por ejemplo los carbohidratos de celulosa y hemicelulosa [36], y vibraciones del grupo carbonilo. En la figura 25 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla de arroz sin ataque químico pero tratadas térmicamente. En estos espectros se destacan las bandas ubicadas a valores mayores de 1100 cm⁻¹ que se pueden asociar a los compuestos orgánicos presentes en la cascarilla, dados los cambios

de intensidad que ellas presentan al incrementar la temperatura y oxidarse los grupos orgánicos correspondientes. Estas bandas se pueden comparar con los equivalentes a estos grupos funcionales en la muestra de cascarilla (figura 24), sobre todo la banda que esta alrededor de 1645 cm^{-1} . Además se hacen evidentes más bandas con el primer tratamiento térmico. Al incrementar la temperatura van desapareciendo ciertas bandas como las ubicadas a 1865 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , y 1239 cm^{-1} que están asociadas a grupos funcionales que se descomponen y volatilizan. Con relación a la parte inorgánica, se puede observar que el tratamiento térmico favorece la transformación de los siloxanos cíclicos a tetrámeros de silicio unidos linealmente (banda $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) y a la conformación de una red tridimensional al unirse los tetraedros de silicio. La intensidad de la banda representativa de los tetrámeros de silicio, comparada con las bandas que se encuentran al lado izquierdo en el espectro, empieza a ser más intensa en muestras tratadas térmicamente a una temperatura mayor a 350°C .

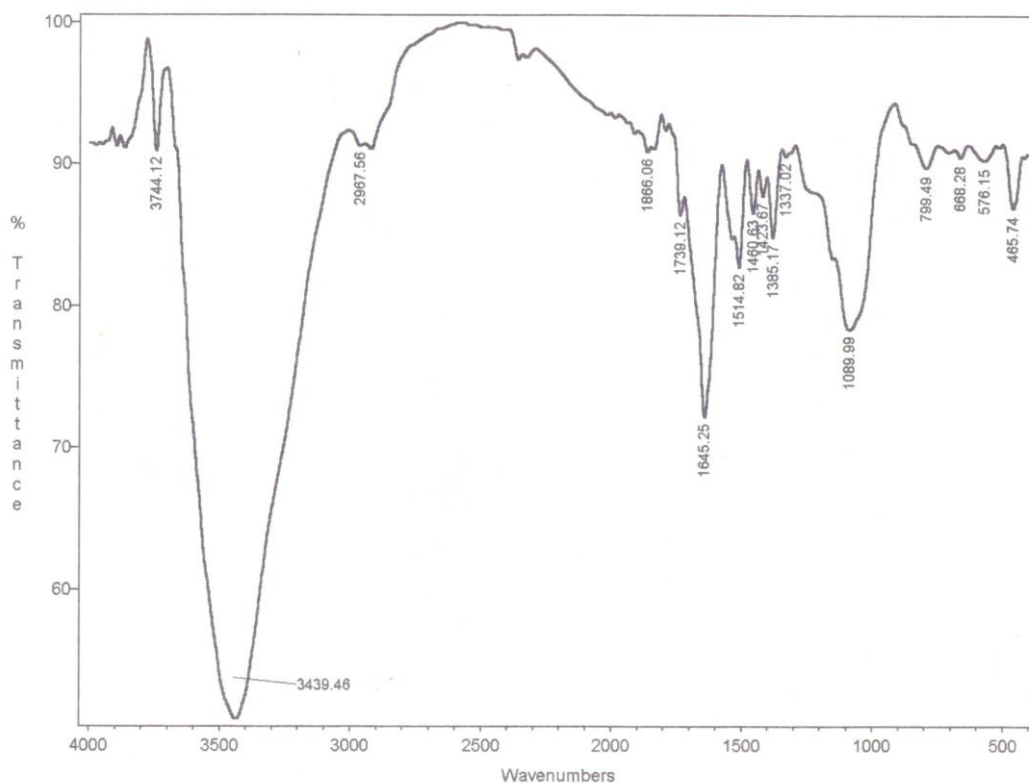


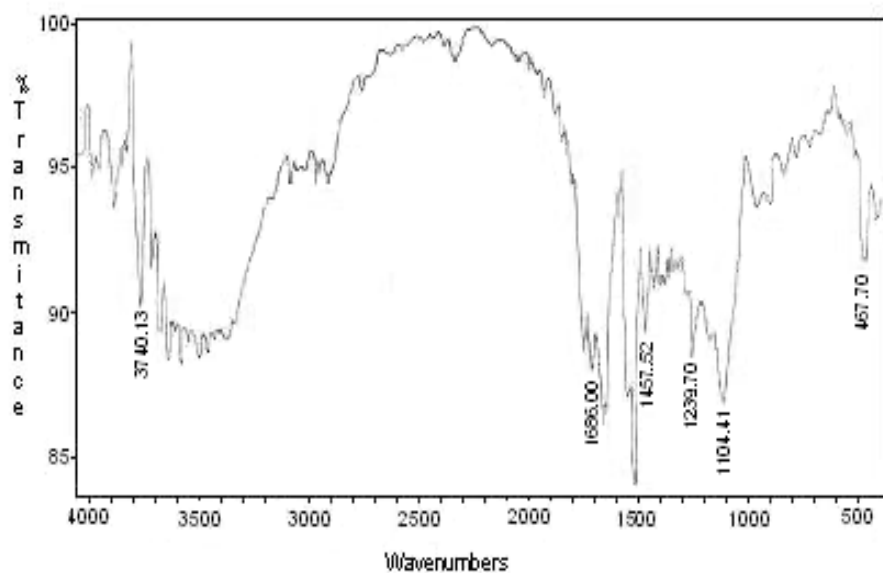
Figura 24. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico y/o térmico.

Tabla 2. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento, y la tratada térmicamente [35].

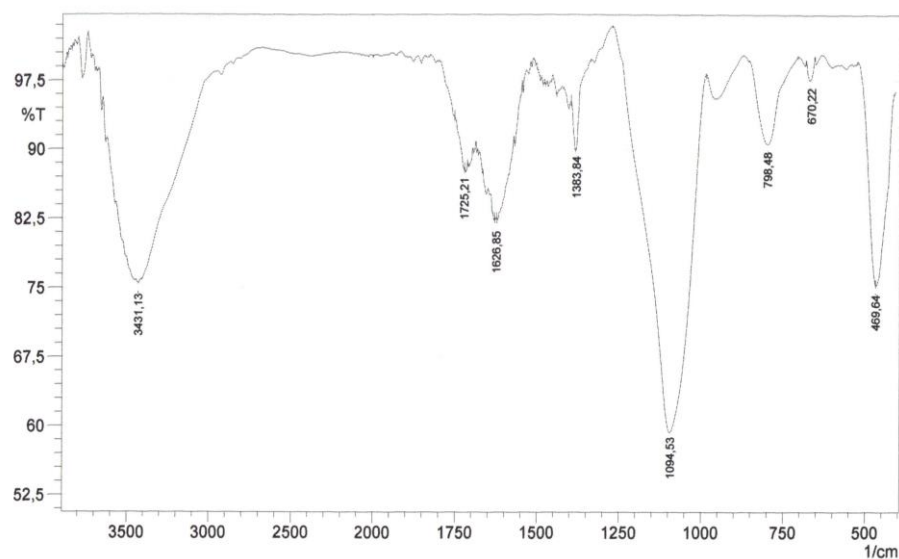
Cascarilla Normal (cm ⁻¹)			Bandas
S.T.	150 °C	350 °C	
3744	3740	-	Si – OH, (Silanoles)
-	3673	-	O – H
-	3646	-	O – H
-	3615	-	O – H
3439	-	-	O – H
2968	?*	-	
?	2900	?	
?	?	?	} Región de sobretonos (Aromáticos)
1866	?	1823	
?	?	?	
1739	1739	?	C = O, tracción (Aldehídos)
?	-	1710	
-	1686	?	
1645	1649	1642	C = O, str (Urea, Aldehído)
-	-	1556	
h	1539	?	
1515	1510	1509	C = C, Aromáticos
1461	1458	1458	C = C, Aromáticos
1424	1423	?	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
1385	1384	1386	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
1337	1330	-	
-	1276	-	
-	1240	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
-	1161	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
-	1104	1098	Si – O – Si, tracción simétrica y antisimétrica, cadenas lineales
1090	-	-	Tetrámeros de siloxanos cíclicos
-	951	-	
799	?	783	Si – C, Tracción de compuestos cíclicos
668	?	-	C – C – CO, Deformación en el plano (Aldehídos)
466	468	471	Si – O – Si, Deformación [34]

* S.T.= Muestra sin tratamiento térmico ni químico.

? = Difícil de ubicarla exactamente en el espectro pero está presente.



(a)



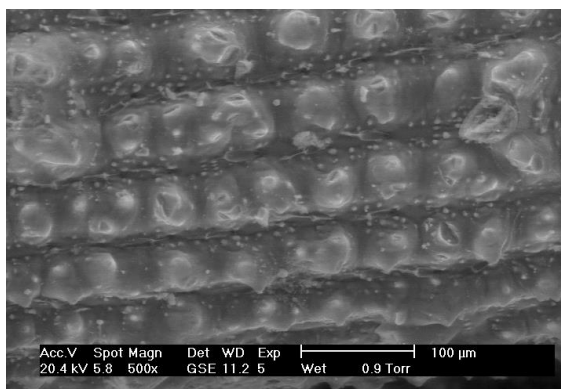
(b)

Figura 25. Espectros de infrarrojo de muestras de cascarilla de arroz tratadas térmicamente a: (a) 150 °C y (b) 350 °C.

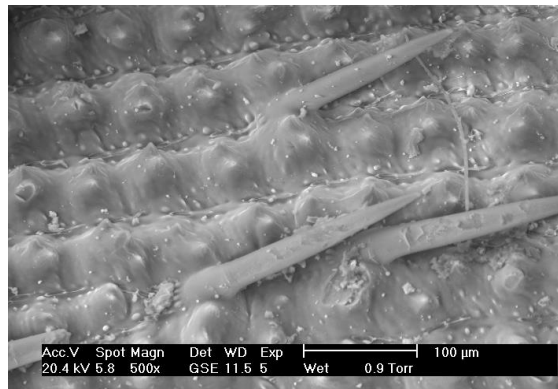
Considerando los resultados de la tabla 2, los principales grupos funcionales de naturaleza orgánica presentes en la cascarilla de arroz son aldehídos, constituidos por un grupo carbonilo, y compuestos aromáticos. Esto confirma lo que se indica en la literatura [37] de que la cascarilla de arroz está constituida, principalmente, por celulosa (constituida por moléculas de glucosa-aldehído polihidroxilado), lignina (complejo aromático), D – Xylose (carbohidrato que contiene grupos

aldehído) y pequeñas cantidades de D – galactosa (carbohidrato que se obtiene al hidrolizar la lactosa – carbohidrato disacárido).

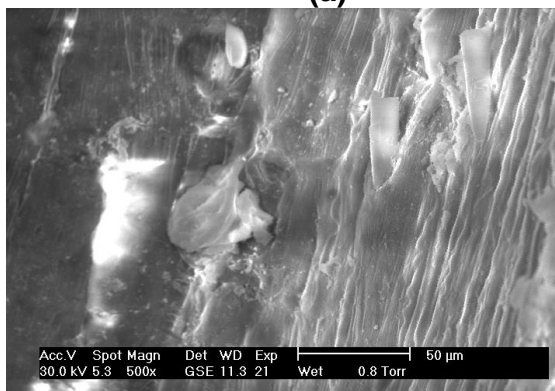
La figura 26 muestra fotografías tomadas con MEB a la superficie de una muestra de cascarilla de arroz sin atacar. En general, la parte externa de la cascarilla de arroz se caracteriza por tener una estructura simétrica constituida por celdas convexas, las cuales están separadas por surcos y granos de compuestos de silicio dispersos sobre toda la superficie. También hay presencia de estructuras aciculares (agujas) con un tamaño promedio de $200\ \mu\text{m}$ (figura 26 (b)). El tamaño de las “partículas” de los compuestos de silicio varía entre $2.2\ \mu\text{m}$ - $7.5\ \mu\text{m}$ y el tamaño promedio de las superficies redondeadas y de los surcos está entre $50\ \mu\text{m}$ x $45.64\ \mu\text{m}$ y $21.52\ \mu\text{m}$ respectivamente. La superficie interna de la muestra de cascarilla sin tratamiento (figura 26 (c)) presenta celdas cóncavas con una distancia promedio de $46.98\ \mu\text{m}$ entre ellas.



(a)



(b)



(c)

Figura 26. Fotografías de la superficie de una muestra de cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico observadas con MEB: (a) y (b) superficies externas; (c) superficie interna.

Los espectros de EDX, obtenidos con la microsonda del MEB, revelan la presencia de sílice y materia orgánica, bajo la forma de CO₂, tanto en la superficie interna como externa de la cascarilla. La tabla 3 indica los porcentajes de los elementos más importantes presentes en la cascarilla de arroz en forma de óxidos. El mayor porcentaje de SiO₂ se presenta en la superficie externa de la cascarilla, mientras que el CO₂ es el más abundante en la superficie interna de la misma. Esta disposición reitera la función protectora de la sílice, cara externa de la cascarilla, y la función de sustrato o plantilla de la parte orgánica, siendo esta última donde se nuclea la parte inorgánica de la estructura. En la cara interna existen agregados que contienen impurezas, principalmente de aluminio; estos agregados tienen forma irregular y están unidos al resto de la estructura orgánica.

Tabla 3. Porcentaje de los elementos, en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz sin tratar.

Compuesto	SiO₂ %	CO₂ %	Al₂O₃ %
Superficie Externa	55.25	44.75	0
Superficie Interna	35.48	58.24	6.27

En la figura 27 se puede observar la estructura interna de la muestra de cascarilla de arroz, fotografía obtenida por microscopía óptica; la muestra no fue sometida a ningún tratamiento químico y/o térmico. En ella se distingue tres tipos de tejido. El tejido de la superficie interna o endocarpo, región 3 en la figura 27 es un tejido uniestructificado con células delgadas y alargadas. En la parte intermedia del tejido o mesocarpo, región 2 en la figura 27, se presenta un tejido biestratificado con células de pared gruesa en la mayor parte del él. Por último, la superficie externa o exocarpo, región 1 en la figura 27, presenta un tejido uniestructificado con proyecciones de sílice que forman crestas epidérmicas.

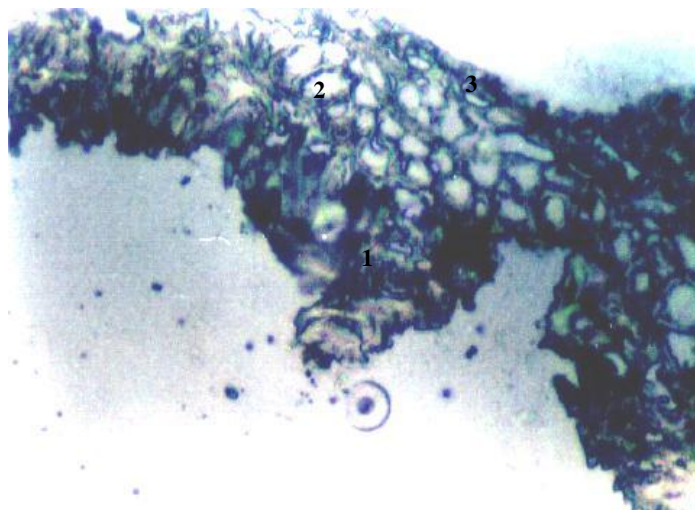


Figura 27. Fotografía tomada, utilizando microscopio óptico, de la estructura de un corte transversal del tejido de una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y/o térmico. El número 1 corresponde al exocarpo; el número 2 al mesocarpo y el 3 al endocarpo. Aumento 20x.

En el espectro infrarrojo del óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz, después de someterla a tratamientos químicos y térmicos, figura 28, se aprecian claramente las tres bandas importantes relacionadas a las vibraciones Si – O – Si; la más importante es la que se ubica alrededor de 1099 cm^{-1} y que se puede asociar a los modos vibracionales de los polisiloxanos lineales [35]. En la tabla 4 se indican las bandas que aparecen en el espectro del SiO_2 con su respectiva asignación. En este espectro, las bandas presentes corresponden a modos vibracionales de grupos funcionales inorgánicos y se encuentran en la región entre 400 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} ; por lo tanto bandas ubicadas alrededor de 1100 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} corresponderán, principalmente, a grupos orgánicos presentes en el sistema, en los espectros estudiados.

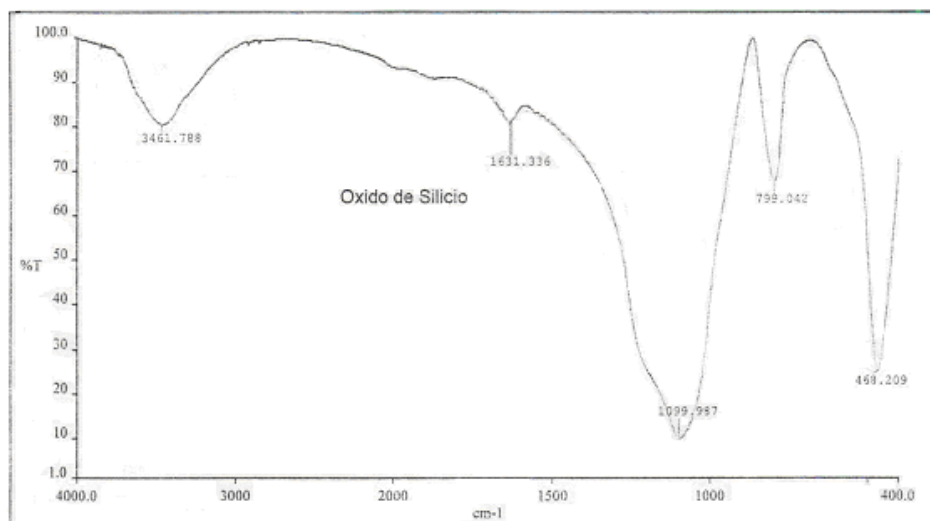


Figura 28. Espectro Infrarrojo del polvo de oxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz

Tabla 4. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes al oxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz, [35].

SiO₂ (cm⁻¹)	Bandas
468	Si – O – Si, Deformación
799	[SiO ₄]
1100	Si – O – Si, tracción simétrica y antisimétrica (Cadena lineales)
3462	Si – OH

El difractograma de rayos X de la sílice obtenida, a partir de la ceniza de la cascarilla de arroz, muestra una estructura cristalina totalmente amorfa tal como se indica la figura 29. Por otro lado, observando la muestra en polvo de SiO₂ utilizando microscopía electrónica de barrido, se ve que las partículas no presentan ningún tipo de morfología definida, figura 30.

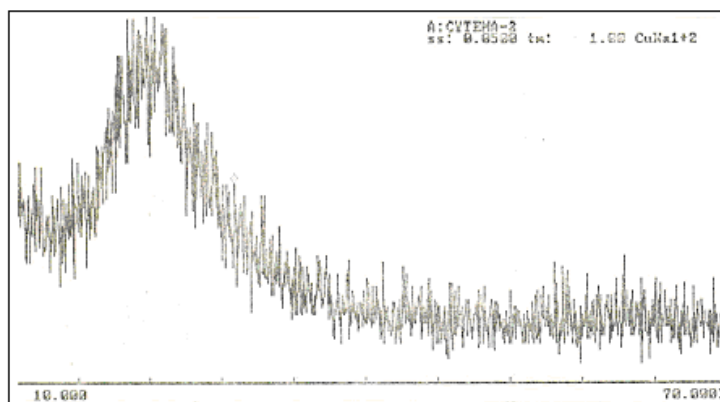


Figura 29. Difractograma de rayos X obtenido del oxido de silicio procedente de la ceniza de cascarilla de arroz

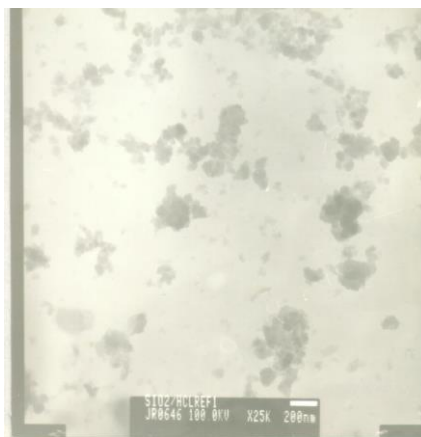


Figura 30. Fotografía tomada utilizando un microscopio electrónico de transmisión del las partículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz

3.1.2 Tratamiento químico de la cascarilla

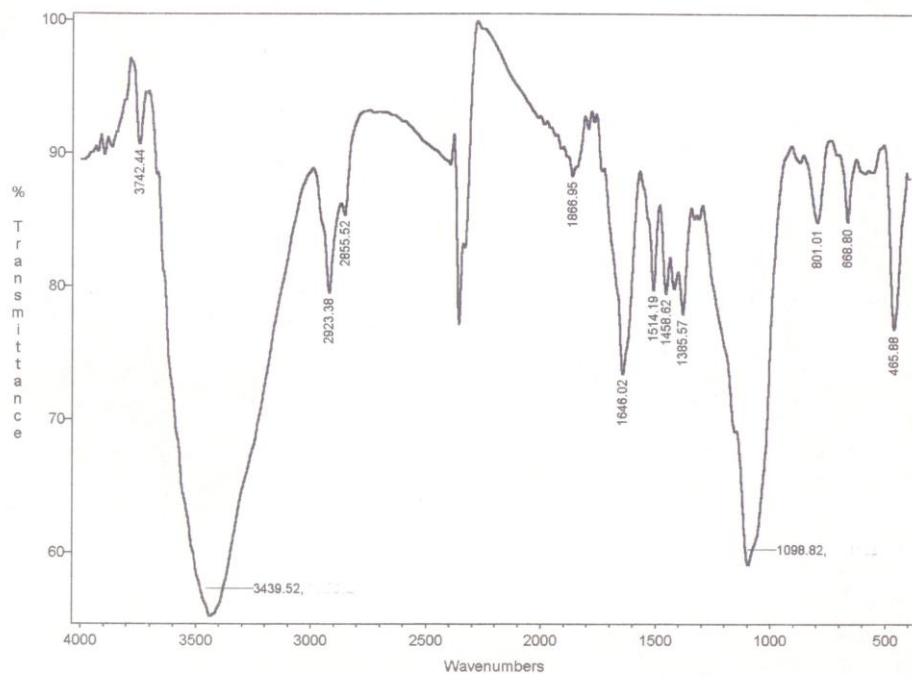
Cuando se va a obtener SiO_2 , de la cascarilla de arroz, es muy frecuente que ésta se someta a tratamientos químicos en medios ácidos o básicos con el fin de eliminar impurezas como Na, K, Ca, entre otros elementos. El tratamiento químico que ha presentado más eficiencia es el realizado con ácido clorhídrico.

3.1.2.1 Ataque químico con HCl

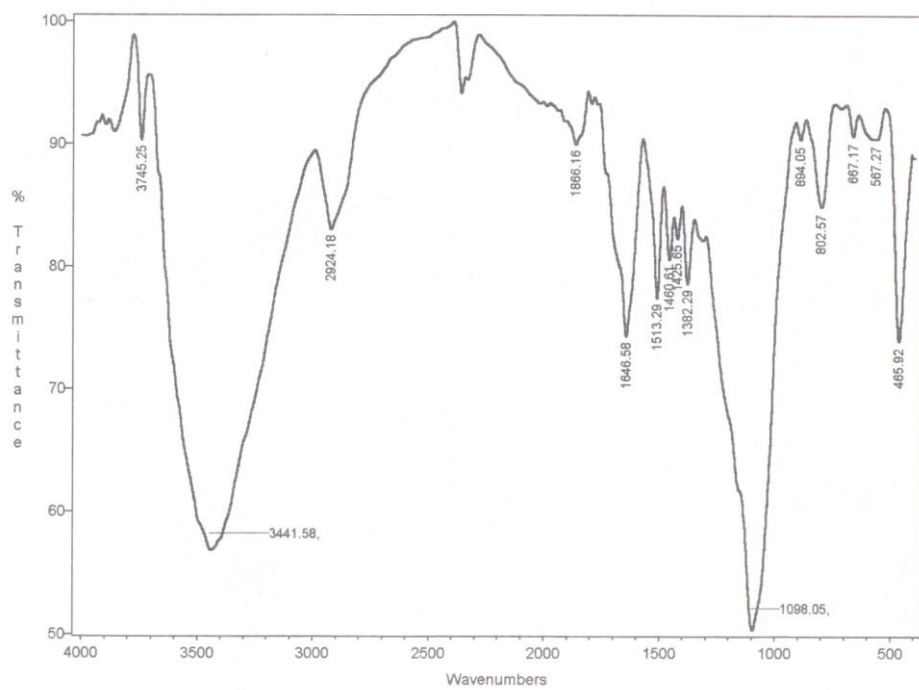
Las muestras que fueron sometidas a tratamientos químico, con HCl, y térmico se caracterizaron con FTIR. Por medio de está técnica se identificaron los grupos

funcionales más evidentes durante las diferentes etapas del proceso. También se estudió lo que sucedía con la microestructura y superficie de las muestras tratadas químicamente con HCl; para ello se utilizó microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

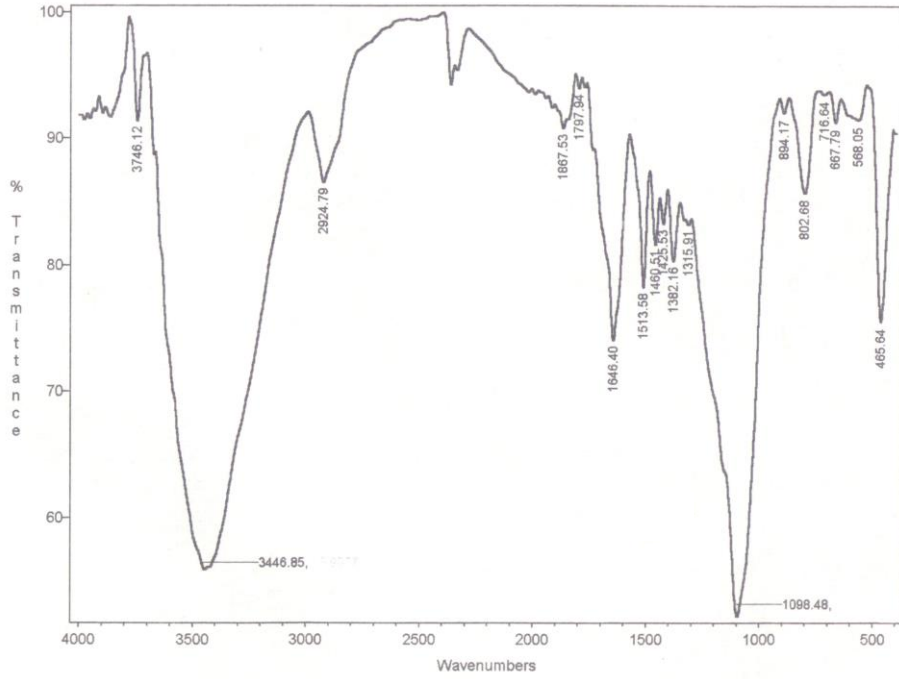
Los espectros de infrarrojo de muestras de cascarilla de arroz tratadas con HCl se ilustran en la figura 31. Observando los espectros se puede concluir que el efecto más importante es un aumento en la intensidad de las bandas que se asignan al SiO₂ si se compara con sus correspondientes en el espectro de la cascarilla normal, figura 24. Otros cambios apreciables fueron los siguientes: la banda ubicada alrededor de 1089 cm⁻¹ se desplaza y los hombros del espectro ubicados alrededor de 1160 y 1250 cm⁻¹, que eran visibles, ya no se observan en las muestras tratadas químicamente. La nueva banda se ubica en 1098cm⁻¹ y corresponde al modo vibracional de cadenas largas de siloxanos [35], que se pudieron conformar debido a que como el silicio es afín al cloro, esto favoreció el ataque a los anillos cíclicos de los tetrámeros, rompiéndolos y formando las cadenas largas de siloxanos. La parte orgánica sigue siendo similar a la observada en el espectro de la cascarilla normal. La asignación de bandas se realizó utilizando el espectro obtenido para una muestra tratada 4 horas en una solución acuosa con una concentración de 0.1 M de HCl; los otros espectros correspondientes a muestras atacadas durante diferentes tiempos de tratamiento son similares. Esta muestra se eligió como referente dados los resultados obtenidos del estudio de microscopía electrónica de barrido. Observando cuidadosamente estos espectros, y los espectros obtenidos de muestras de cascarilla de arroz tratadas térmicamente durante 2 horas (figura 32) se puede concluir que las bandas más importantes son las relacionadas con la parte orgánica, las que se ubican a la izquierda de la banda de 1100 cm⁻¹; este efecto es evidente a partir del primer tratamiento químico. En la muestra tratada a 250°C solo es distinguible la banda que se ubica alrededor de 1632 cm⁻¹, las otras comienzan a solaparse con la banda ancha representativa de la vibración de tracción del enlace Si – O – Si.



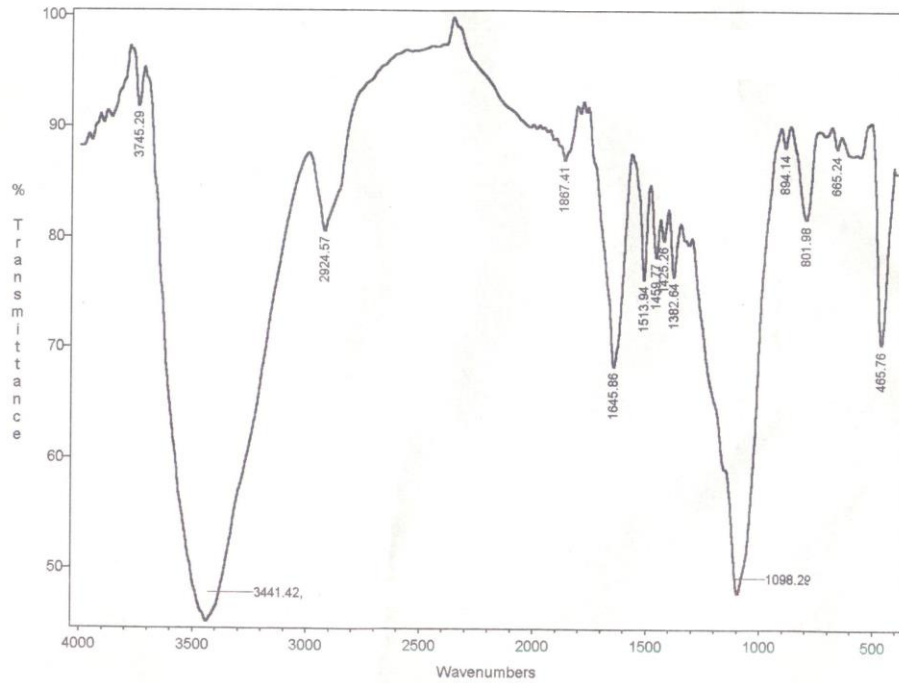
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 31. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente en una solución 0.1 M de HCl durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas, y (d) 12 horas.

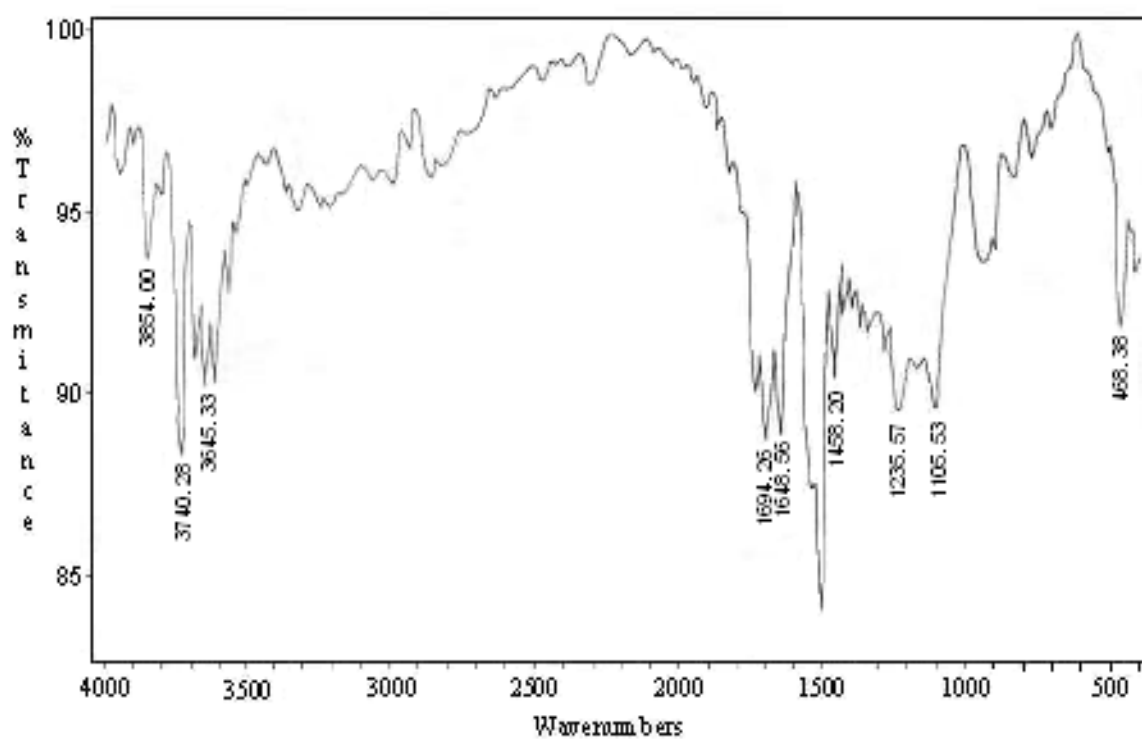
Tabla 5- Asignación de los modos vibracionales a las bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl y posteriormente sometida a diferentes tratamientos térmicos durante dos (2) horas [35].

C.N.* (cm ⁻¹)	Tratamiento con HCl (0.4M – 4h) (cm ⁻¹)				Bandas
	S.T.*	150 °C	250 °C	350 °C	
3744	3745	3740	-	-	Si – OH, (Silanoles)
-	-	3675	-	-	
-	-	3646	-	-	
-	-	3616	-	-	
-	-	3562	-	-	
-	-	-	3532	-	
3439	3442	-	3441	-	
-	-	-	?*	3425	
2968	-	-	?	-	
-	2924	-	-	-	
?	?	?	-	-	Región de sobretonos (Aromáticos)
1866	1866	?	-	-	Región de sobretonos (Aromáticos)
?	?	?	-	-	Región de sobretonos (Aromáticos)
1739	?	1741	-	1721	C = O, tracción (Aldehído)
?	-	1694	-	-	
1645	1647	1649	1632	-	C = O, str (Urea, Aldehído)
-	-	-	-	1617	
h	-	1538	?	-	
1515	1513	1510	?	-	C = C, Aromáticos
1461	1461	1458	-	-	C = C, Aromáticos
1424	1426	1423	1419	-	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
1385	1382	?	?	-	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
1337	-	-	-	-	
-	-	1276	-	-	
?	-	1236	-	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
h	?	1166	?	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
-	1098	1106	1100	1095	Si – O – Si, tracción sim. y ant., cadenas lineales
1090	-	-	-	-	Tetrámeros de siloxanos ciclicos
-	-	-	-	962	
-	894	946	-	-	
-	803	h	-	796	[SiO ₄]
799	-	-	-	-	Si – C, Tracción de compuestos cíclicos
-	-	?	778	-	
668	667	?	-	-	
576	-	-	-	-	
-	567	-	-	-	SiCl ₂ , Tracción simétrica
-	-	-	548	-	
466	466	468	470	-	O – Si – O, Deformación, [34]

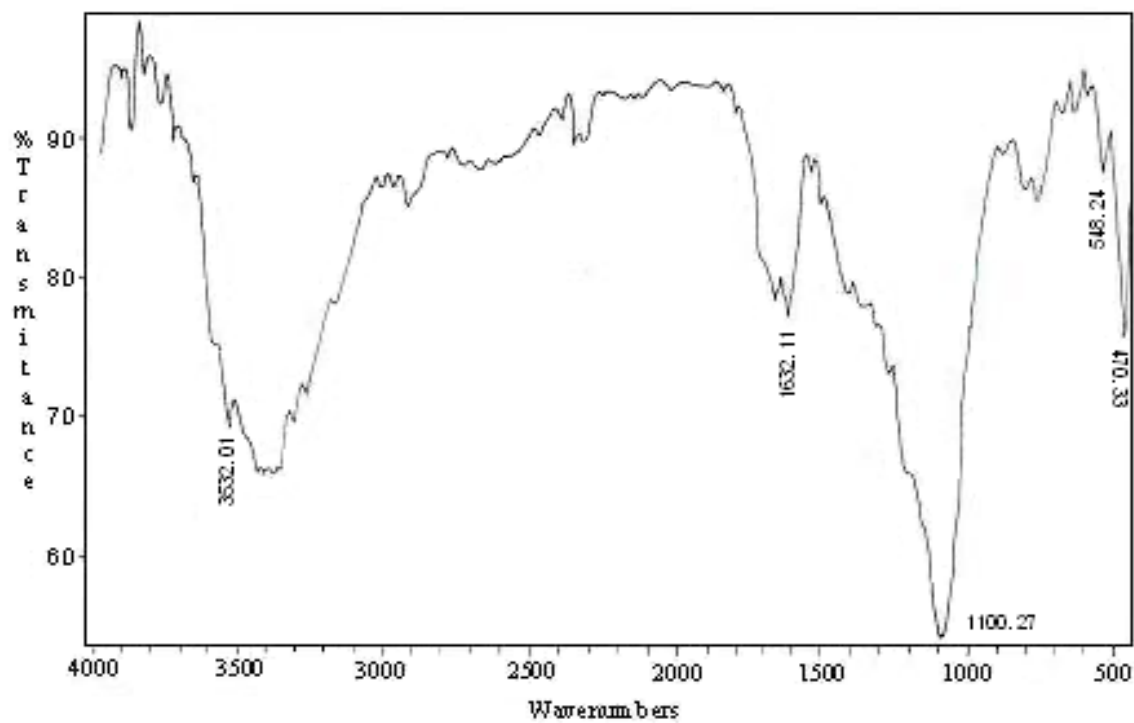
* C.N. = Cascarilla Normal, sin tratamiento químico ni térmico

S.T. = Sin tratamiento térmico

? = Difícil de ubicar exactamente en el espectro pero esta presente.



(a)



(b)

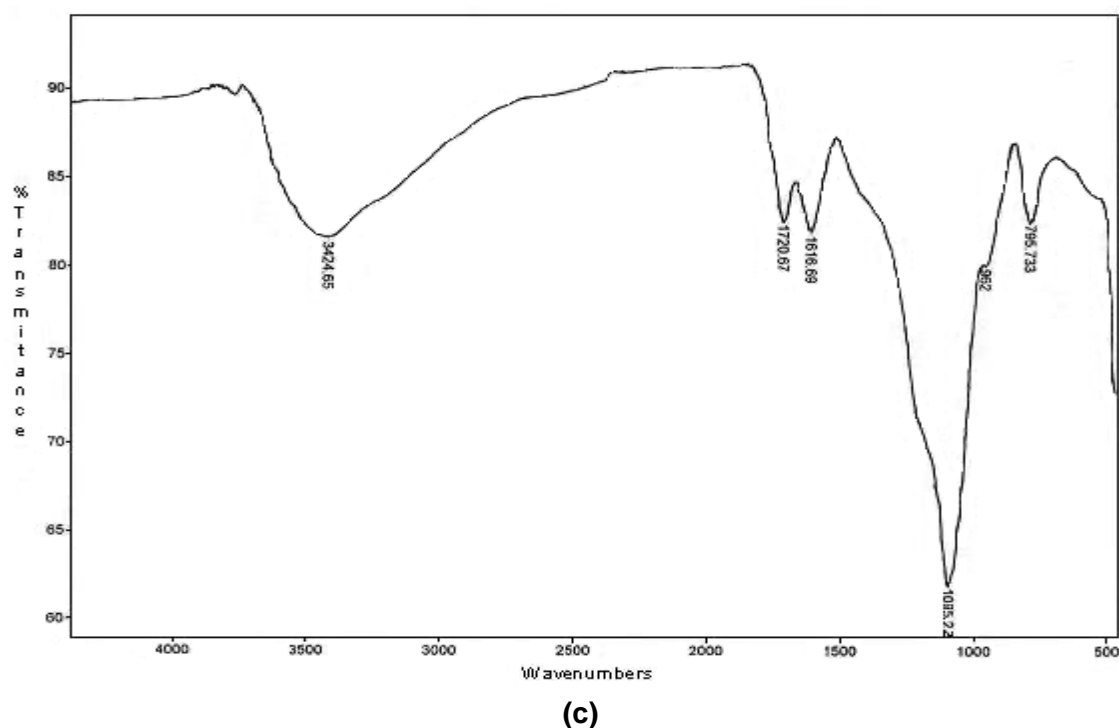
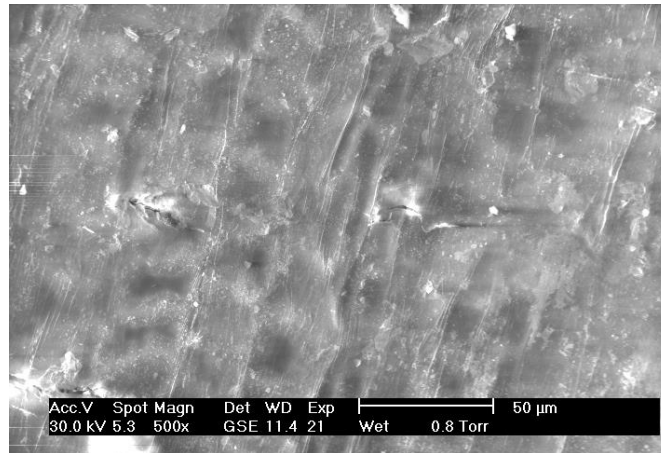


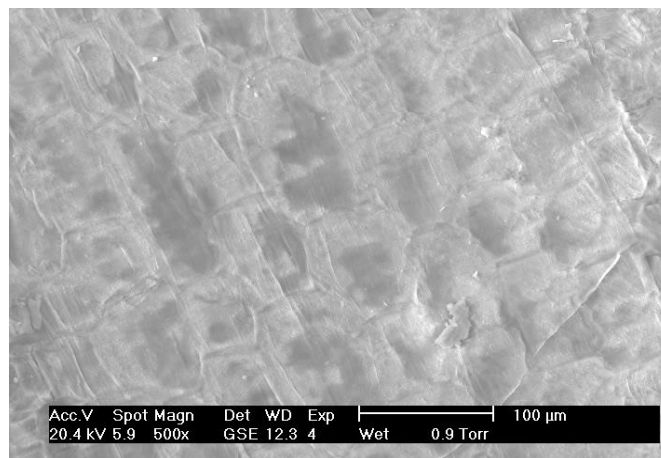
Figura 32. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras tratadas térmicamente a: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C. La muestra de cascarilla de arroz utilizada para realizar el tratamiento térmico fue inicialmente sometida al ataque químico de una solución 0.1 M de HCL durante 4 horas.

En la figura 33 se muestran las fotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de la cascarilla de arroz atacada con HCl. La muestra sometida a 2 horas de tratamiento presenta celdas alargadas en su superficie externa, figura 33 (a), mientras en su superficie interna la celdas son paralelas, con un diámetro promedio de 87.93 μm . Las celdas de la superficie interna de la muestra que fue sometida a 4 horas de tratamiento químico, adquieren una forma prismática segmentada, con un tamaño promedio de 113.9 x 56.2 μm (figura 33 (b)) y con celdas constituida por entrantes y salientes donde predominan las superficies convexas. Por otro lado, la superficie interna de la muestra tratada durante 6 horas presenta una estructura acanalada con predominio de superficies cóncavas en celdillas paralelas (figura 33 (c)) y ocasionalmente microfisuradas longitudinalmente. La superficie externa presenta celdas convexas de forma sub-hexagonal segmentadas por superficies alineadas de textura microporosa. La muestra tratada 12 horas presenta celdas sub-hexagonales internamente (figura

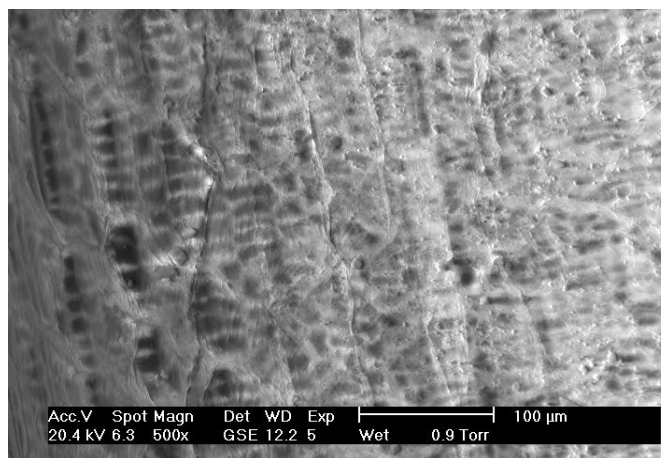
33 (d)) y celdas de apariencia convexas, externamente, separadas por superficies acanaladas alineadas paralelamente.



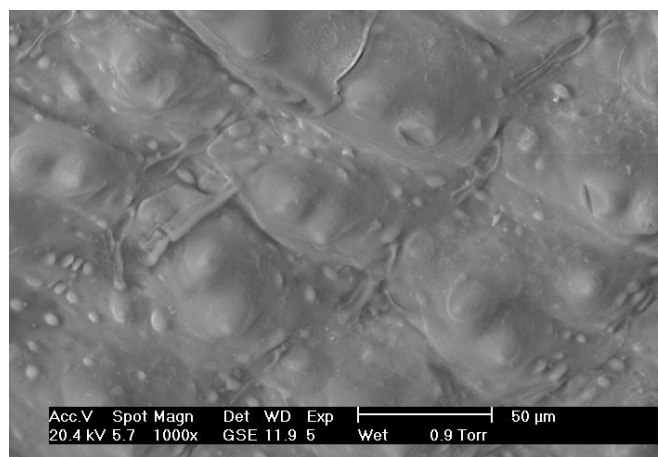
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33. Fotografías obtenidas utilizando MEB de la superficie de muestras de cascarilla de arroz tratadas con HCl, durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas.

En la tabla 6 se indica los porcentajes, que se obtuvieron por medio de los espectros de EDX, de cada uno de los elementos presentes en forma de óxidos de las muestras tratadas químicamente. De un modo similar que en la cascarilla sin tratamiento, el mayor porcentaje de SiO_2 se encontró en la superficie externa de la cascarilla mientras que el CO_2 fue más abundante en la superficie interna de la misma. La muestra tratada durante 12 horas es la que tiene un mayor contenido de sílice, tanto en la superficie interna como externa. Siguen estando presentes impurezas de aluminio en la cara interna de las muestras tratadas, aunque en menor proporción si se compara con la cascarilla sin tratamiento.

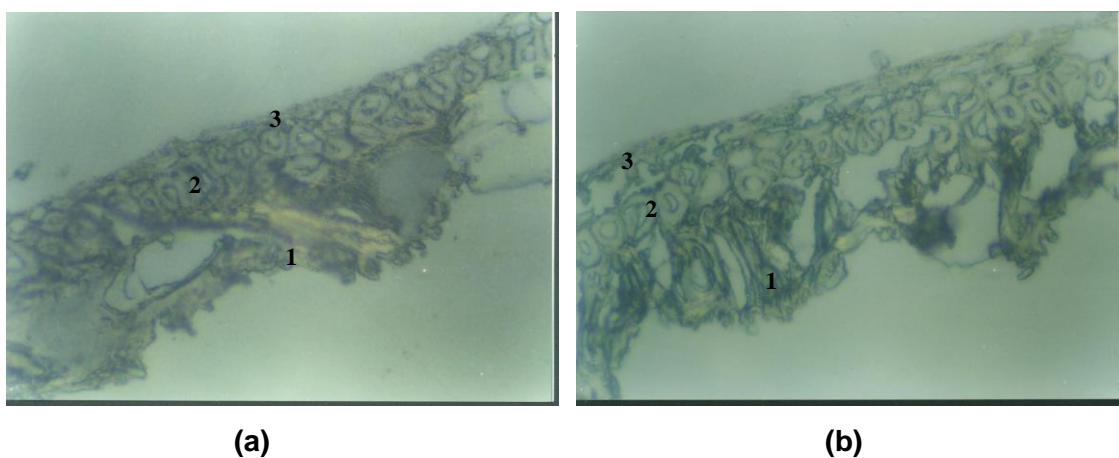
Tabla 6. Porcentaje molar de los elementos, en forma de óxidos, que existen en una muestra de cascarilla de arroz tratada químicamente en HCl por varias horas.

Elemento(%) Superficie Muestra	CO_2		AL_2O_3		SiO_2	
	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna	Externa
Tratada 2H	69.56	*	1.14	0	29.30	*
Tratada 4H	48.60	34.73	*	0	51.40	65.27
Tratada 6H	68.37	33.20	2.43	0	29.20	66.80
Tratada 12H	39.07	31.42	2.80	0	58.14	68.58

* estos valores no se determinaron

En la figura 34 se pueden apreciar las fotografías obtenidas con el microscopio óptico de muestras de cascarilla de arroz sometidas a tratamiento químico con HCl. En estas fotografías se aprecia el efecto del tratamiento químico sobre la estructura del tejido, considerando el tiempo de tratamiento. En la tabla 7 se resume el análisis biológico descriptivo realizado a las diferentes muestras atacadas. Con base en lo que se observa en las fotografías se ve que, con el aumento en el tiempo de tratamiento, el tejido se fragmenta de manera apreciable.

En la tabla 8 se indican los resultados, de las muestras tratadas con HCl durante diferentes tiempos y posteriormente sometidas a calcinación a 700 °C para obtener sílice, obtenidos a partir de los estudios de fluorescencia de rayos X y superficie específica BET (Brunauer, Emmett y Teller) , método por medio del cual se mide el área de superficie por medio de la absorción de un gas, comúnmente nitrógeno, sobre su superficie a baja temperatura [8]. De los resultados anteriores se concluye que el mayor contenido de sílice se obtuvo con el tratamiento durante 4 horas; por otro lado la mayor superficie específica se obtuvo cuando se sometió la muestra a un tratamiento de 2 horas.



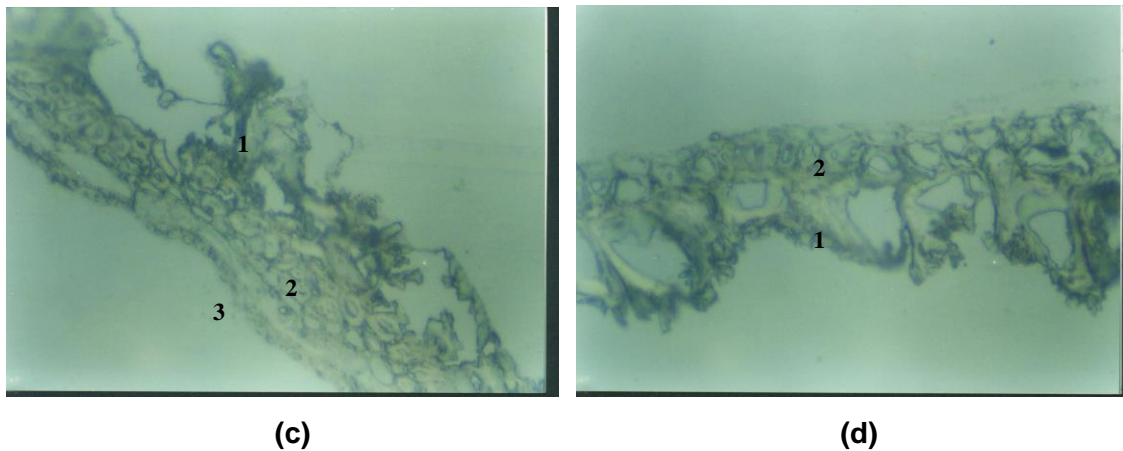


Figura 34. Fotografías tomadas utilizando microscopia óptica donde se indican las características estructurales de un corte transversal de los tejidos de muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente con HCl durante: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas. Aumento 20x

Tabla 7. Breve descripción de las características de los tejidos de la cascarilla de arroz sometida a tratamientos químicos con HCl durante diferentes tiempos de duración. (1, 2, 3 indica la clase de tejido). La descripción fue asesorada por el Profesor Diego Macias del Departamento de Biología, de la Universidad del Cauca.

TEJIDO MUESTRA	EXOCARPO (1)	MESOCARPO (2)	ENDOCARPO (3)
Tratamiento 2 horas	Tejido uniestratificado, engrosado internamente con proyecciones de sílice, formando crestas de células epidérmicas.	Tejido biestratificado con células de paredes gruesas.	Tejido uniestratificado con células delgadas y alargadas.
Tratamiento 4 horas	Tejido uniestratificado con rompimientos parciales a nivel de las crestas epidérmicas.	Tejido biestratificado con algunos rompimientos celulares en la primera capa.	Tejido uniestratificado con fraccionamiento intercelular con el mesocarpo.
Tratamiento 6 horas	Tejido con rompimientos más pronunciados a nivel de las crestas.	Se mantiene como en el anterior, salvo separación parcial con el endodermo.	Se mantiene el tejido pero se separa más del mesocarpo.
Tratamiento 12 horas	Proyecciones de sílice más expuestas, tejido muy fragmentado (sin ser constante)	Se observa rompimiento a nivel intracelular en ambas capas del tejido.	Se ha separado totalmente (no se observa).

Tabla 8. Porcentaje de contenido de sílice en las cenizas obtenidas de la calcinación de la cascarilla de arroz tratada químicamente con HCl durante diferentes periodos de tiempo.

Tiempo de Tratamiento (horas)	Contenido de Sílice (%)	Área B.E.T (m²/g)
2	87.56	278
4	93.4	277
6	90.48	273
12	90.30	236

* Datos tomados en el ICV – CSIC / España

3.1.2.2 Ataque químico con HF

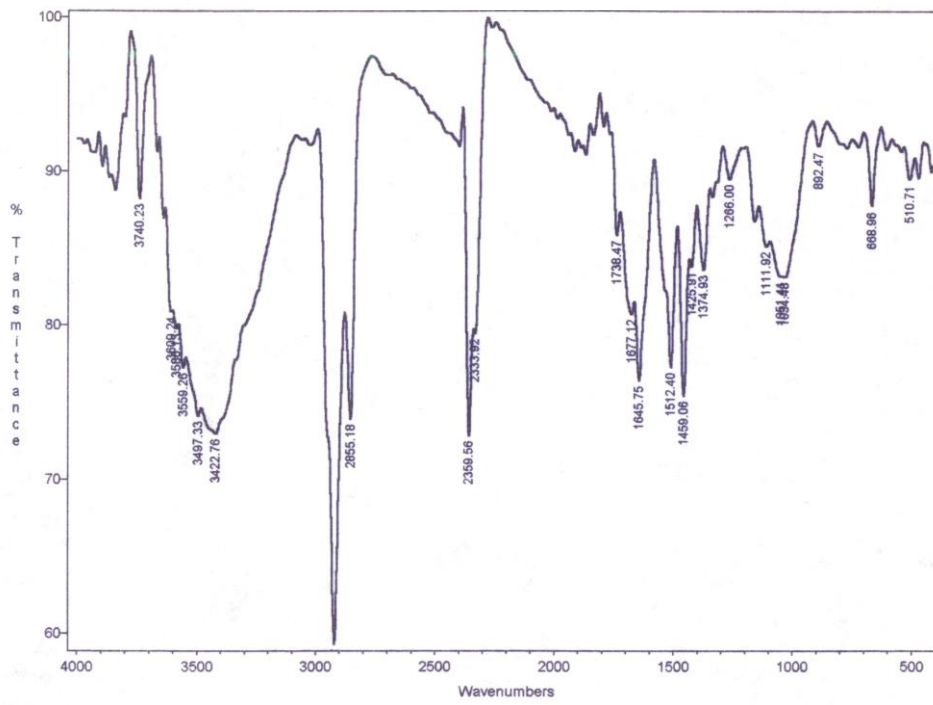
Con el interés de determinar la naturaleza del sustrato orgánico donde se encuentran “soportados” los compuestos de silicio, y poder tener datos de interés para ir determinando el mecanismo de biomineralización que ocurre en la cascarilla de arroz, se realizó un proceso de “desmineralización” o eliminación de los compuestos de silicio. Para garantizar la efectividad de este proceso se utilizó HF y se determinaron las concentraciones más adecuadas de ácido para alcanzar los mejores resultados en el proceso.

Obtenidas las muestras tratadas con HF, estas fueron caracterizadas utilizando espectroscopía infrarroja para identificar los grupos funcionales presentes en la cascarilla de arroz después del tratamiento con HF y microscopía óptica para determinar el efecto del mismo sobre la estructura de la muestra.

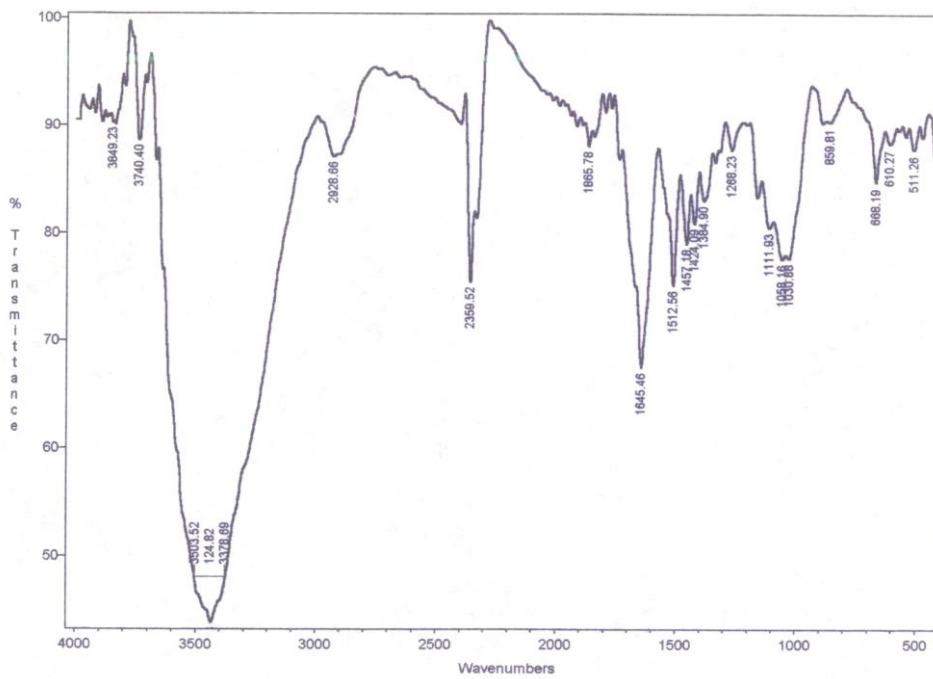
En la figura 35 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz tratada con HF a diferentes concentraciones y distintos tiempos de tratamiento. En ellos se observa cómo las bandas que están relacionadas con el SiO₂ disminuyen si se comparan con: los espectros correspondientes a las muestra de cascarilla natural, figura 24, las muestras atacadas con HCl, figura 31, y SiO₂ obtenido en la ceniza, figura 29. Al comparar las bandas de los espectros de las muestras atacadas, con HF, con las que aparecen en el espectro de la cascarilla de arroz sin tratamiento, es evidente que las bandas ubicadas a 800 cm⁻¹

¹ y 468 cm⁻¹ disminuyen su intensidad en los primeros, mientras que la banda que se encuentra alrededor de 1089 cm⁻¹ es muy similar en los dos casos. Con el ataque químico se separan y definen nuevas bandas que estaban solapadas por la banda a 1089 cm⁻¹, destacándose las bandas a 1268cm⁻¹, 1160cm⁻¹, 1112cm⁻¹. La banda a 1089 cm⁻¹ se desplaza a frecuencias entre 1058cm⁻¹ y 1031cm⁻¹. Estas últimas bandas se pueden asignar a modos vibracionales de pequeñas cadenas de siloxanos, lo cual pone en evidencia la gran afinidad del silicio por el fluor y de aquí que el HF ataque fuertemente los anillos, rompiéndolos más que en el caso del HCl. Los espectros muestran que el tratamiento con HF es efectivo para disolver SiO₂.

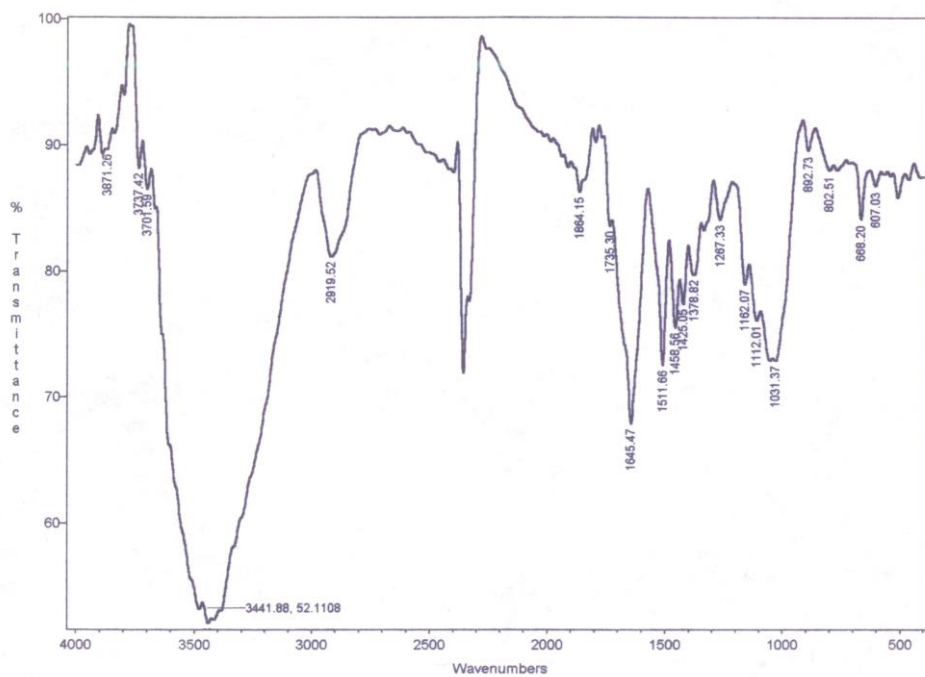
Con respecto a la parte orgánica se observa que los cambios son mínimos, se puede decir en general que las bandas han mejorado su perfil (se tornan más agudas) con el tratamiento tal como sucede con las bandas que se encuentran alrededor de 1866 cm⁻¹ y la ubicada aproximadamente 1385 cm⁻¹, cuya intensidad disminuye con relación a las bandas que se encuentran a su lado. En la tabla 9 se indica la asignación de bandas a ciertos grupos funcionales para la muestra de cascarilla de arroz tratada con una solución de HF, a una concentración de 5M, durante una hora. Los espectros de las otras muestras tratadas con HF a diferentes concentraciones son muy similares, por lo tanto para seleccionar el mejor tratamiento de “desmineralización” se consideraron también los resultados obtenidos del análisis térmico y microscopia electrónica de estas muestras, los cuales se enunciarán más adelante.



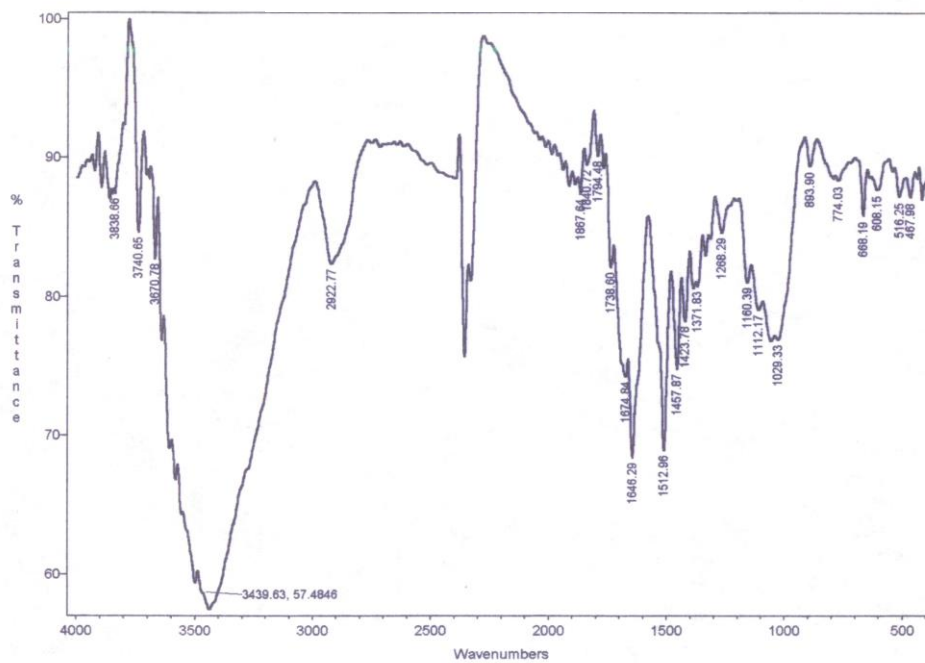
(a)



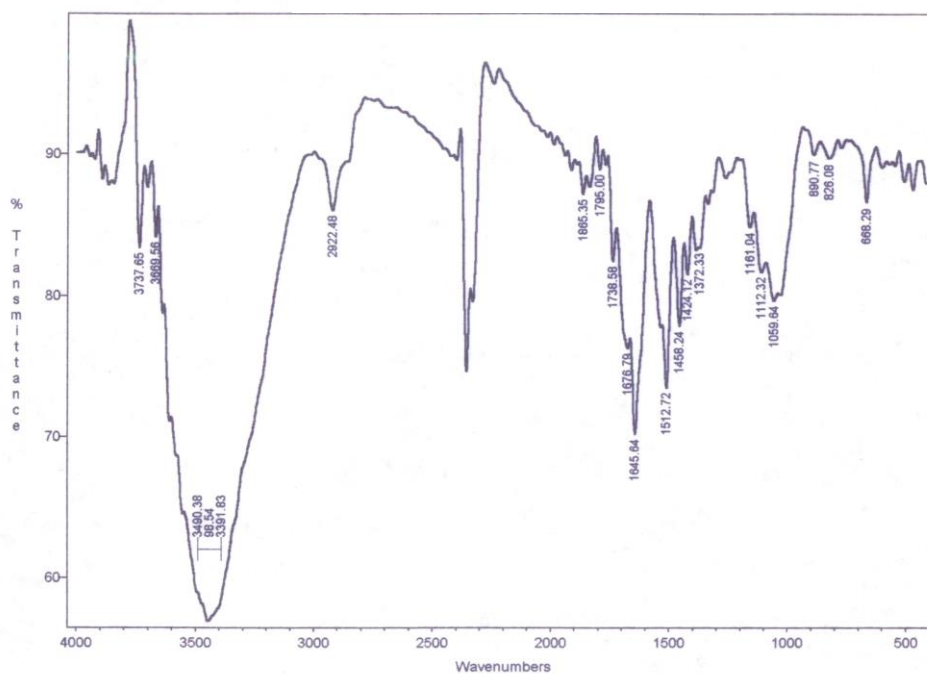
(b)



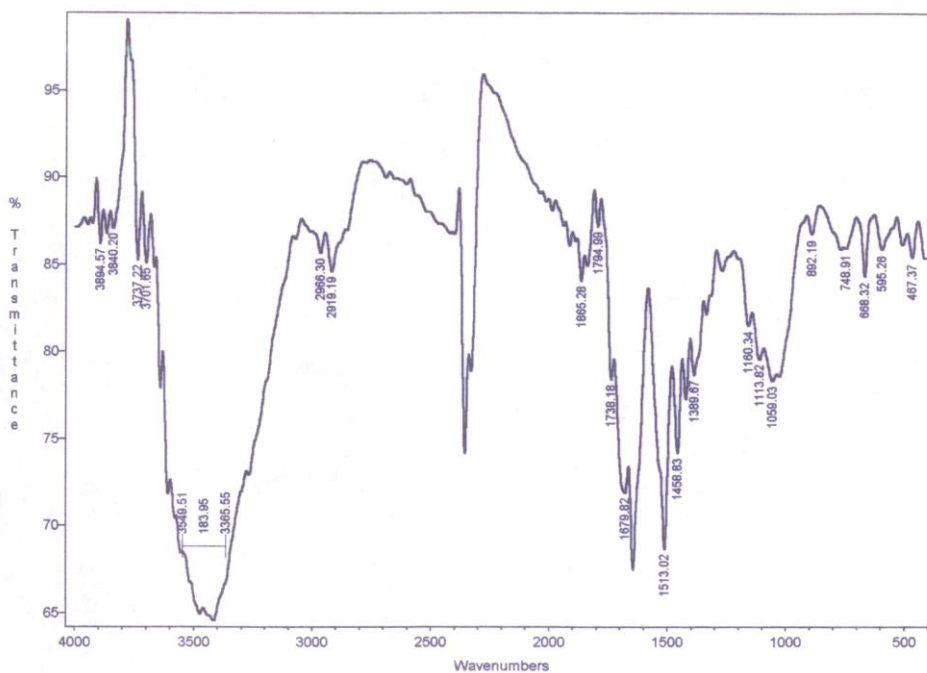
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 35. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla de arroz tratadas químicamente con HF a una concentración 5M durante: (a) 0.5 hora, (b) 1 hora, (c) 1.5 horas con una concentración 5M, y a una concentración 15M durante: (d) 0.5 hora, (e) 1 hora, (f) 1.5 horas con una concentración 15M.

Los espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cascarilla atacadas con HF y sometidas a diferentes tratamientos térmicos se indican en la figura 36. Con el tratamiento a 150°C se favorece la aparición de más bandas. Al aumentar la temperatura comienzan a desaparecer bandas lo cual es evidente en la muestra tratada a 350°C; las bandas relacionadas con la parte orgánica presente en la cascarilla siguen siendo más importantes que las relacionadas con los compuestos de silicio. Del espectro obtenido para la muestra tratada a 450°C, figura 36 (d), se puede concluir que la parte orgánica se oxidó, como consecuencia del tratamiento térmico a que fue sometida y son más evidente las bandas relacionadas con la sílice. Lo anterior lleva a considerar que no se ha eliminado completamente el silicio presente en la cascarilla, objetivo central del ataque con HF, pero no se puede decir nada acerca de la cantidad de SiO₂ presente en la ceniza. El TG permitió determinar cual ceniza, correspondiente a muestras tratadas químicamente con diferentes concentraciones de HF, es la que presenta menor cantidad de sílice indicando cual es el proceso que presenta “mayor eficiencia” de desmineralización.

Tabla 9. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz normal y a la tratada químicamente con HF 5M, y sus correspondientes tratamientos térmicos a diferentes temperaturas durante 2 horas [35].

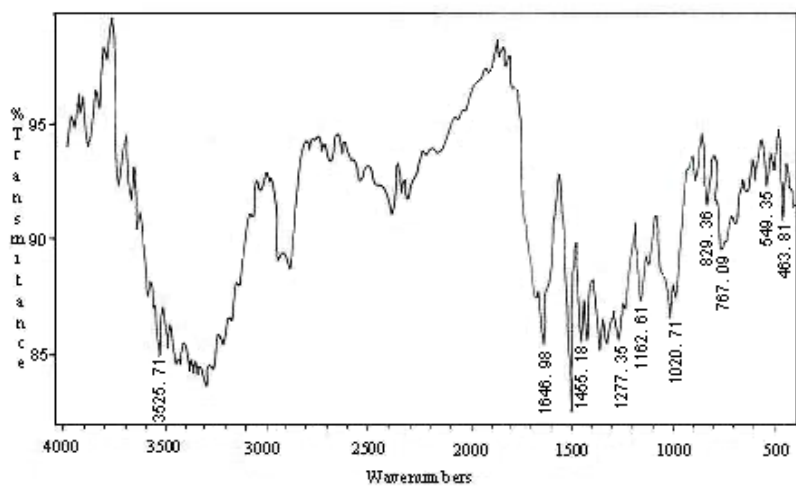
C.N.* (cm ⁻¹)	Tratamiento con HF (5M – 1h) (cm ⁻¹)					<i>Bandas</i>
	S.T. *	150°C	250°C	350°C	450°C	
3744	3740	?*	3742	-	-	Si – OH, (Silanoles)
-	-	?	3677	-	-	
-	-	-	3645	-	-	
-	-	3629	-	-	-	
-	-	-	3618	-	-	
-	-	-	3562	-	-	
3439	3440	-	-	-	3424	O – H, str
2968	-	-	-	-	-	
-	2929	2930	-	2937	-	
2900	?	2889	-	2881	-	
-	2360	-	-	2354	-	
-	-	-	-	2323	-	Región de sobretonos (Aromáticos)
1866	1866	-	-	-	-	Región de sobretonos (Aromáticos)
?	-	-	-	-	-	Región de sobretonos (Aromáticos)

1739	?	?	1741	-	-	C = O, tracción (Aldehído)
?	?	?	1699	1712	-	
1645	1645	1647	1649	-	1630	C = O, str (Urea, Aldehído)
-	-	?	-	1608	-	
h	?	?	1540	?	-	
1515	1513	1510	1510	1508	-	C = C, Aromáticos
1461	1457	1455	1458	-	-	C = C, Aromáticos
1424	1424	1424	1423	?	-	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
1385	1385	-	-	-	-	C – H, rocking en el plano (aldehídos)
-	-	1366	-	-	-	
1337	-	1335	-	-	-	
-	-	-	-	1285	-	
-	-	1277	-	-	-	
?	1268	-	-	-	-	
?	-	-	-	1241	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
h	-	1163	-	-	-	C – O – C, (Éteres Cíclicos)
-	1112	-	-	-	-	
1090	-	-	-	-	1090	Tetrámeros de siloxanos cíclicos
-	1058	-	-	1050	-	Cadenas lineales Pequeñas
-	1031	1021	-	-	-	Trímeros de siloxanos cíclicos
-	-	990	-	-	-	
?	-	-	950	-	-	
-	-	-	-	917	-	
?	?	894	-	-	-	
-	860	-	-	-	-	SiF, SiOH
-	-	829	-	-	-	
799	-	-	-	-	797	Si – C, Tracción de compuestos cíclicos
-	-	767	?	765	-	
668	668	-	-	-	-	
-	-	?	?	648	-	
-	610	-	-	588	604	Si – O – Si, Disiloxanos
576	-	-	?	-	-	
-	?	549	-	?	-	
-	?	?	?	513	-	
466	?	464	-	470	?	O – Si – O, Deformación, [34]

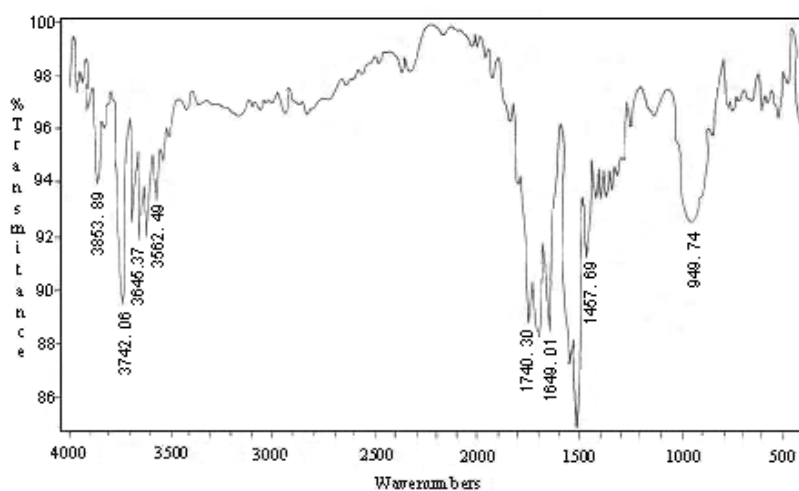
* C.N. = Cascarilla Normal, sin tratamiento químico ni térmico

S.T. = Sin tratamiento térmico

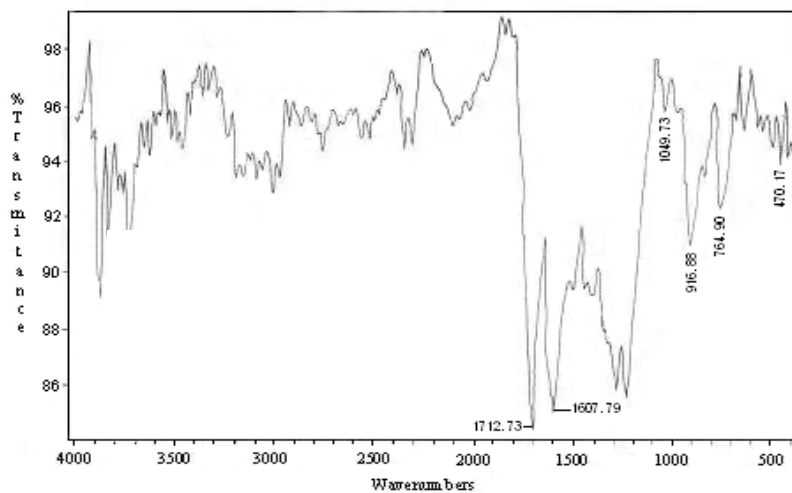
? = Difícil de ubicar exactamente en el espectro pero esta presente.



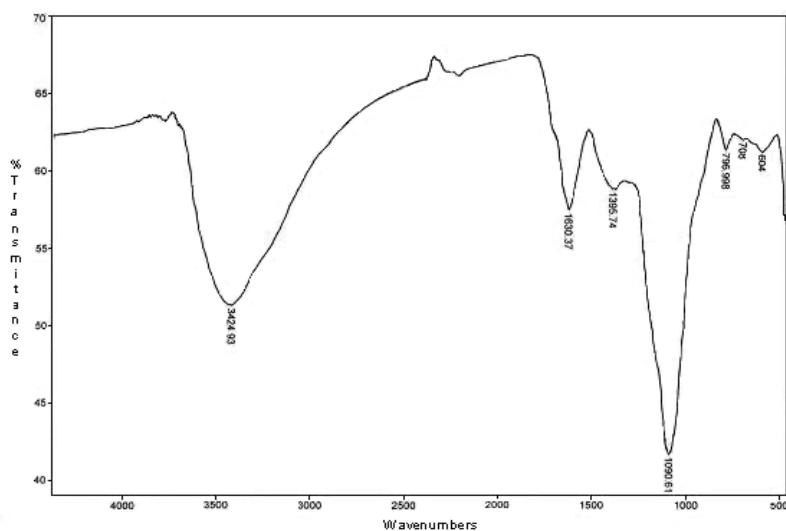
(a)



(b)



(c)



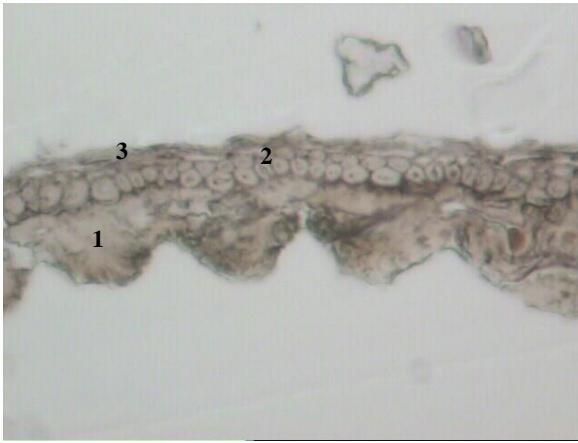
(d)

Figura 36. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras tratadas químicamente durante 1 hora en una solución de HF 5M y luego sometidas a tratamientos térmicos durante 2 horas a: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C y (d) 450 °C.

En la tabla 10 se resumen las observaciones realizadas a las fotografías de las muestras tratadas con HF tomadas con el microscopio óptico. En general, se observa que al incrementar el tiempo de tratamiento se producen cambios muy significativos en la microestructura de la cascarilla, figura 37. De igual manera, la concentración afecta fuertemente la estructura y a concentraciones altas, como la de 15M (figuras 37 (f), (g), (h)), la estructura del tejido sufre daños severos.

Tabla 10. Breve descripción de la evolución de los tejidos de la cascarilla de arroz sometida a tratamiento químico de HF con concentraciones 5M y 15M durante ½ hora, 1 hora y 1 hora y ½ , y 10 M durante ½ hora y 1 hora ½. (1, 2, 3 indica la clase de tejido). La descripción fue asesorada por el profesor Diego Macías del Departamento de Biología de la Universidad del Cauca.

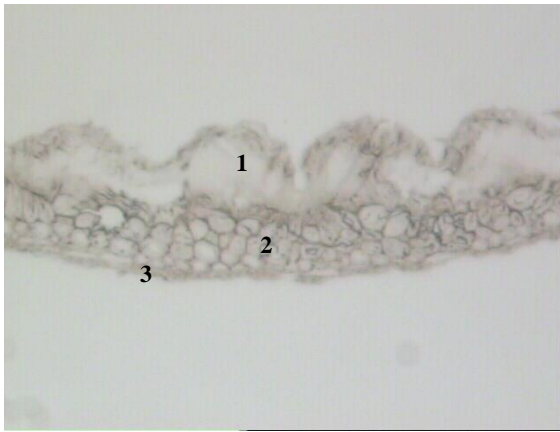
TEJIDO MUESTRA	EXOCARPO (1)	MESOCARPO (2)	ENDOCARPO (3)
Tratamiento 5 M	Tejido uniestratificado. Se observa aun en el tratamiento de ½ hora, con el aumento en el tiempo se va perdiendo el contenido citoplasmático, indicado por los espacios en blanco, pero se sigue conservando intacto las crestas epidérmicas.	Se conserva el tejido biestratificado, con pared celular gruesa en el tratamiento de ½ hora, con el aumento del tiempo se observa que las células ya no están compactas, sobre todo con el tratamiento de una hora y media, también hay algunos rompimientos intracelulares en ambas capas.	Tejido uniestratificado con células delgadas y alargadas, al aumentar el tiempo se observa que en algunas zonas el tejido se rompe. Además el tejido se aparta algo del mesocarpo.
Tratamiento 10 M	Se mantiene la pérdida del contenido citoplasmático en algunas partes del tejido, manteniendo las crestas y dejando una especie de esqueleto.	No se observa la estructura biestratificada. Las células se encuentran más dispersas, sobre todo con el tratamiento de ½ hora.	El tejido se observa con más rompimientos, y en algunas zonas no se observa. También se ve una separación con el mesocarpo en el tratamiento de ½ hora.
Tratamiento 15 M	Se mantiene el tejido uniestratificado en el tratamiento de ½ hora pero algo fragmentado. Con el aumento de tiempo se sigue observando la pérdida del contenido citoplasmático, pero se presenta rompimientos en las crestas.	Se mantiene la estructura biestratificada con ½ hora de tratamiento, pero se observa en algunas zonas una separación intracelular con el exocarpo. Con los otros dos tratamientos ya no se mantiene la estructura en algunas partes de las muestras y se observa células dispersas y desordenadas.	Aun se observa el tejido, pero mas desbaratado, lo cual se incrementa con el aumento en el tiempo de tratamiento. También se mantiene la separación con el mesocarpo.



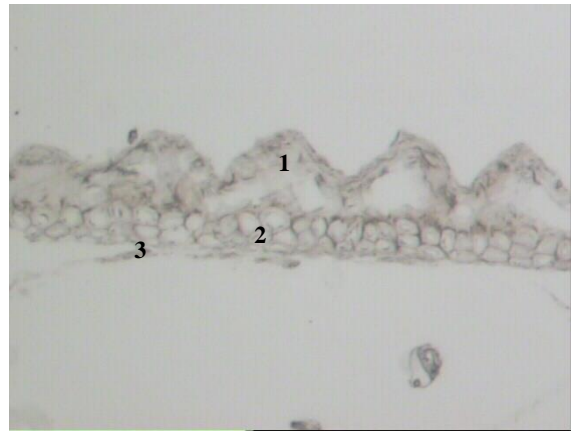
(a)



(b)



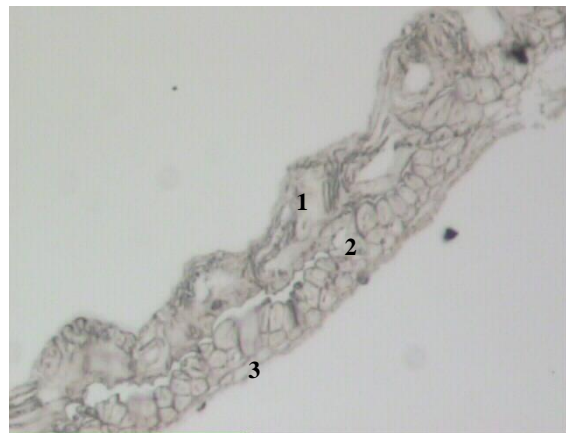
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 37. Fotografías tomadas utilizando un microscopio óptico donde se muestran las características microestructurales de un corte transversal de los tejidos de muestras de cascarilla de arroz tratadas con HF a una concentración 5M durante (a) 0.5 hora, (b) 1 hora, (c) 1.5 horas; a una concentración 10M durante (d) 0.5 horas, (e) 1.5 horas y a una concentración de 15M durante (f) 0.5 hora, (g) 1 hora y (h) 1.5 horas. Aumento 20x

3.1.3. Análisis térmico

Con el fin de determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la cascarilla de arroz sin y con tratamiento químico (HCl y HF), y conocer los intervalos de temperatura donde ocurre la mayor pérdida de peso (reacciones que generen compuestos volátiles que se eliminan) se sometieron muestras a calentamiento a diferentes temperaturas, durante 2 horas, y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

La tabla 11 resume los resultados de pérdida de peso durante la calcinación, a una temperatura dada, de muestras de cascarilla de arroz sin tratamiento (figura 30), una tratada con HCl a una concentración de 0.4M durante cuatro horas y otras tratadas con HF a concentraciones de 5M y 10M (figura 34). Las muestras analizadas se seleccionaron considerando la máxima producción de SiO₂, para el caso del tratamiento con HCl, y los resultados previos de microscopía óptica para las muestras con HF.

Tabla 11. Resultados de la pérdida de peso de la cascarilla de arroz después de someterla a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y durante un tiempo de 2 horas.

Temperatura (°C)	Masa de las muestras de Cascarilla Después del Tratamiento Térmico					
	Cascarilla Normal (g)	Cascarilla tratada con HCl (g)	Cascarilla tratada con HF (g)			
			5M ½ hora	5M 1 hora	5M 1½ hora	10M ½ hora
150	1.9444	1.8282	1.9551	1.8792	1.8728	1.9052
250	1.6649	1.6266	1.6930	1.5517	1.5842	1.6278
350	0.7385	0.7852	0.5050	0.4496	0.4814	0.5164
450	0.3907	0.4480	0.0341	0.0243	0.0129	0.0593
550	0.3942	0.4390	0.0264	0.0135	0.0040	0.0428
650	0.3758	0.4096	0.0119	0.0051	0.0100	0.0160
750	0.3741	0.3952	0.0209	0.0037	0.0096	0.0098

La figura 38 muestra la curva de pérdida de peso al someter la cascarilla de arroz sin tratar, y tratada con HCl, a diferentes temperaturas. El comportamiento de ambas curvas es similar y se observa que el peso empieza a ser constante a partir de los 450°C y adquiere un valor de aproximadamente 0.4 gramos, un 20% del peso inicial de la cascarilla (2 g). La muestra obtenida a esta temperatura es de color blanco indicando la presencia de sílice debido a que la cascarilla pierde gran cantidad de su parte orgánica. La máxima pérdida de masa ocurre entre los 200 y 500 °C donde debe presentarse, principalmente, la oxidación de la parte orgánica de la cascarilla.

Las curvas obtenidas para las muestras tratadas con HF tienen la misma tendencia que las anteriores (figura 39). Aunque su peso empieza a ser constante a partir de los 450°C, el valor del peso de la muestra es muy cercano a cero tal como se ilustra en la figura 39 (b). Este último resultado es muy significativo ya que indica que tratando químicamente la cascarilla con HF se logra eliminar en gran parte la sílice en la cascarilla, “desmineralizar” la muestra, lo cual también se hizo evidente por el color negro que adquirieron las muestras después del tratamiento térmico a 350 °C y no el gris que presentaban las muestras tratadas con HCl o las que no sufrieron ningún tratamiento químico.

En la figura 39 (b) se observa más detalladamente la tendencia de las curvas correspondientes a las muestras tratadas con HF a temperaturas mayores a 450°C; es evidente que la curva que presenta mayor pérdida de peso corresponde a la muestra tratada con HF 5M durante 1 hora.

Con base en este resultado se eligió el tratamiento en HF 5M, durante 1 hora, para “desmineralizar” la cascarilla y fue la muestra que se tomó para caracterizar con espectroscopia infrarroja (figura 35) y asignarle los grupos funcionales correspondientes a las bandas que aparecen en su espectro (tabla 9).

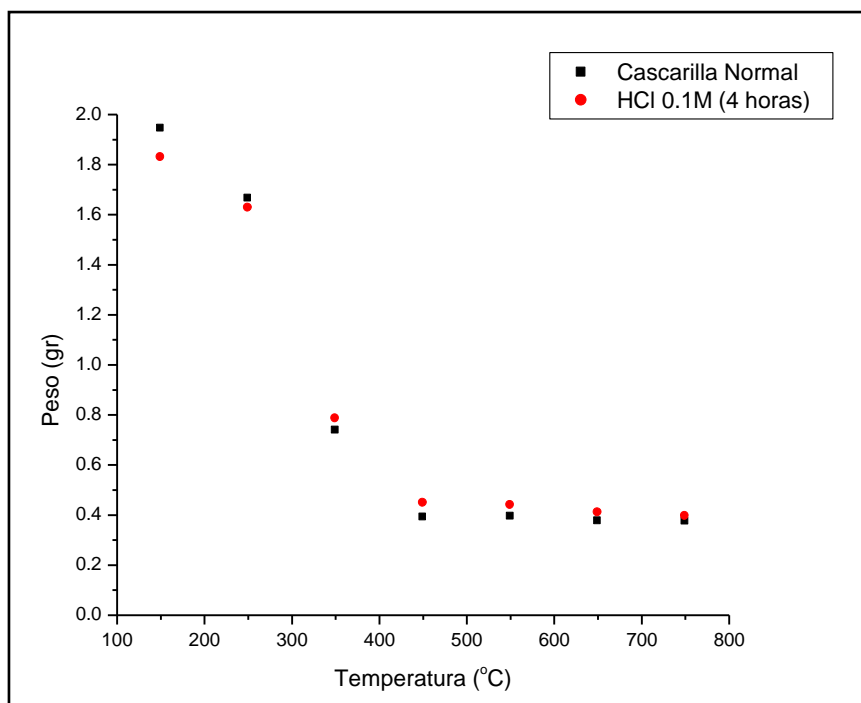
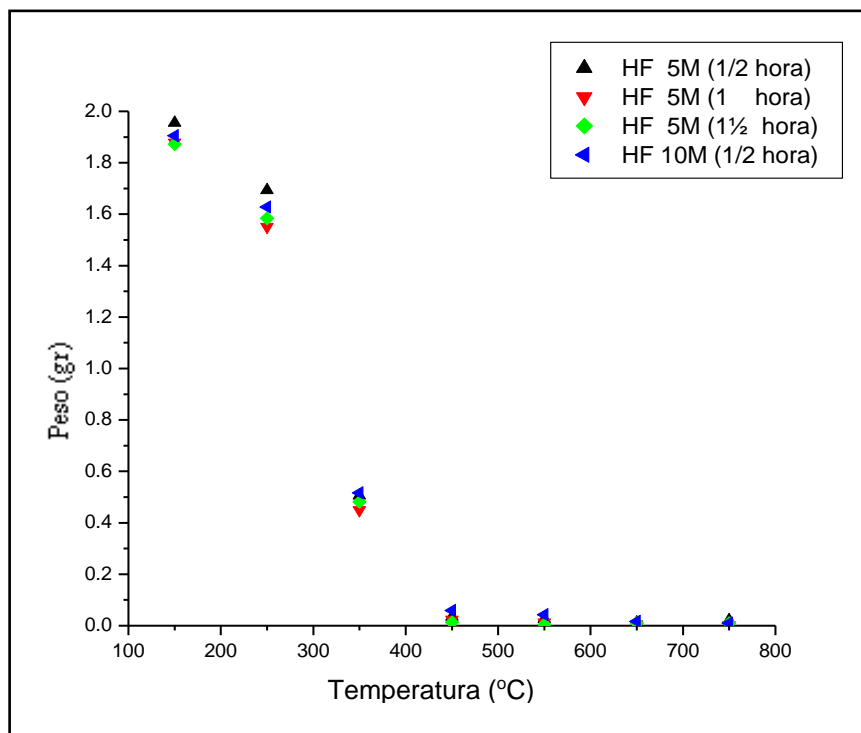
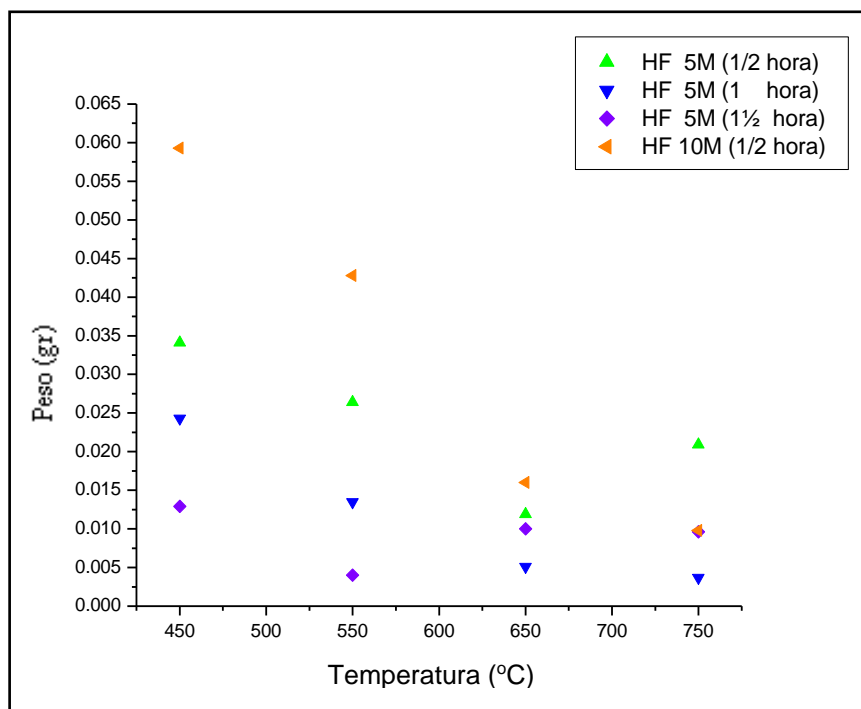


Figura 38. Curva termogravitacional de pérdida de peso (TG), para una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y otra tratada con una solución 0.1M de HCl durante 4 horas.



(a)



(b)

Figura 39. Curvas de pérdida de peso de las muestras de cascarilla obtenidas a partir de los diferentes tratamientos químicos con HF: (a) rango de temperatura entre 150 y 750 °C y (b) para temperaturas mayores a 450°C.

Con base en estos resultados se eligieron las siguientes condiciones de tratamiento para desmineralizar la cascarilla de arroz:

- Ataque químico con ácido fluorhídrico, HF.
- Concentración 5M.
- Tiempo : 1 hora.

La figura 40 muestra la curva del análisis térmico diferencial (ATD) realizado a la cascarilla de arroz natural. En ella es evidente que existen dos intervalos de temperatura muy importantes en los cuales ocurren procesos relacionados principalmente con la descomposición orgánica de la cascarilla de arroz. Por otro lado, los datos de ATD son coherentes con los resultados obtenidos del análisis de pérdida de peso de las muestras de cascarilla (figura 38). El primer pico exotérmico ocurre a los 339 °C y el segundo alrededor de los 444 °C; estos picos corresponden a reacciones de oxidación de la parte orgánica de la cascarilla y a la conformación del SiO₂ amorfo que se obtiene al finalizar el tratamiento térmico (figura 38). La temperatura a la que se presenta el segundo pico exotérmico corresponde, aproximadamente, al inicio de la zona de peso constante de la muestra (figura 38).

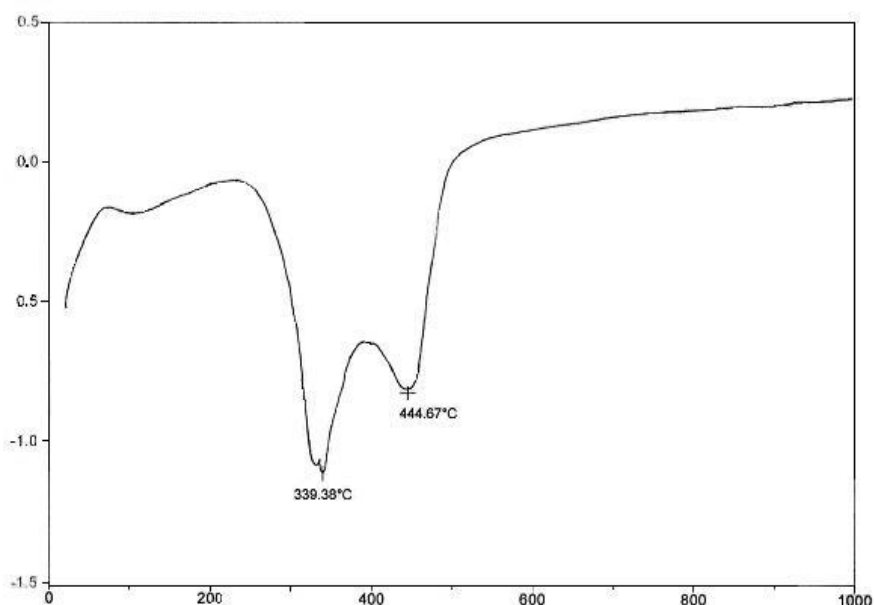
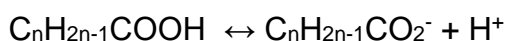


Figura 40. Curva del análisis térmico diferencial, ATD, realizado a una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico.

3.2 OBTENCION DE LAS PELICULAS DE LANGMUIR – BLODGETT

Con el fin de conformar la monocapa de Langmuir – Blodgett sobre la cual se busca favorecer la nucleación de cristales del catión de interés, para luego depositarla sobre un sustrato y tratar de obtener un recubrimiento funcional, se utilizaron los datos obtenidos del estudio anterior sobre biomineralización de silicio en la cascarilla de arroz y la información que hay en la literatura sobre compuestos que se utilizan para conformar monocapa LB [18]. En diferentes trabajos que existen en la literatura se destaca el uso de ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos sustituidos, tintas, ftalocianinas, fulerenos, polímeros y fosfolípidos, entre otros, para la conformación de la monocapa. Considerando las posibles alternativas se optó por utilizar un ácido graso, concretamente el esteárico. Este ácido graso está constituido por una cadena lineal tipo alquil (C_nH_{2n-1}) y termina en un grupo carboxílico (COOH). La presencia del ácido polar le confiere solubilidad en el agua mientras que la cadena de hidrocarburos la previene; este balance de “fuerzas opuestas” es lo que favorece la formación de una monocapa insoluble en la interfase aire/agua. Otro aspecto importante es que la monocapa LB que se fabrique con un ácido graso se puede ionizar, normalmente para $pH \geq 4$. En otras palabras, constituyendo una subfase (sistema por debajo de la monocapa) más alcalina, los grupos polares generan iones H^+ en la subfase e iones carboxilatos en la película a través de la siguiente reacción:



La existencia de iones carboxilatos en la monocapa, lugares de carga negativa, favorece la acumulación en su vecindad de cationes, iones de carga positiva, generando una sobresaturación de los mismos y por lo tanto la posible formación de núcleos de estos elementos en estos lugares (fenómeno ionotrópico).

La determinación de las condiciones más adecuadas para la conformación de la monocapa se indica a continuación.

3.2.1 Medidas de presión superficial

Como ya se mencionó en el capítulo 2, estas medidas son necesarias ya que por medio de ellas se puede determinar la orientación de las moléculas en la monocapa LB a través de los cambios de fase que ocurre a medida que está se comprime. Teniendo en cuenta lo anterior se puede determinar en que momento las moléculas de la monocapa se encuentran más orientadas para iniciar la nucleación de las partículas sobre ella y de este modo mejorar las condiciones para que está se de.

Los resultados obtenidos inicialmente mostraron que el método de limpieza y la altura a la cual se sumergía el portaobjetos eran parámetros que tenían un gran efecto sobre la medida de la tensión superficial del agua. Por ejemplo, para un mismo experimento en el cual solo se vario la altura, los valores promedios de tensión superficial fueron alrededor de 43 Din/cm para una altura de 1 cm y 50 Din/cm para una altura de 0.5 cm, siendo el valor reportado de 72 Din/cm. Los valores bajos de la medida de tensión superficial se deben posiblemente a que aun interviene el ángulo de contacto en estas medidas. Otro factor que influye sobre la medida es el modo como se ubica el portaobjetos en el recipiente rectangular, es decir, si los lados más anchos se ubicaban a lo largo del recipiente o a lo ancho del mismo. En este caso fue evidente que el mejor resultado se lograba cuando los lados anchos del portaobjeto eran ubicados a lo largo del recipiente, lo cual indica que las paredes del recipiente influyen sobre la medida.

Tomando en consideración las anteriores observaciones se estableció que la limpieza del portaobjetos, usado para medir tensión superficial, debería realizarse utilizando el tratamiento con ácidos, que la altura a la cual se debería sumergir el portaobjetos fuera de 0.5 cm y, por último, si el recipiente era rectangular se debería ubicar a lo largo de este. Con base en estas restricciones se realizó un montaje considerando la cercanía del portaobjeto a las paredes de la cavidad rectangular y las características de la superficie del portaobjetos, si estaba húmeda o seca. En la tabla 12 se resumen los resultados de las últimas tres

pruebas realizadas. Estos resultados reiteran el efecto de la cercanía a las paredes, sobre la medida de tensión superficial, así como la humedad de la superficie ya que el ángulo de contacto disminuye, acercándose a cero. Esto último fue evidente a simple vista debido a la forma que adquiere el menisco sobre la superficie del sustrato, figura 41

Tabla 12. Resultados obtenidos de medidas de tensión superficial en agua teniendo en cuenta la cercanía a las paredes y, de manera indirecta, el ángulo de contacto.

Superficie	Tensión superficial (Dinas/cm)		
	X* ~ 3 cm	X* ~ 5 cm	X* ~ 7 cm
Seca	29.52	30.61	37.67
Humedad	52.70	55.24	57.59

* X = distancia medida con respecto a una de las caras del recipiente rectangular.

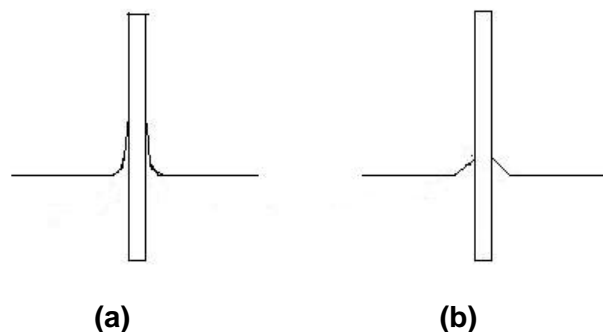
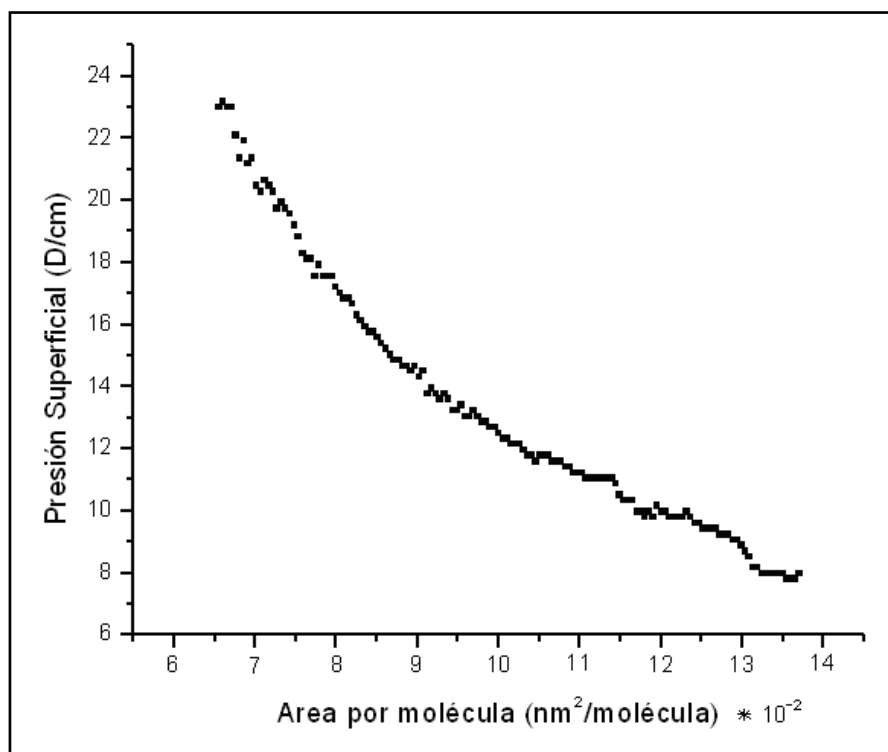
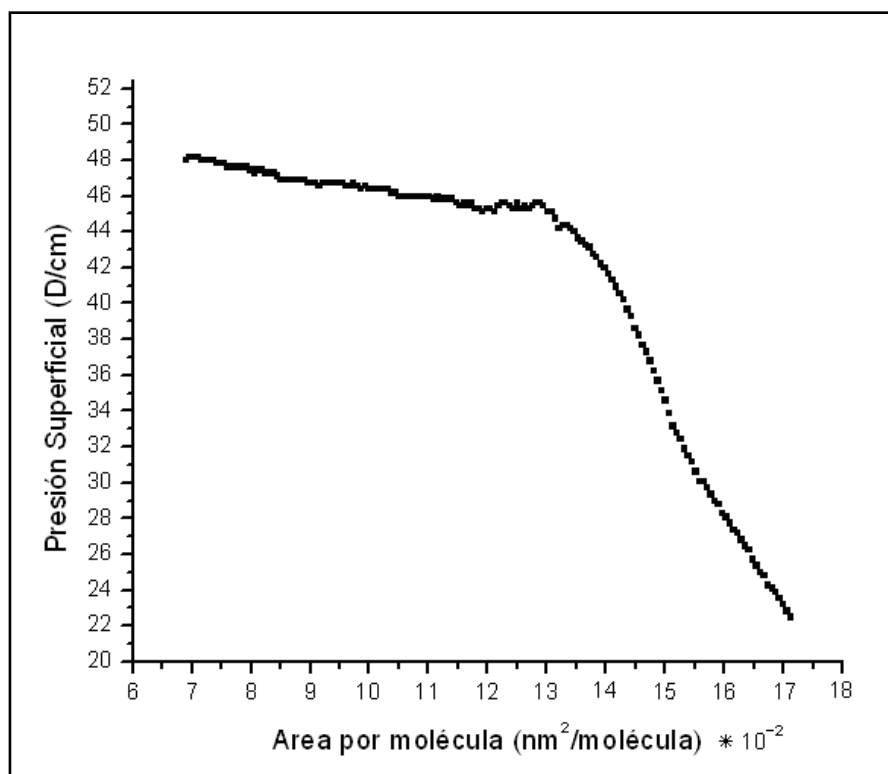


Figura 41. Representación esquemática adquirida por el menisco cuando la superficie esta: (a) humedad y (b) seca.

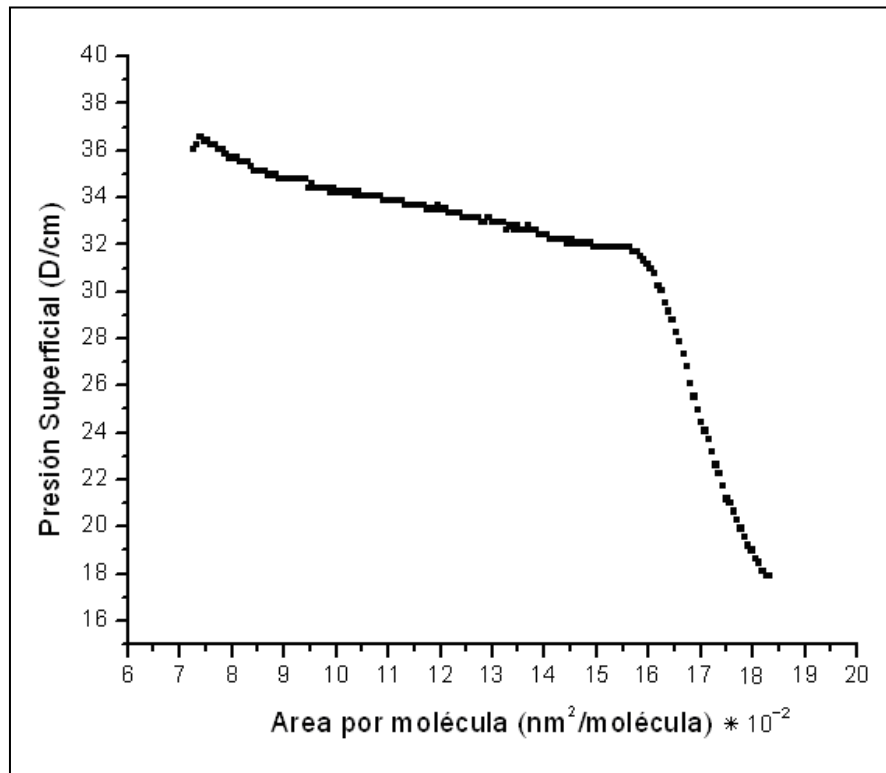
Las medidas de tensión superficial del agua con la monocapa y de la solución de sulfato de hierro con monocapa variando el área por molécula fueron realizadas teniendo en cuenta que la mínima distancia a las paredes fuera de 5 cm y que la superficie del portaobjetos estuviera humedad. Los resultados obtenidos fueron usados para determinar la presión de superficie como función del área por molécula obteniendo las siguientes gráficas, figura 42.



(a)



(b)



(c)

Figura 42. Curvas de presión de superficie vs área por molécula de la monocapa de ácido esteárico preparada sobre: (a) agua, (b) solución de hierro a pH 2.5 y (c) solución de hierro a pH 4.

Se realizaron diferentes pruebas para los tres sistemas en los cuales las curvas obtenidas presentaban la misma tendencia de las gráficas mostradas en la figura 41, para cada sistema, pero los valores no eran reproducibles. Esto se debe posiblemente a impurezas, como polvo y vapores, que afectan fuertemente las medidas. Debido a lo anterior, los resultados obtenidos se tomaron simplemente como aproximaciones. La tendencia de la gráfica para el sistema del agua es totalmente variable y no se pueden determinar las posibles zonas donde ocurren los cambios de fase, mientras que las gráficas obtenidas a partir del sistema de hierro muestran que hay un cambio rápido, inicialmente, y luego empieza a ser casi constante. Con base en lo anterior se optó por trabajar en una región alrededor de 0.16 nm²/molécula, es decir a una distancia entre 16 y 19 cm del borde de la cubeta, para nuclear partículas de hierro sobre la monocapa orgánica,

para ambos valores de pH, región donde más probablemente las moléculas se encuentran orientadas y aun no han comenzado a colapsar.

3.2.2 Conformación de la monocapa y película de Langmuir – Blodgett

3.2.2.1 Sobre la superficie del agua

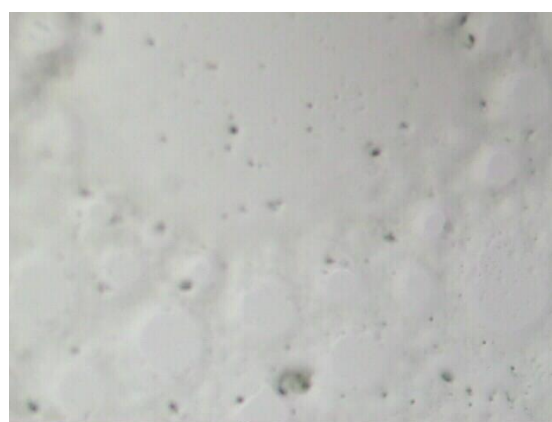
El disolvente seleccionado para diluir el ácido esteárico fue el cloroformo, ya que este solvente diluye fácilmente el ácido graso. Durante la conformación de la monocapa sobre la superficie del agua contenida en un vaso de precipitado se observó que a medida que se agregaban las gotas de ácido diluido éstas siempre tendían a unirse y a ubicarse en el centro. Durante la evaporación del cloroformo se comenzó a esparcir ácido graso hacia los alrededores; cuando éste se evaporó completamente, sobre la superficie del agua, se observó la conformación de una película en el centro del recipiente, con una forma casi circular, y algunas veces alrededor de esta se ubicaban trozos de película más pequeños. Mientras que en la conformación de la monocapa utilizando la cubeta se observó que las gotas de ácido esteárico, que se depositaron sobre la superficie de la solución con una jeringa, no se unían si no que quedaban separadas, y mientras el cloroformo se evaporaba se iba desprendiendo el ácido graso. Cuando se evaporó totalmente el cloroformo se extendió sobre la superficie del agua. A medida que la barrera se desplazaba sobre la superficie, se hizo más evidente la monocapa conformada, la cual se extendió completamente sobre la superficie del agua. Conformada la monocapa LB se procedió a depositarla sobre el sustrato utilizando el método de inmersión.

En la figura 43 se muestran las fotografías tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos obtenidos depositando la monocapa orgánica sobre la superficie del sustrato. Dichos recubrimientos fueron obtenidos utilizando la cubeta considerando tres valores diferentes de área por molécula. En general, se puede apreciar que el recubrimiento no es homogéneo para una misma región, tal como lo indican las figuras 43 (a), 43 (b) y 43 (c) (que corresponde a un valor de área por molécula $\sim 0.20 \text{ nm}^2/\text{molécula}$) y en las figuras 43 (d), 43 (e) y 43 (f) (área por

molécula $\sim 0.16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$). También es evidente que a medida que la monocapa se comprime, la película conformada sobre el sustrato mejora su densidad, se observan poros más pequeños (zona 1 de las fotos), y mayor homogeneidad. Los aglomerados se van disminuyendo como se observa claramente en las figuras 43 (b) y 43 (e). Los resultados indican que las moléculas correspondientes al ácido esteárico se empiezan a alinear a medida que se comprime la monocapa, por medio de la barrera, dirigiendo su cadena orgánica para afuera del agua y su parte polar dentro del solvente.



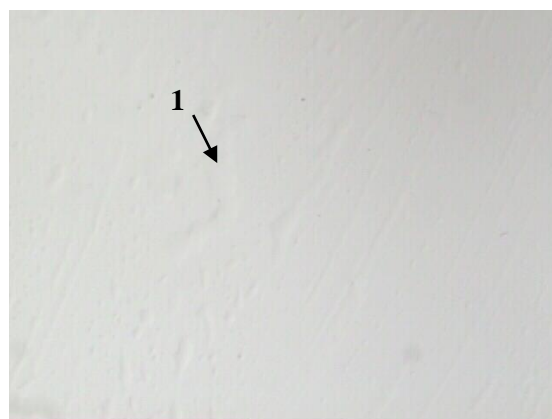
(a)



(b)



(c)



(d)

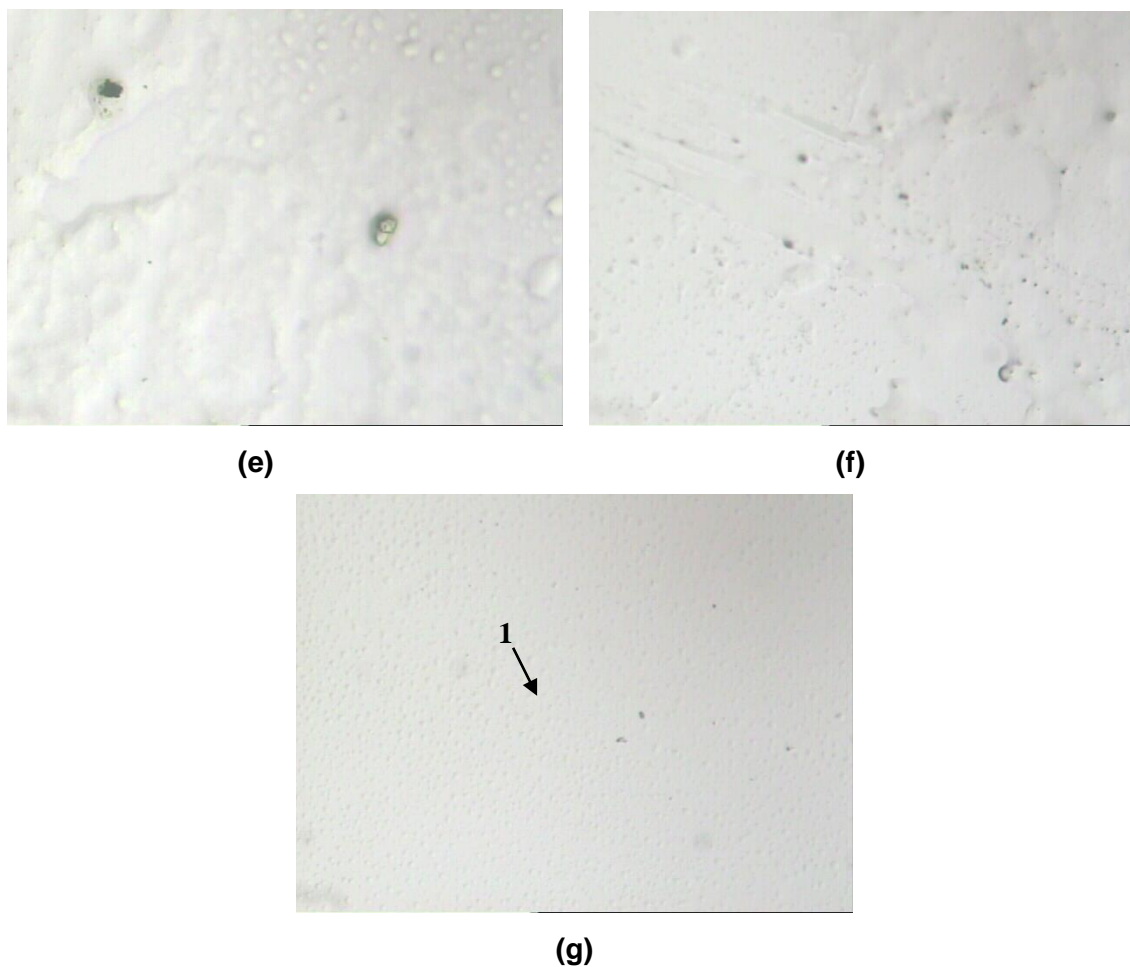
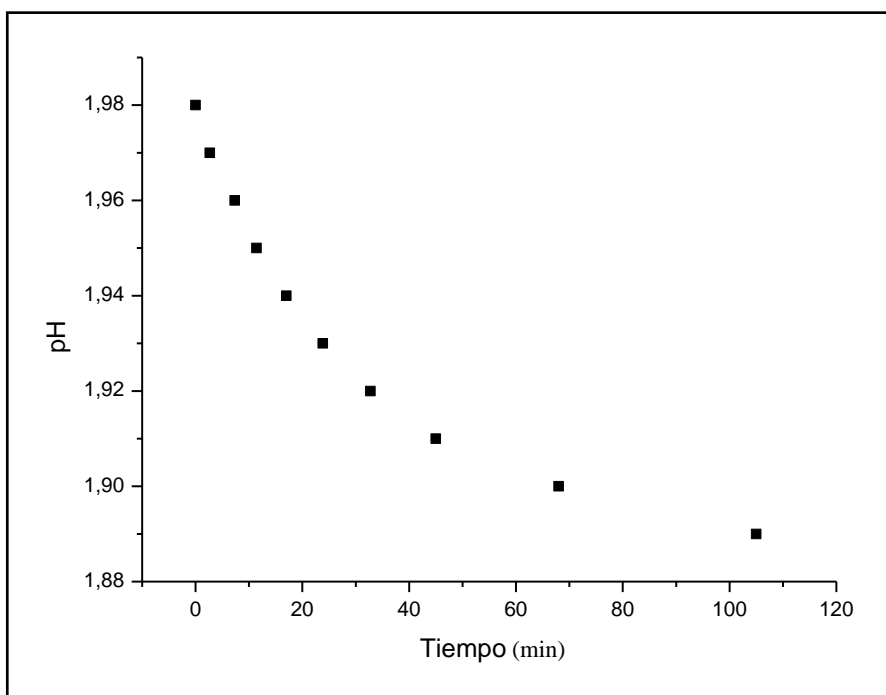


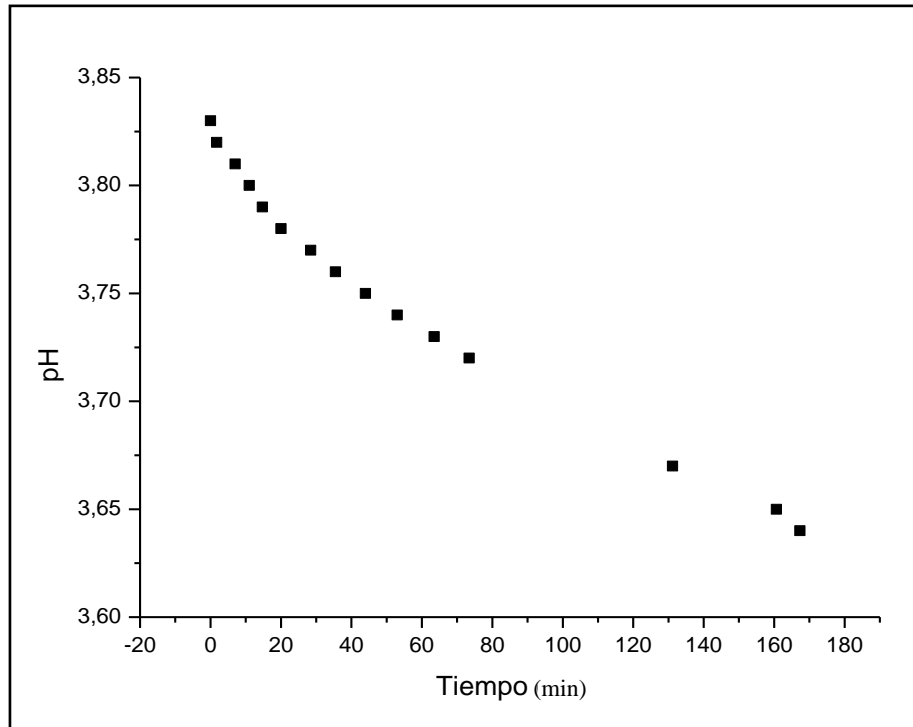
Figura 43. Fotografías tomadas por microscopía óptica de polarización a los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido esteárico conformada sobre una subfase de agua a (a), (b) y (c) $0.20 \text{ nm}^2/\text{molécula}$; (d), (e) y (f) $0.16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$; y (g) $0.12 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Aumento 20X

La figura 44 ilustra las curvas de variación del pH del agua en función del tiempo obtenidas durante la conformación de la monocapa sobre la superficie del agua considerando diferentes valores iniciales de pH. De las gráficas se puede concluir que la conformación de la monocapa ocasiona que el pH disminuya. La disminución del pH se debe básicamente a que se desprende hidrógeno del grupo terminal del ácido graso, COOH , ocasionando el aumento de la concentración de iones H^+ en la solución. También se observa que la rapidez con la cual se disminuye el pH, y la cantidad que disminuye, depende de que tan básica o ácida este el agua donde se adicionan las gotas de ácido esteárico. Entre más básico sea el ambiente en el agua, por ejemplo el $\text{pH} \sim 9$, el valor del pH disminuye más

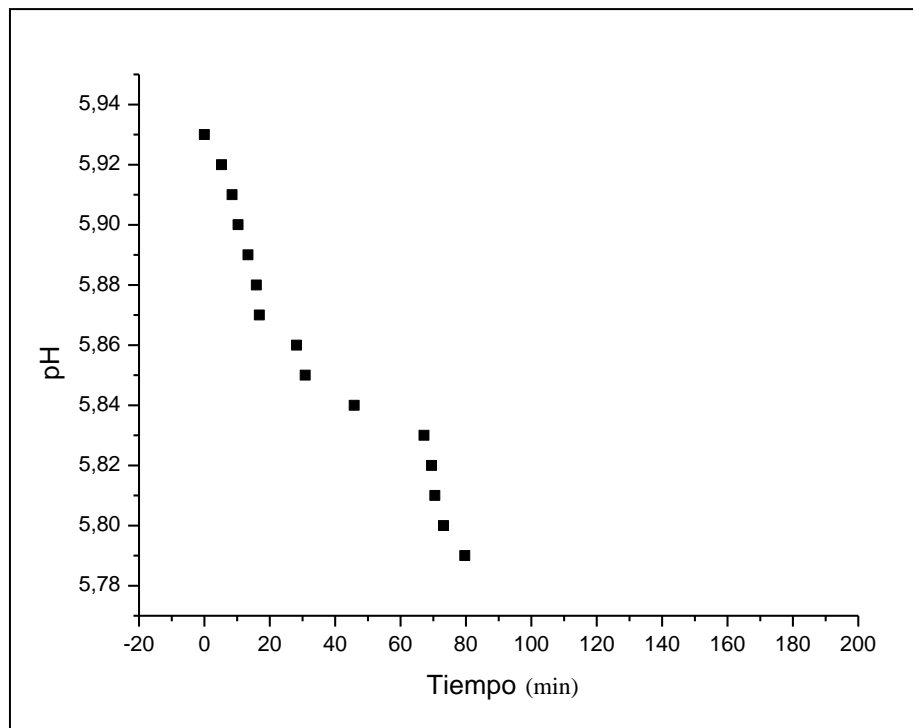
rápidamente si se compara con un sistema más ácido cuando está es más ácida, por ejemplo el pH ~ 2, y que la que la disminución del pH es mayor para el sistema más básico. Hay que tener en cuenta que lo que disminuye el pH no es muy grande debido a la poca cantidad de ácido esteárico que se utilizó para estas pruebas. Estos resultados son de gran importancia, ya que el desprendimiento de H^+ indica que la monocapa formada en la superficie del agua se esta ionizó, y esto favorece la nucleación sobre ella; al desprenderse el hidrogeno del grupo terminal COOH, la superficie queda cargada negativamente.



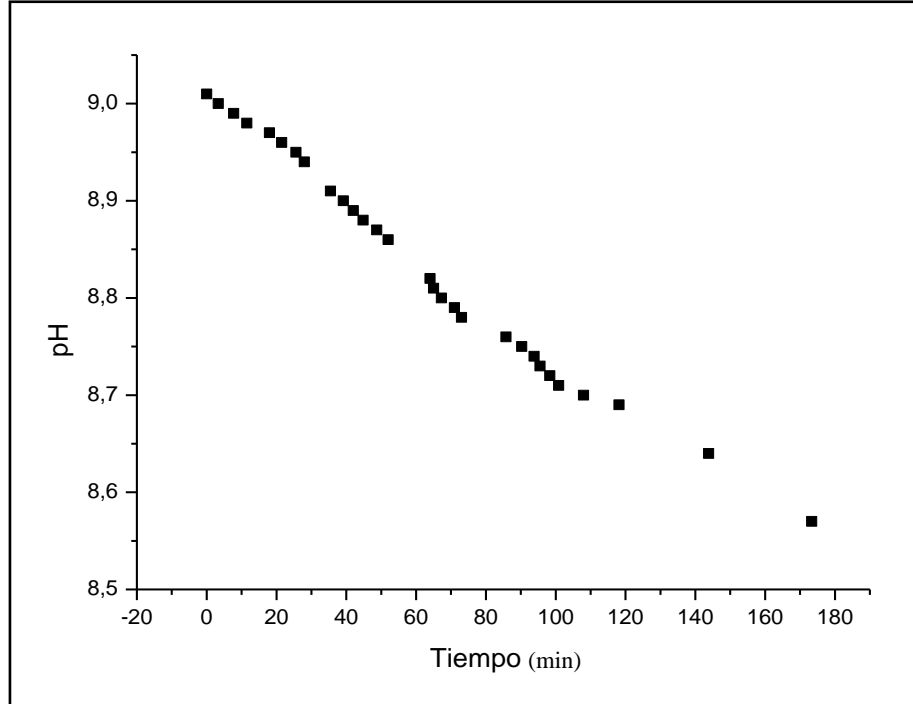
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44. Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agregó ácido esteárico sobre la superficie del agua a pH (a) ~ 2, (b) ~ 4, (c) ~ 6 y (d) ~ 9.

3.2.2.2 Sistema que contiene hierro

La conformación de la monocapa sobre la solución de hierro que se almacenó en el vaso precipitado se comportó de forma similar al caso del agua. En las primeras pruebas se pudo observar que la apariencia de la monocapa conformada sobre la superficie de la solución de sulfato de hierro era mejor al aumentar el tiempo, posiblemente porque más hierro se nuclea sobre la superficie orgánica. Con respecto al valor del pH de la solución, se observó que también afectaba la textura y la homogeneidad de la monocapa conformada; para valores de pH bajos estos dos parámetros mejoraban de una manera más lenta comparada con los valores de pH altos. Lo anterior se puede justificar considerando que la solución es más estable a valores de pH bajos, donde la formación de precipitante es más lenta. La figura 44 muestra dos recubrimientos preliminares que fueron obtenidos a partir de la solución de sulfato de hierro a pH 2.5 que se almacenó en el vaso precipitado

conformado en diferentes instantes del envejecimiento. En la figura 45 se puede observar que el recubrimiento que se obtiene no es realmente homogéneo y que el tiempo de envejecimiento influye en la conformación de la película ya que se obtiene un recubrimiento más uniforme con la solución con mayor tiempo de envejecimiento. El tratamiento térmico a 400°C, realizado a los recubrimientos obtenidos en esta parte, no fue lo mejor ya que al observarlos con microscopía óptica algunas regiones se habían calcinado, figura 46, donde posiblemente más compuesto orgánico se acumuló debido a pliegues que se pudieron formar en la película.

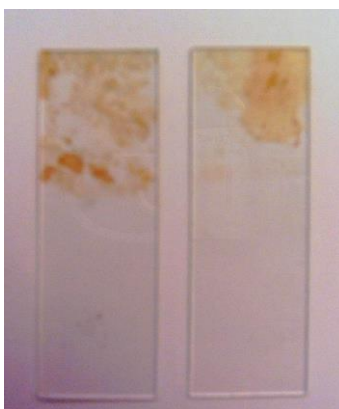


Figura 45. Fotografía de los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido esteárico depositada sobre una solución de hierro a pH 2.5, contenida en un vaso precipitado y con tiempos de envejecimiento de un día, recubrimiento de la parte izquierda, y dos días, recubrimiento de la parte derecha.

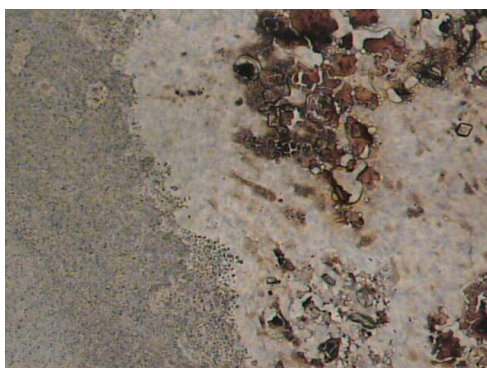


Figura 46. Fotografía tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos obtenidos a partir de una monocapa de ácido graso depositada sobre una solución de hierro contenida en el vaso precipitado. Aumento 20X.

La presencia de hierro sobre la superficie orgánica, y por lo tanto sobre el recubrimiento, se justifica con base en los resultados obtenidos de los espectros de EDX. En la tabla 13 se indican los porcentajes de los elementos presentes en un recubrimiento obtenido a partir de la solución de hierro a pH 2.5 contenida en el vaso de precipitado y con un tiempo de envejecimiento de dos días. El oxígeno y el silicio son los elementos más abundantes debido a que el sustrato utilizado fue un vidrio de sílice; además estos resultados reiteran el pequeño espesor de la película, una monocapa, ya que se obtiene también información de la composición del sustrato (Si, O, Na, K y Ca principalmente).

Tabla 13. Porcentaje de contenido en peso de los elementos presentes en el recubrimiento obtenido a partir de una solución de sulfato de hierro a pH 2.5 contenida en un vaso de precipitado.

Elemento	Peso (%)
O	61.13
Na	6.76
Mg	2.32
Si	38.26
S	0.62
K	0.41
Ca	7.01
Fe	7.61

Teniendo en cuenta las observaciones previas se seleccionaron dos valores de pH para realizar los ensayos de conformación de la monocapa LB en la cubeta; los dos valores seleccionados fueron 2.5 y 4. El comportamiento del ácido graso y la conformación de la monocapa sobre la superficie de la solución de sulfato de hierro contenida en la cubeta, se dio de manera similar a como ocurre en el agua, para ambos valores de pH. Después de pasado un cierto tiempo de desarrollo del proceso fue más evidente la formación de la monocapa sobre la superficie. La apariencia de la monocapa conformada sobre la solución de pH 2.5 fue muy similar tanto en el vaso de precipitado como en la cubeta pero, en esta última, se

observó un poco más extendida. La monocapa que se conformó en el vaso de precipitado para la solución de hierro con pH 4 fue muy rígida y presentaba pliegues, figura 47 (a), mientras que haciendo uso de la cubeta se logró conformar una monocapa mas lisa y extendida, figura 47 (b) (zona 1), pero no muy homogénea ya que se observaba espacios en la superficie, figura 47 (b) (zona 2). En general se puede concluir que la conformación de la monocapa es óptima cuando se usa la cubeta y se “comprime” las moléculas de ácido esteárico con la barrera. En la figura 47 (c) se observa la superficie de la solución de hierro a la cual no se le adicionó ácido esteárico.

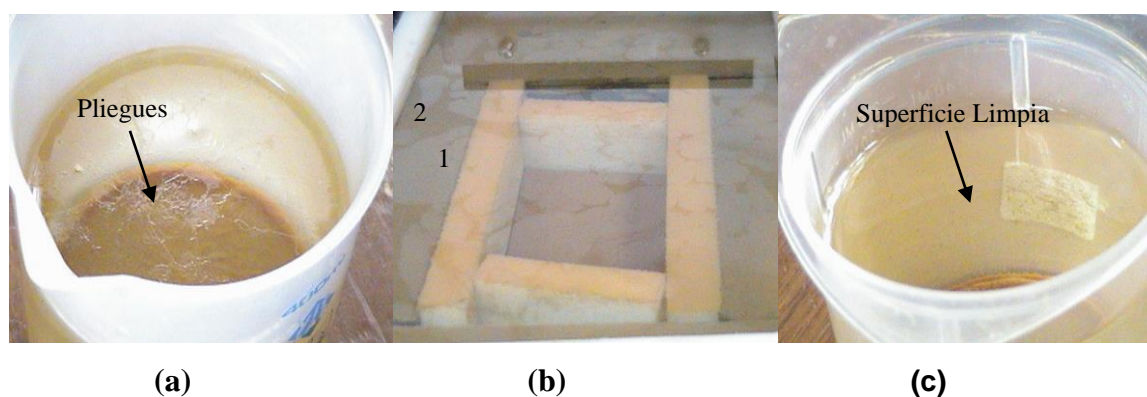


Figura 47. Fotografías tomadas a la superficie del sistema de hierro con pH 4 y con monocapa en (a) un vaso de precipitado, (b) en la cubeta y (c) sin monocapa en un vaso de precipitado.

Los espacios que se observan en la monocapa, zona 2 de la figura 47 (b), pueden ser reducidos en tamaño, o eliminados, a medida que se comprime la monocapa, como se observa en la figura 48, además se observa que la apariencia de la monocapa mejora hasta cierto punto donde ella empieza a colapsar y se empiezan a formar pliegues.

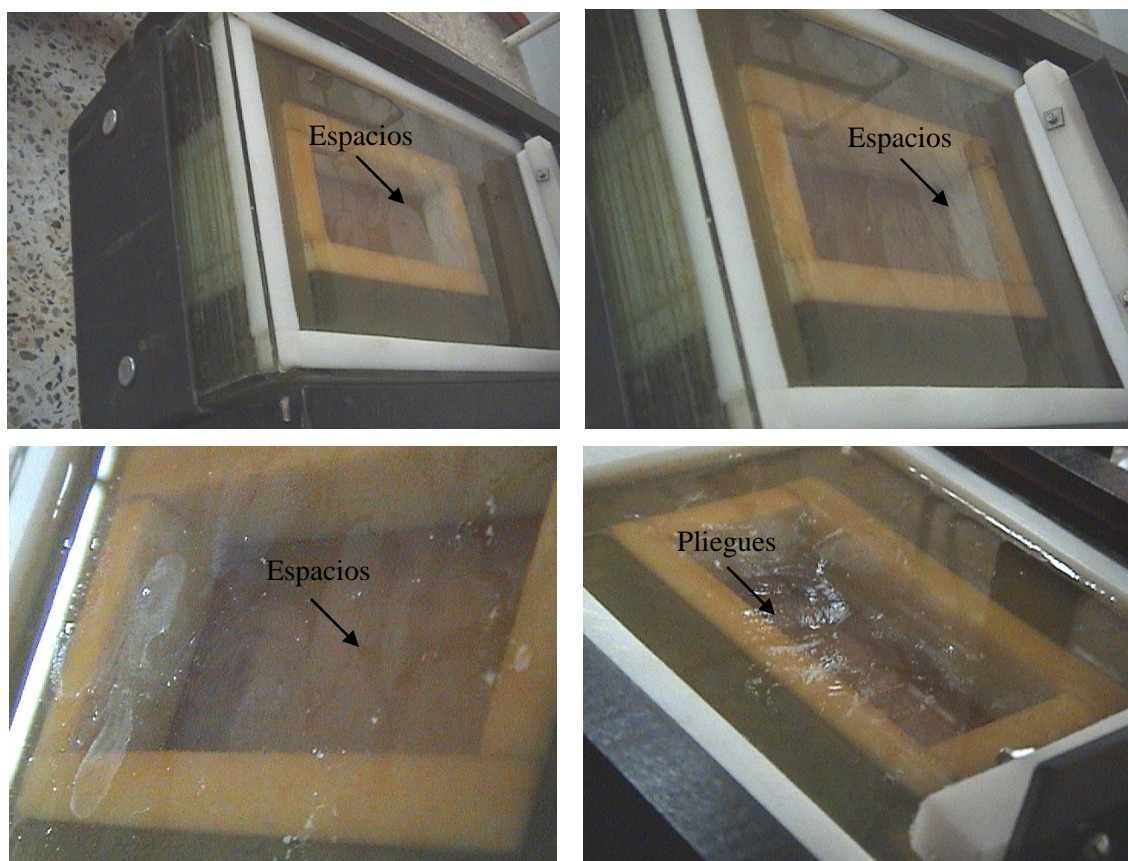


Figura 48. Secuencia de fotografías tomadas a medida que se comprime la monocapa conformada sobre la superficie de una solución de hierro a pH 4 contenida en la cubeta.

Los recubrimientos obtenidos al realizar la inmersión del sustrato de vidrio dentro de la solución que contenía hierro y la monocapa de ácido esteárico fueron observados con microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión. Estas dos técnicas fueron útiles para comprobar la nucleación de partículas de hierro sobre el sustrato orgánico, concretamente sobre el grupo carboxilo (COOH) del ácido esteárico, y determinar la morfología y el tamaño de las partículas. En la figura 49 se muestran las fotografías obtenidas después de realizar la inmersión del sustrato de vidrio en la solución de hierro a pH 2.5, figura 49 (a), y a pH 4, figura 49 (b).

En estas fotografías se observa que el sustrato cuya inmersión fue realizada en el vaso de precipitado que contenía sólo la solución de óxido de hierro, sustrato número 1 de la figura 49, presenta simplemente una mancha de color amarillo

claro para el pH de 2.5 y oscuro para el pH de 4. Por medio de microscopía óptica se pudo observar la presencia, muy espaciada, de cristales en forma hexagonal y ovalada, figura 50 (a), para el sustrato cuya inmersión se realizó en la solución de pH 2.5. Para la solución de pH 4, solo fue evidente la formación de un cluster de hierro, figura 50 (b). La razón por la cual se observa cristales en el recubrimiento obtenido en la solución de pH 2.5 es que en la solución de sulfato de hierro hay gran cantidad de complejos de hierro en solución que al sobresaturarse favorecen la formación de los cristales.

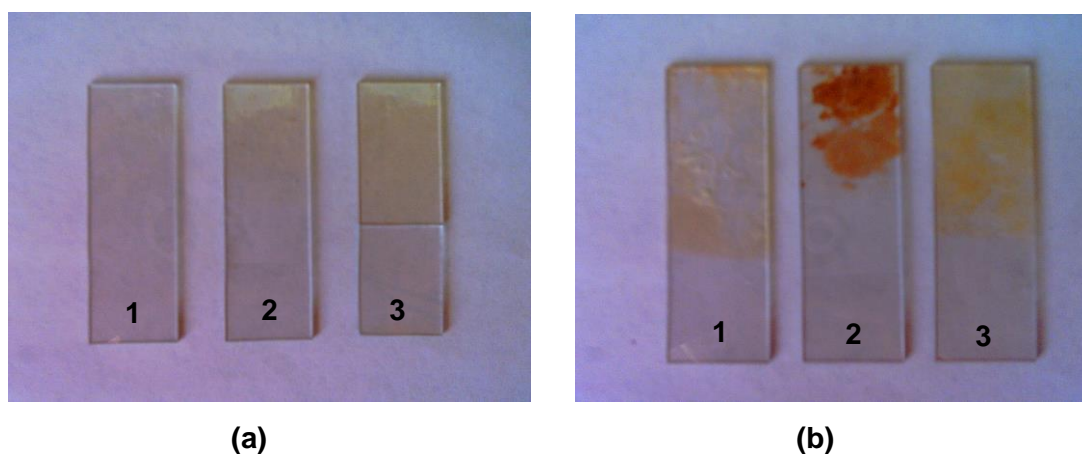
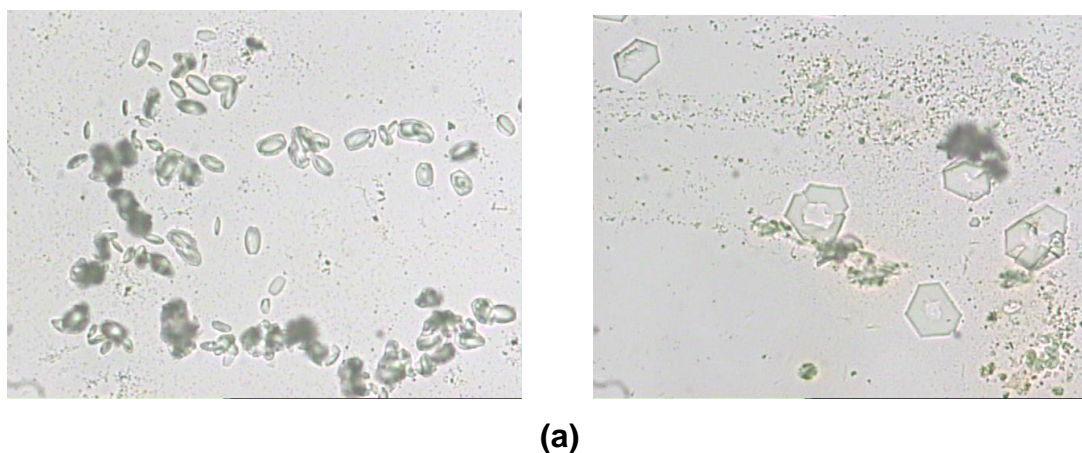
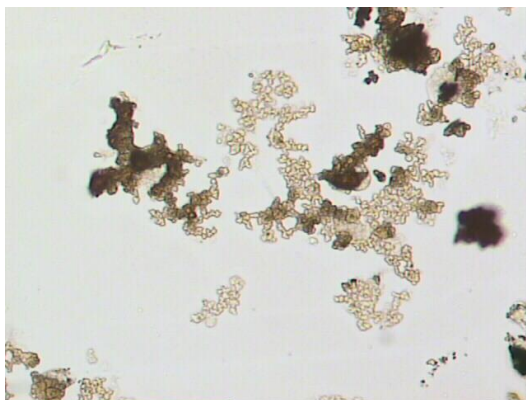


Figura 49. Fotografías tomadas a los sustratos con recubrimientos obtenidos después de hacer la inmersión en la solución de hierro con un tiempo de envejecimiento de 4 días y a un pH de: (a) 2.5 y (b) 4. El número 1 corresponde al sustrato cuya inmersión se realizó en el vaso de precipitado sin monocapa, el 2 corresponde al sustrato cuya inmersión se realizó en el vaso de precipitado donde había una monocapa y el número 3 es para el sustrato cuya inmersión se realizó en la cubeta.





(b)

Figura 50. Fotografías tomadas con microscopía óptica de los sustratos con recubrimientos obtenidos de la solución de hierro con un tiempo envejecimiento de 4 días sin monocapa a pH: (a) 2.5 y (b) 4. Los recubrimientos fueron tratados térmicamente a 300°C.

A simple vista se observa que las películas que fueron obtenidas de la solución almacenada en el vaso de precipitación con monocapa, sustrato número 2 de la figura 49, son poco homogéneas para los dos valores de pH, Las fotografías obtenidas con microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos, a partir de soluciones a pH 2.5 y 4 y con un tratamiento térmico de 300 °C, se observan en la figura 51 y 52 respectivamente. Para la solución a pH 2.5, es evidente la presencia de pequeños cristales, en la zona media del recubrimiento, cuya morfología y tamaño no son homogéneos, figura 51 (a). En el borde superior del recubrimiento se observa también pequeños cristales, figura 51 (b), pero de manera más esporádica. Las fotografías tomadas al recubrimiento conformado, de la solución a pH 4, muestran una película no homogénea en la cual se observa, en general, como una especie de dominios, figura 52. La figura 52 (b) muestra los resultados obtenidos al someter el recubrimiento a un tratamiento térmico a 300 °C; en general, se observa que dichos dominios se encuentran bien definidos.

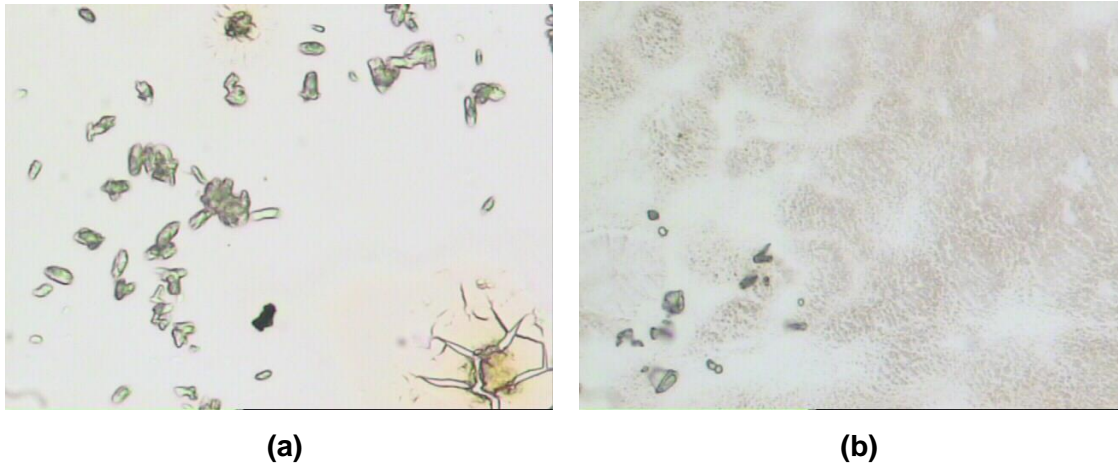


Figura 51. Fotografías tomadas con microscopía óptica de un recubrimiento obtenido de una solución de hierro a pH 2.5 con monocapa, con un tiempo de envejecimiento del sistema de 4 días en un vaso de precipitado y tratado térmicamente a 300°C . Tomadas (a) en la zona media del recubrimiento y (b) en el borde superior del recubrimiento.

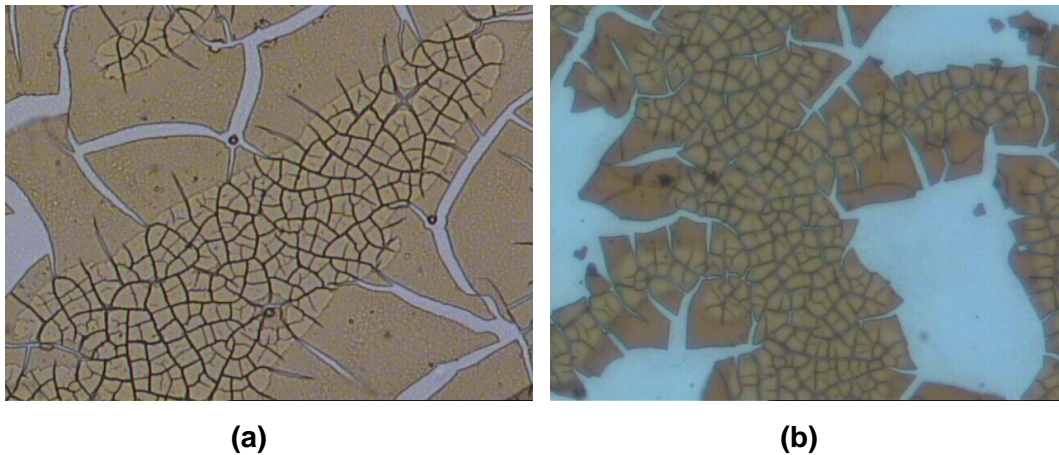


Figura 52. Fotografías tomadas por microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos a través de una solución de hierro a pH 4 con monocapa con un tiempo de envejecimiento de 4 días en un vaso de precipitado. (a) Sin tratamiento térmico y (b) Con tratamiento térmico a 300°C.

Es evidente la presencia de una película sobre los sustratos con recubrimientos obtenidos de soluciones contenidas en la cubeta, sustrato número 3 de la figura 49. Las fotografías tomadas a los recubrimientos conformados a partir de la solución a pH 2.5 se muestran en la figura 53. En dicho recubrimiento se observa pequeños cristales cuya morfología no es homogénea (ovalados, alargados, sin forma). En la figura 54 se puede apreciar las fotografías tomadas a los

recubrimientos obtenidos de una solución a pH 4. En general es evidente la presencia de una película no homogénea, ni compacta en todo el espacio recubierto. En dichas fotografías se observa una especie de puntos negros que son evidentes en gran parte del recubrimiento. Las fotografías tomadas a los recubrimientos, después de ser tratados térmicamente a 300 °C, muestran que para el caso de la solución a pH 2.5 se logra observar partículas elongadas, en la parte inferior y en la parte media de la zona donde se ubica el recubrimiento, cuyo tamaño de partícula no es homogéneo, figura 53 (b), mientras que en el caso de pH 4 la cantidad de puntos negros se hacen más evidentes, figura 54 (b). Estos puntos negros pueden corresponder a aglomerados de partículas que han nucleado sobre la monocapa tal como se observa más adelante en las fotografías obtenidas con MET.

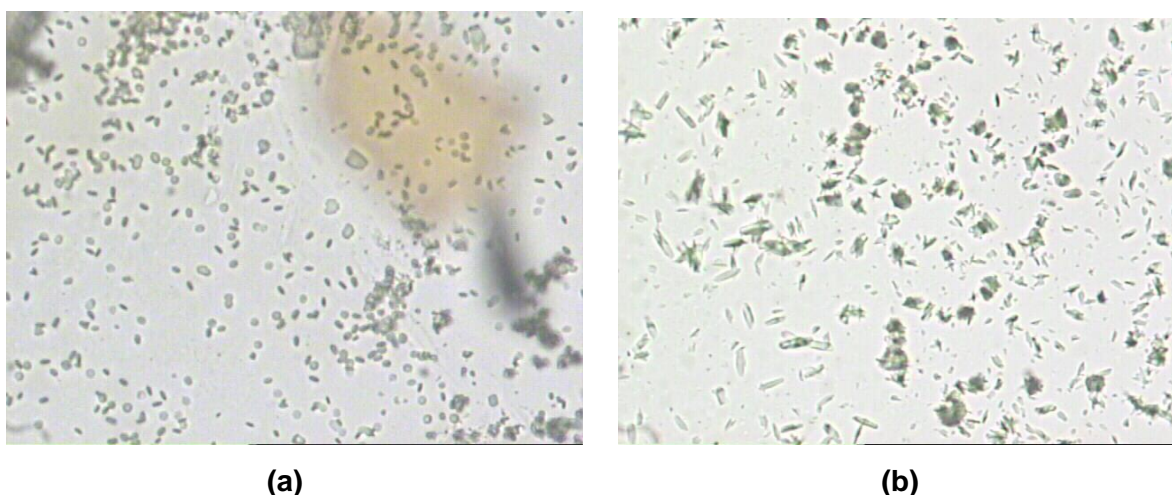


Figura 53. Fotografías tomadas con microscopia óptica de los sustratos con recubrimientos obtenidos de soluciones de hierro a pH 2.5, con monocapa, envejecidos 4 días en reposo en la cubeta, (a) sin tratamiento térmico (aumento 20 X) y (b) con tratamiento térmico a 300 °C (Aumento 40X).



Figura 54. Fotografías tomadas con microscopía óptica de los sustratos con recubrimientos obtenidos de soluciones de hierro a pH 4 con monocapa dejados durante 4 días en reposo en la cubeta, (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a 300°C.

Las fotografías obtenidas con microscopía electrónica de transmisión, para la monocapa conformada en la solución de sulfato de hierro a pH 2.5, no muestra una morfología en especial y además el tamaño de partícula que se obtiene es micrométrico, figura 55 (a). Por otro lado las partículas depositadas en el fondo presentan una morfología especial, hexágonos, figura 55 (b), pero su tamaño de partícula sigue siendo micrométrico. Para el caso de la monocapa conformada en la solución a pH 4 se observa que la morfología de las partículas nucleadas son agujas de tamaño nanométrico, figura 56 (a), mientras que las partículas que fueron depositadas en el fondo presenta en algunas zonas una morfología hexagonal, figura 56 (b), cuyo tamaño es micrométrico, mientras en otras partes no es evidente ningún tipo de morfología sino que se observan aglomerados, figura 56 (c).

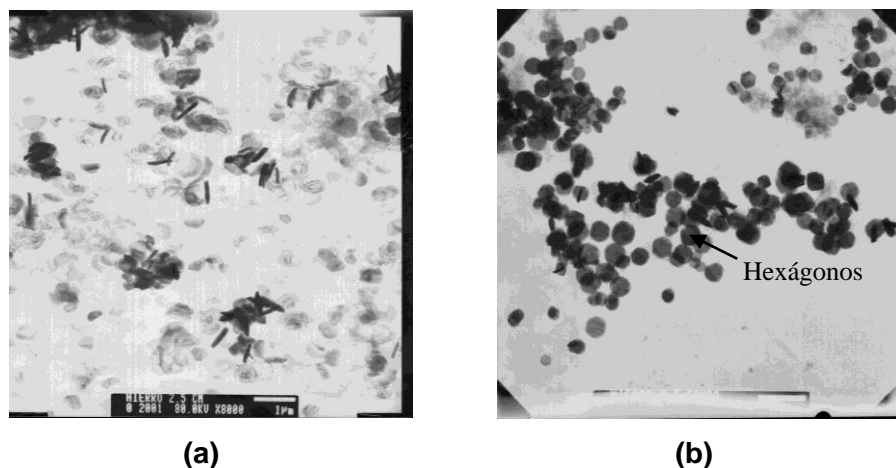


Figura 55. Fotografías tomadas con microscopía electrónica de transmisión de la nucleación de hierro a pH 2.5 sobre: (a) monocapa de ácido esteárico, (b) en el fondo de la cubeta.

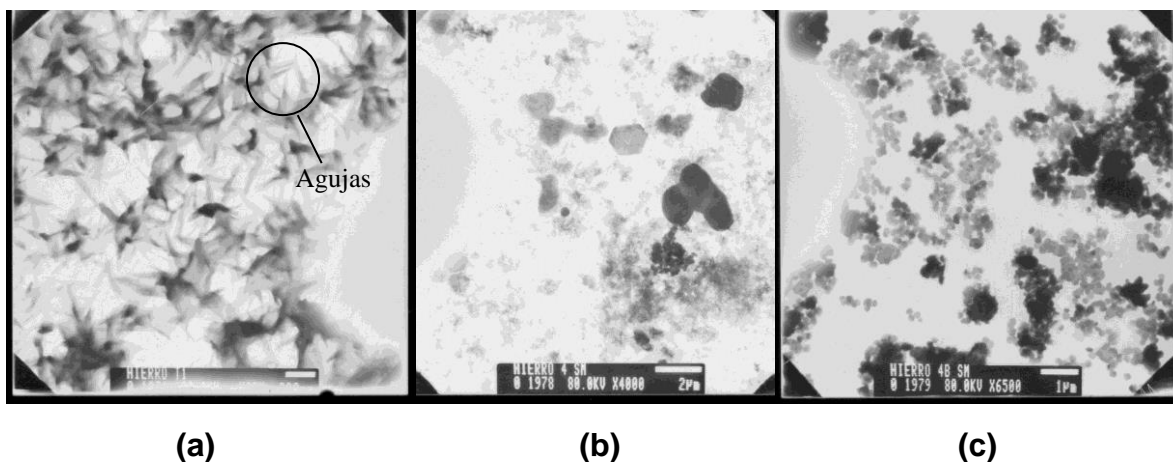
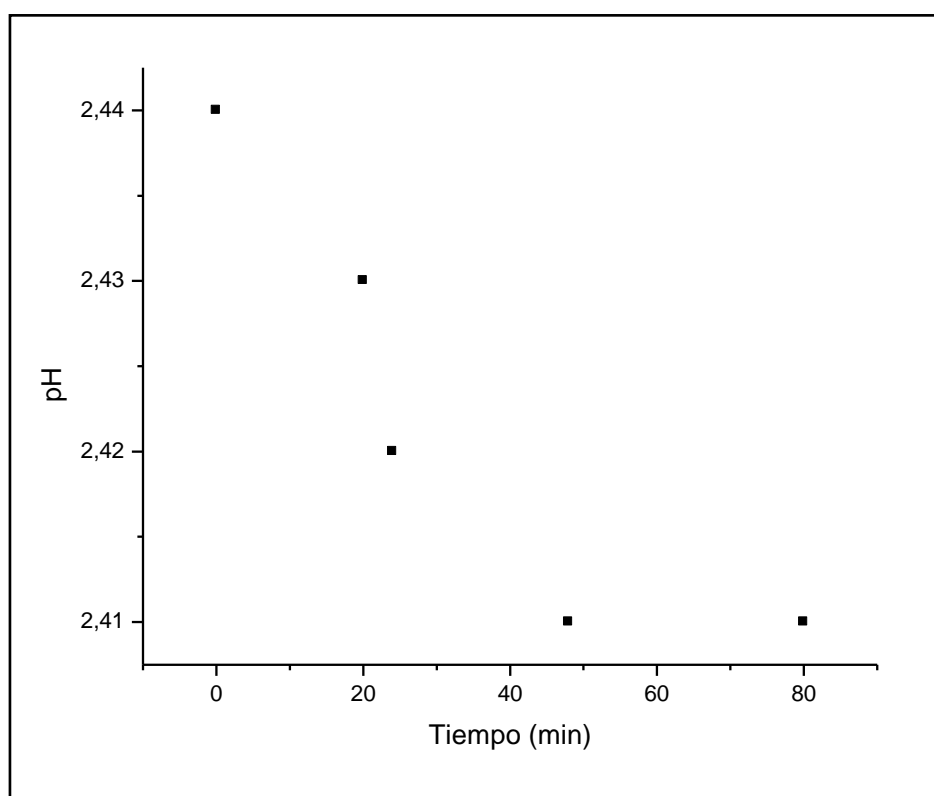


Figura 56. Fotografías tomadas por microscopía electrónica de transmisión de la nucleación de hierro a pH 4 sobre: (a) monocapa de ácido esteárico, (b) y (c) en el fondo de la cubeta.

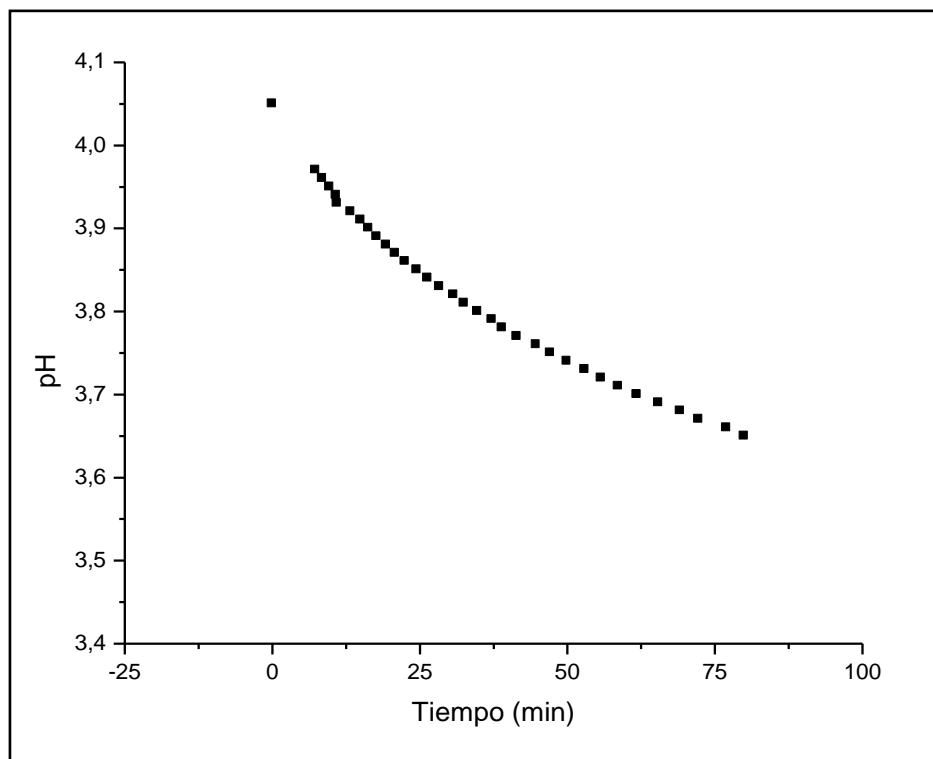
Los resultados obtenidos en esta parte tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica de transmisión fueron positivos para la solución de hierro a pH 4, ya que se logró nuclear partículas de hierro con una morfología definida y un tamaño de partícula homogéneo sobre la monocapa de ácido esteárico.

Por último se presentan los resultados obtenidos de las curvas de variación del pH en función del tiempo para la solución de sulfato de hierro a pH 2.5, figura 57 (a), y

a pH 4, figura 57 (b), soluciones a las cuales se les había adicionado ácido esteárico. La tendencia de ambas gráficas es disminuir el valor del pH con el tiempo, pero la velocidad a la cual cada una de estas lo hace es diferente, siendo la solución a pH 4 la más rápida en reducir este valor. Lo anterior explica porque los resultados obtenidos tanto en microscopía óptica como en microscopía electrónica de transmisión son óptimos para la solución a pH 4 ya que es evidente que la monocapa se encuentra ionizada.



(a)



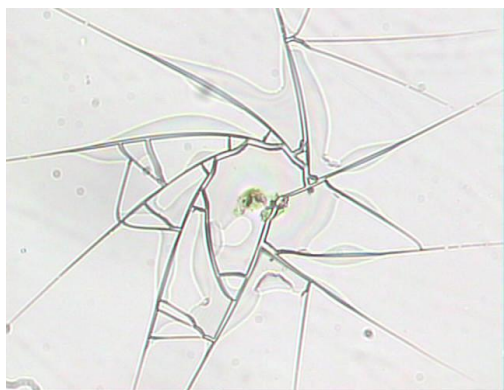
(b)

Figura 57. Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agregó ácido esteárico sobre la superficie de solución de sulfato de hierro a un pH (a) 2.5 y (b) 4.

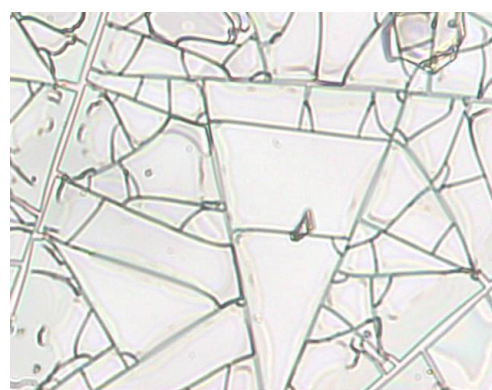
3.2.2.3 Sistema que contiene sílice

Para este sistema no se pudo conformar la monocapa de ácido esteárico sobre la superficie del sol de sílice, debido a que al adicionar una gota de ácido esteárico sobre su superficie se diluía. Lo anterior se debe a que tanto el precursor de sílice empleado como el solvente usado para diluir el ácido esteárico, cloroformo o hexano, son de la misma naturaleza, es decir, ambos son orgánicos. A pesar de lo anterior, y para poder obtener alguna información sobre este sistema, se optó por utilizar el ácido esteárico disuelto en hexano ya que el etanol, utilizado para diluir el TEOS, tiene una densidad mayor, contrario a lo que sucede con el cloroformo, y de este modo se trataba de mantener el ácido orgánico sobre la superficie del sol de sílice.

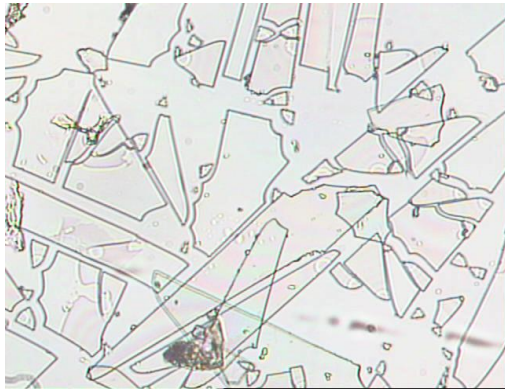
Aunque no se pudo comprobar la conformación de la monocapa LB de ácido esteárico sobre el sol de sílice, se pudo observar que para valores de pH menores a 2 se obtenía un recubrimiento que a simple vista presentaba una especie de “pedazos de cristal” transparentes adheridos al sustrato de vidrio. Para valores de pH cercanos a 2, el recubrimiento que se obtenía era transparente y no se podían observar características del mismo utilizando microscopía óptica. A valores de pH más altos no se observó ninguna película sobre el sustrato. En la figura 58 se muestran las fotografías obtenidas con microscopía óptica de recubrimientos conformados a partir de una solución de sílice con un valor de pH igual a 1. Las figuras 58 (a) y (c), son recubrimientos obtenidos del sol al cual se le agregaron gotas de ácido esteárico, mientras que las figuras 58 (b) y (d) son recubrimientos que se obtuvieron a partir del sol sin ácido graso; los anteriores recubrimientos fueron conformados después de haber dejado el sol envejeciendo uno y tres días respectivamente. En dichas fotografías se observa que todos los recubrimientos son similares.



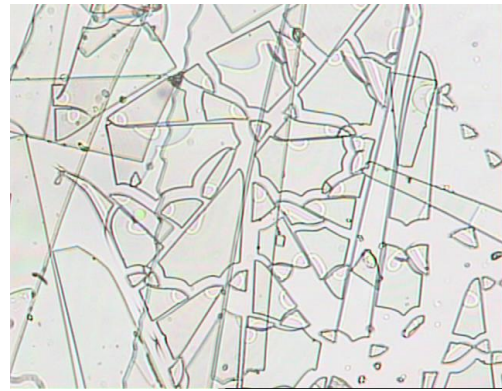
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 58. Fotografías tomadas con microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos de una solución de sílice con un valor de pH igual a 1: (a) con ácido graso, y (b) sin ácido graso después de un tiempo de envejecimiento de un día y, (c) con ácido graso y (d) sin ácido graso después de un tiempo de envejecimiento de tres días. Aumento de 20X.

El sol anterior se dejó envejecer durante 5 días después de los cuales el valor de pH, de la solución de sílice a la cual se le había agregado ácido graso, fue de 1.74 mientras que para la misma solución, a la cual no se le agregó ácido graso, el pH fue de 1.77. Las soluciones de sílice a las que se les adicionó ácido graso, y se dejaron reposar durante dos días, se utilizaron para conformar películas sobre el sustrato. La figura 59 muestra las fotografías que se tomaron con microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones anteriores. Se puede observar que el recubrimiento obtenido del sol que se dejó envejecer sin agregarle el ácido graso inicialmente, figura 59 (a), es diferente al que se obtuvo del sol que ya contenía el ácido graso desde el inicio, figura 59 (b).

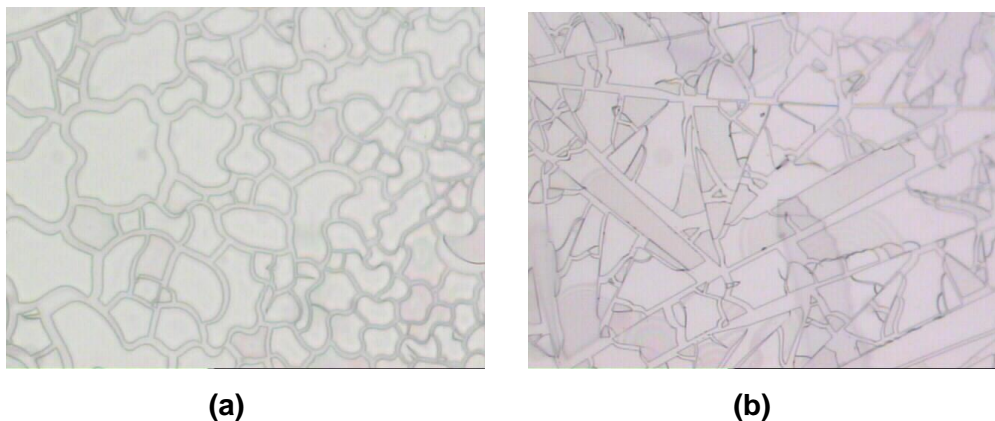
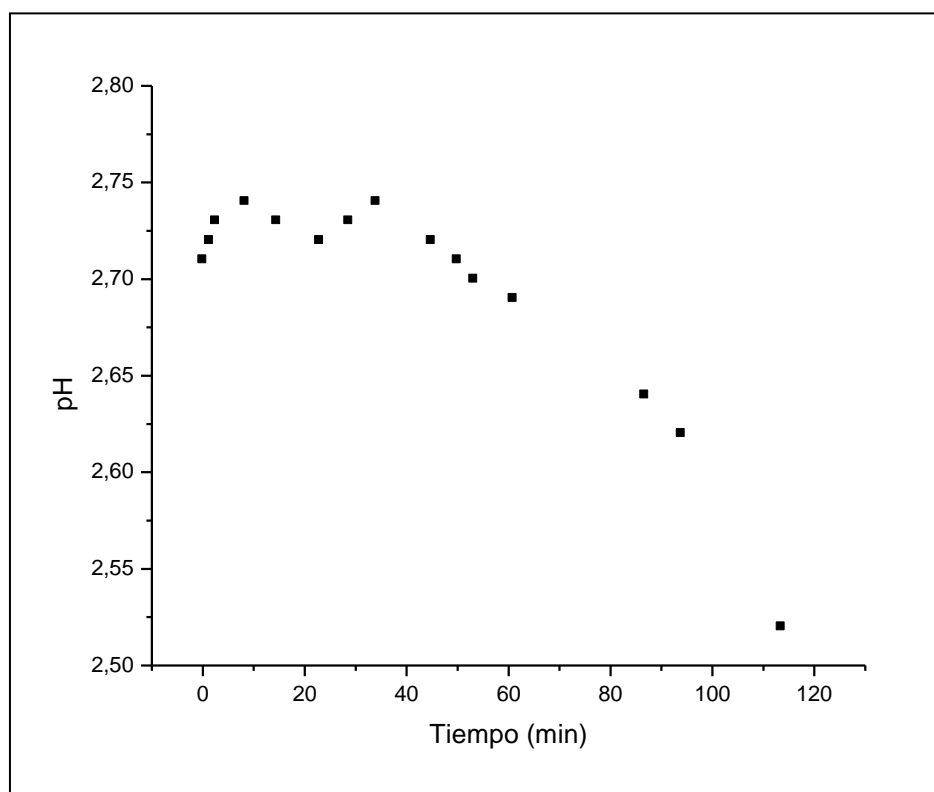


Figura 59. Fotografías tomadas por microscopia óptica a partir de los recubrimientos obtenidos de la solución de sílice, con 2 días de envejecimiento, con pH 1 que se habían dejado envejecer durante 5 días después de los cuales se agregó ácido graso a la solución de sílice que tenía con anterioridad (a) monocapa y (b) sin monocapa. Aumento de 20X.

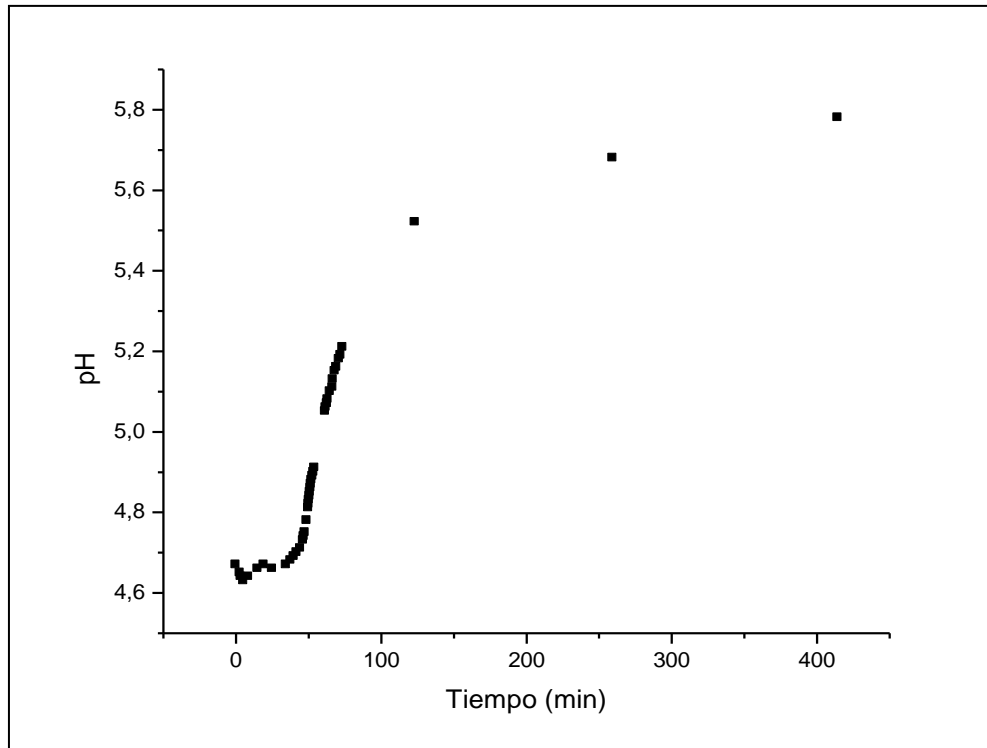
Las anteriores diferencias no se pueden explicar con rigurosidad debido a que el sistema es inestable y durante el tiempo que se dejó envejecer el sol ocurren reacciones de hidrólisis y condensación que alteran el sistema. Además no se puede distinguir si el recubrimiento del sustrato se conforma a partir del sol o es el resultado de la nucleación de partículas de SiO_2 sobre la monocapa LB, para los recubrimientos obtenidos tanto en la figura 58 como en la figura 59; aparentemente tiene mayor efecto la primera fuente que la segunda. Por lo tanto es necesario realizar un estudio más detallado de los recubrimientos obtenidos para poder determinar si hay algún efecto del ácido graso sobre la conformación del recubrimiento.

Los resultados de las medidas de pH realizadas al sol de sílice, a diferentes valores de pH después de haber agregado ácido esteárico, se muestran en la figura 60. Hay que tener en cuenta que las medidas de pH realizadas a este sistema son relativas ya que la solución en estudio contenía alcohol lo que exige de un electrodo especial o de realizar los cambios necesarios en la ecuación que rige el comportamiento del pH del sistema. Para el caso estudiado no era necesaria tanta exactitud ya que el objetivo era simplemente seguir las variaciones de pH con el tiempo. De las gráficas se puede inferir que el sistema es bastante

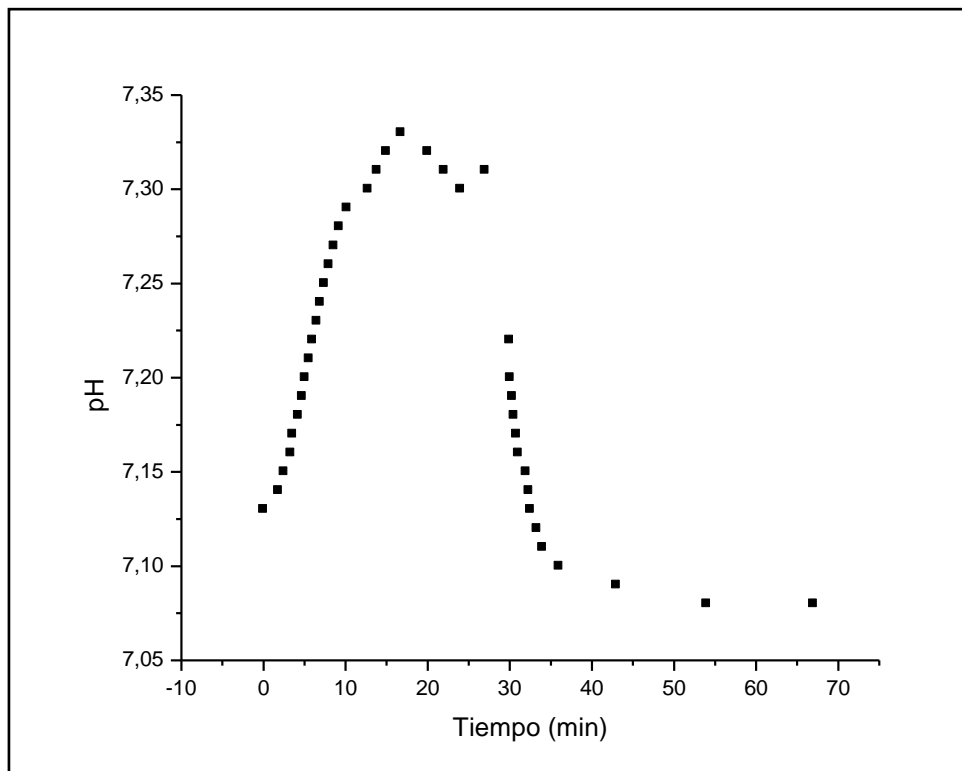
inestable ya que las variaciones no son similares para los diferentes valores de pH, tal como sucede en el caso del agua y en el sistema de hierro, pero se puede observar que para valores altos de pH 7.13 y 8.8, la tendencia de la dos gráficas es muy similar; ambas tienden a incrementarse en los primeros minutos y luego decrece el valor de pH. Este comportamiento indica que inicialmente se genera OH^- en el sistema y que posteriormente hay una liberación de H^+ que puede provenir de las reacciones de hidrólisis en el sol más que del desprendimiento de H^+ de los grupos funcionales COOH de la “posible película” LB que se forme en la superficie.



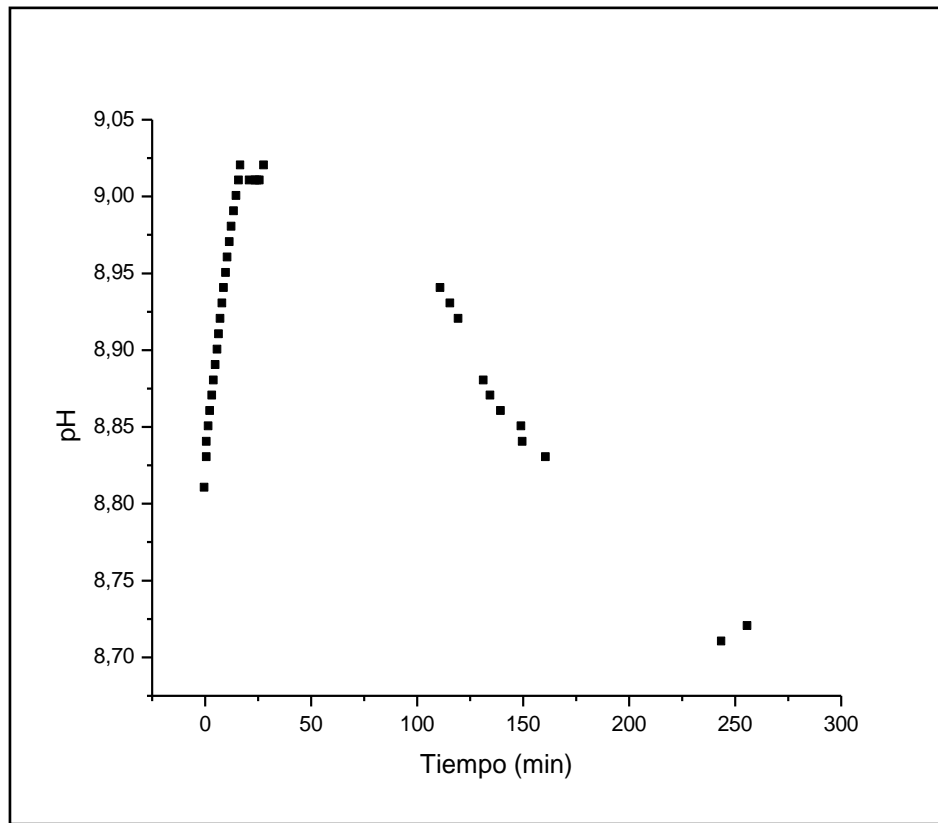
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 60. Curvas de pH vs Tiempo obtenidas cuando se agregó ácido esteárico sobre la superficie del sol de sílice a un pH (a) 2.71, (b) 4.7, (c) 7.1 y (d) 8.8

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- 1- Los tratamientos químicos con HCl, 0.1 M durante 4 horas, y HF, 5 M durante 1 hora, son adecuados para eliminar impurezas en la ceniza obtenida de la cascarilla de arroz y para la desmineralización de la misma, respectivamente. Con el ataque con HCl se eliminan impurezas tipo Na, K, Ca, y Al, principalmente y se afecta levemente la parte orgánica. Al realizar el ataque con HF la cascarilla pierde gran contenido de sílice sin afectar la parte orgánica.
- 2- Combinando el tratamiento químico de la cascarilla de arroz, en una solución 0.1 M de HCl, con un posterior tratamiento térmico, se obtiene una ceniza blanca constituida principalmente de SiO₂, con una pequeña impureza de hierro (ppm), y que presenta un alto valor de superficie específica.
- 3- Los grupos funcionales determinados en la parte orgánica de la muestra tratada en una solución acuosa 5M de HF, son aldehídos, cetonas y aromáticos. Dichos grupos constituyen una parte importante de la estructura de las macromoléculas presentes en la cascarilla de arroz; los dos primeros forman parte de los carbohidratos de celulosa y hemicelulosa, y el último de la lignina. La parte inorgánica de la cascarilla de arroz está constituida por tetrámeros de siloxanos cíclicos que se transforman en cadenas lineales largas al ser tratada térmicamente.

- 4- Las observaciones por microscopía óptica de la muestra de cascarilla de arroz sin ningún tratamiento químico muestran tres tipos de tejido en su estructura, endocarpo, mesocarpo, y exocarpo. El tratamiento con HCl afecta la estructura de los tres tipos de tejidos, causando rompimientos celulares y desprendimiento entre ellos, a medida que se aumenta el tiempo. Con HF se afecta inicialmente el exocarpo eliminando el contenido citoplasmático sin afectar su estructura a concentraciones bajas pero a una concentración más fuerte de HF se empieza a afectar bastante la estructura completa de la cascarilla. A partir de estos resultados y de los resultados en microscopía de barrido se puede concluir que la sílice muy probablemente nuclea en aquellos lugares donde existe celulosa y concretamente en la parte externa de la cascarilla de arroz.

- 5- Utilizando los resultados de biomineralización obtenidos en este trabajo, y algunos provenientes de la literatura, se pudieron conformar monocapas de Langmuir Blodgett (LB) sobre la superficie del agua utilizando para ello ácido esteárico, el cual posee un grupo carboxílico terminal, COOH, en su estructura. Aunque no se optimizó la conformación de la monocapa, tema de un futuro trabajo, se usó como sustrato orgánico para la nucleación de hierro y sílice, obteniéndose resultados ilustrativos y orientadores de este proceso.

- 6- Para la conformación de las monocapas LB, la medida de la presión superficial es importante ya que ella indica la conformación o no de la monocapa y el grado de "ordenamiento" de las moléculas en la misma. Estas medidas son afectadas fuertemente por parámetros como la limpieza, la altura a la cual se sumerge el sustrato utilizado para las medidas, la cercanía del sustrato a las paredes del recipiente donde se encuentra la solución, el ángulo de contacto con la subfase y las perturbaciones e impurezas en el ambiente donde se trabaja. Las medidas de presión superficial en función del área por molécula que fueron realizadas en este trabajo no fueron completamente reproducibles

indicando que existen impurezas tanto en la solución como en el ambiente donde se trabajó lo que afectó la calidad de la monocapa LB conformada.

- 7- La nucleación de hierro sobre la monocapa orgánica depende de parámetros como el pH de la solución, el tiempo de envejecimiento del sistema y el área disponible por molécula o sea la organización de dichas moléculas sobre la superficie de la solución. La formación de núcleos de hierro sobre la monocapa de ácido esteárico fue adecuada para la solución de sulfato ferroso a pH 4 ya que se nuclearon nanopartículas de hierro con una morfología definida, acicular (agujas), y con una distribución de tamaño de partícula homogénea. Además se observó que la naturaleza de la monocapa LB influye sobre la morfología de las partículas que se nuclean sobre ella ya que se obtuvo una morfología diferente para las partículas de hierro precipitadas en el fondo o en las paredes del recipiente de la misma solución.
- 8- Las pruebas de pH en función del tiempo realizadas al sistema de agua y hierro, muestran que a valores de pH altos se ioniza más eficientemente la monocapa conformada sobre la superficie de dicho sistema. Esto fue comprobado por los resultados de microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión, obtenidos a partir de los recubrimientos conformados de la solución a pH 2.5. Se puede concluir que no hay una nucleación efectiva sobre la monocapa sino que posiblemente lo que sucede es que las partículas de hierro se adhieren simplemente sobre la superficie orgánica debido a la estabilidad de esta solución y no hay ningún efecto electrostático ya que la monocapa LB no se ioniza.
- 9- Para el sistema de sílice no fue posible conformar una monocapa LB adecuada sobre la superficie de la solución, sol de sílice, debido a que la naturaleza de dicho sistema era orgánica al igual que el solvente usado para diluir el ácido esteárico, lo que favoreció la disolución de la monocapa. Además, este sistema es inestable, como se puede concluir de las medidas de pH del mismo en

función del tiempo, las cuales no presentan una tendencia reproducible para diferentes valores de pH; esto puede deberse a las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en el interior del sistema como consecuencia de la naturaleza del proceso sol – gel. Es necesario, para los futuros trabajos que se realicen con este sistema, emplear soluciones acuosas y un precursor de silicio que se diluya fácilmente en el agua, acetato o cloruro de silicio. No hay que descartar la posibilidad de obtener películas o recubrimientos de sílice utilizando esta metodología.

REFERENCIAS

1. L. Addadi, et al., *A chemical model for the cooperation of sulfates and carboxylates in calcite cristal nucleation: Relevance to biomineralization*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 2732 – 2736 (1987).
2. Barry S. C. Leadbeater y Robert RidingH, *Biomineralization in lower plants and animals* (Clarendon Press – Oxford, 1986).
3. Stephen Mann, *Molecular recognition in biomineralization*, *Nature* **332**, 119 – 124 (1988).
4. Heinz A. Lowesnstam y Stephen Weiner, *On Biomineralization* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
5. Enrique J. Baran, *Química Bioinorgánica* (McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A., 1995).
6. Ira N. Levine, *Fisicoquímica* (McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A., 1991).
7. S. Mann y C. C. Perry, *Structural aspects of biogenic silica*, *Silicon biochemistry*, 40 – 58 (1986)
8. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* , (John Wiley & Sons, Inc., 1979).
9. Francisco Vico, *Biomimética: Biología Artificial*, en <http://www.ciencias.uma.es/publicaciones/encuentros/ENCUENTROS31/biomimetica.htm>
10. A. h. Heuer, et al., *Innovative Materials Processing Strategies: A Biomimetic Approach*, *Science* **255**,1098 – 1105 (1992).
11. Stephen Mann, et al., *Crystallization at Inorganic – Organic Interfaces: Biominerals and Biomimetic Synthesis*, *Science* **261**, 1286 – 1291 (1993).
12. Stephen Mann, et al., *Crystallization at Inorganic-Organic Interfaces: Biominerals and Biomimetic Synthesis*, *Science* **261**, 1286 – 1292 (1993)

13. B. C. Bunker, et al., *Ceramic Thin-Film Formation on Functionalized Interfaces Through Biomimetic Processing*, *Science* **264**, 48 – 54 (1994).
14. Stephen Mann, et al., *Controlled crystallization of CaCO₃ under stearic acid monolayers*, *Nature* **334**, 692 – 695 (1988).
15. J.P. Wiff, M.S. Fernández y J.L. Arias, *Efecto del Grado de Sulfatación de Macromoléculas sobre la Mineralización del CaCO₃*, *Centro Interdisciplinario de Investigación Avanzada en Ciencia de Materiales, Universidad de Chile*, (2000).
16. C. Martínez Pérez, A. Martínez Villafañe y J. Romero García, *Formación de hidroxiapatita sobre una superficie polimérica por un método biomimético*, *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica* **XXI**, 137 – 141 (2000)
17. Siddharth V. Patwardhan, Niloy Mukherjee & Stephen J. Clarson, *Effect of process parameters on the polymer mediated synthesis of silica at neutral pH*, *Silicon Chemistry* **1**, 47 – 52 (2002).
18. Siddharth V. Patwardhan & Stephen J. Clarson, *Silicification and biosilicification*, *Silicon Chemistry* **1**, 207 – 214 (2002).
19. M. Takahashi, T. Ota, y K. Ando, *Precipitación of crystalline and non-crystalline materials from (Ca, Cd, Co, Mg, Ni, y Zn) – hidrogenocarbonate solutions under stearic acid monolayer*, *Ceramic Processing Science and Technology*, 99 -103 (1993).
20. Michael C. Petty, *Langmuir – Blodgett films: An introduction* (CambridgeUniversity Press, 1996).
21. Abraham Ulman, *An introduction to ultrathin organic films* (Academic Press, 1991).
22. N. R. Pallas y B. A. Pethica, *Liquid – expanded to liquid condensed transitions in lipid monolayers at the air/water interface*, *Langmuir* **1**, 509 – 513, (1985).
23. E. Stenhagen, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, *Nachod*, 325 – 371 (1955).
24. K. B. Blodgett, *Monomolecular films of acids on glass*, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495, (1934).

25. J. I. Gersten y F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
26. Florencio Moreno Jiménez, *Materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales*, en <http://www.puntex.es/veryoir/147morenohtm.htm>
27. KVS, *Trough Information:General*, en <http://www.ksvinc.com/troughs.htm>
28. KVS, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films, en <http://www.ksvinc.com/LB.htm>
29. West R. Anthony, *Solid State Chemistry and its Applications*, (John Wiley & Sons Ltd, 1984).
30. Artículo de la española
31. <http://technology.ksc.nasa.gov/WWWaccess/techreports/95report/instf/inst14.html>
32. C. Jeffrey Brinker y George W. Sherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, INC., 1990).
33. Daniel Mauricio Muñoz, *Estudio de la síntesis y caracterización de hexaferritas de bario*, Trabajo de Grado de Ingeniería Física, Universidad del Cauca, (2003).
34. UV. C. Farmer, *The Infrared Spectra of minerals*, (Minerological Society, 1974)
35. G. Sócrates, *Infrared Characteristic Group Frecuencias*, (John Wiley & Sons Ltd, 1994).
36. Brenda Treviño Cardona, *Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales*, *Ciencia UANL* V, 2, 190-194, (2002).
37. R. V. Krishnarao, J. Subrahmayan y T. J. Ruma, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 99 – 104, (2001).

ANEXO A. Estrategias de proyección y continuidad

Hay que resaltar que el objetivo básico de este trabajo era nuclear partículas de hierro y sílice sobre una superficie orgánica, constituida por macromoléculas similares a las involucradas en la biomineralización de ciertos compuestos inorgánicos, para transferirla, con los núcleos crecidos en ella, a un sustrato. Lo anterior no se cumplió totalmente debido a que no fue posible nuclear sílice sobre la superficie orgánica ya que el precursor usado no era el adecuado. Por lo tanto, se plantea que para trabajos futuros, sin dejar a un lado la parte relacionada a la biomineralización, se utilice un precursor adecuado de sílice, considerando que la solución en la cual se va a disolver contiene un alto contenido de agua para que no se disuelva la monocapa LB en la subfase.

El presente trabajo de grado ha promocionado y sentado las bases para dos temas de gran interés: la biomineralización y la obtención de películas de Lagmuir – Blodgett. En los futuros trabajos se deben realizar estudios para complementar los conocimientos sobre macromoléculas, que favorecen la nucleación de materiales inorgánicos, utilizando técnicas de caracterización que permitan determinar con más exactitud la ubicación donde sucede la nucleación de sílice en la cascarilla de arroz, por ejemplo, además de la caracterización funcional y superficial de las partículas de hierro que fueron nucleadas en la monocapa LB y del recubrimiento obtenido a partir de la transferencia de dicha monocapa a un sustrato. Para la primera parte, los estudios deben ser complementados con la aplicación de microscopía electrónica de transmisión a muestras de cascarilla de arroz, sin tratamiento y tratadas químicamente, teniendo en cuenta el empleo de una cuchilla adecuada para la obtención de la muestra, si es posible una cuchilla de diamante, con el fin de obtener cortes ultrafinos. Caracterizar las muestras tratadas con HF utilizando microscopía electrónica de barrido para complementar

las observaciones realizadas con microscopía óptica; también realizar estudios de EDX de las muestras para conocer composición elemental. En la segunda parte se debe considerar el uso de difracción de rayos X con el fin de obtener información acerca de la estructura cristalina de las partículas de hierro nucleadas tanto en la monocapa como en el fondo del recipiente para compararlas y establecer diferencias entre ellas. También se debe hacer uso de técnicas de caracterización de superficies, como microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido, a los recubrimientos obtenidos a partir de la monocapa conformada sobre la superficie de la solución de hierro, utilizando la cubeta, de manera que se pueda obtener información acerca de la película conformada sobre el sustrato de vidrio.

Se debe continuar optimizando la cubeta empleada en la conformación de la monocapa así como la técnica de medida de tensión superficial. En el caso de la cubeta se debe pensar en realizar el control del desplazamiento de la barrera empleando un motor adecuado, un servomotor en lo posible, para garantizar una velocidad constante, a medida que se comprime la monocapa, y con la posibilidad de poder variar dicha velocidad teniendo en cuenta que se deben manejar velocidades muy pequeñas entre 0.5 a 5 mm/min. En el caso de la medida de la tensión superficial se debe trabajar en un medio más limpio durante la toma de las medidas y cuando se conforma la monocapa LB. También se debe considerar el diseño de un dispositivo que permita realizar dichas medidas de manera continua, como puede ser utilizando un sensor de desplazamiento LVDT. Por último se puede tener en cuenta la automatización completa del equipo con el fin de facilitar las medidas de presión superficial en función del área por molécula y la obtención de la monocapa LB así como el recubrimiento.

Optimizando esta metodología desarrollada para la obtención de películas nanométricas a partir de monocapas LB, considerar otros sistemas de interés industrial tales como el de SnO₂, Zr₂O y ZnO, entre otros, que tienen grandes posibilidades como sensores.