

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE MICROESFERAS DE CARBÓN MESOPOROSO
ORDENADO USANDO EL MÉTODO ESE**

NATALY GARCÍA VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE MICROESFERAS DE CARBÓN MESOPOROSO
ORDENADO USANDO EL MÉTODO ESE**

NATALY GARCÍA VARGAS

**Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

**Dr. HAE-KWON JEONG
Texas A&M University**

Revisor de texto

**Dr. JORGE ENRIQUE PULIDO
UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

AGRADECIMIENTOS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

TEXAS A&M UNIVERSITY

Profesores: Hae-Kwon Jeong, Jorge Enrique Pulido, Álvaro Ramírez García

Estudiantes de Doctorado: Inho Lee, Yeonshick Yoo

Mis papás y mi hermano

Jonathan David Lunn

Amigos de la UIS, por enseñarme tantas cosas y hacer la vida en la universidad
mucho más divertida.

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida y guiar mi camino por ella.

A mis papás, por su amor incondicional, por creer en mí
y ser mi mayor inspiración y soporte.

A mi hermanito, por su amor y por hacerme sentir su ejemplo a seguir.

A Jon, por querer caminar por la vida junto a mí.

RESÚMEN

Título: ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE MICROESFERAS DE CARBÓN MESOPOROSO ORDENADO USANDO EL MÉTODO ESE*

Autor: Nataly García Vargas**

Palabras claves: Carbón mesoporoso, esferas poliméricas, método ESE, surfactantes, emulsión, microondas, vacío, ordenamiento.

DESCRIPCIÓN:

Se estudiaron las condiciones de síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado, intentando la formación de las mismas por el método Emulsión y Evaporación del Solvente (ESE), en el cuál, la mesoestructura del material se obtiene vía autoensamblamiento inducido por evaporación (EISA), usando el surfactante de tres bloques poliméricos Pluronic F108 y el precursor de carbón resorcinol-formaldehído (RF). La morfología esférica de las partículas se obtiene por el tratamiento de una emulsión que contiene como fase continua una mezcla de aceite con un emulsificante y como fase dispersa gotas de una solución en etanol del surfactante y el precursor de carbón. Se determinó que la mejor fase continua estaba constituida por una mezcla 1% en peso del emulsificante P135 en aceite mineral. Una vez se aplicó el método, se logró sintetizar esferas poliméricas con mesoporos ordenados, las cuales por un proceso de carbonización se pueden convertir en esferas de carbón que guardan el mismo ordenamiento. La evaporación del etanol contenido en la emulsión se intentó con vacío y con microondas, generándose en ambos casos la formación de las esferas con forma bien definida, superficie lisa y con estructura BCC. También se varió el porcentaje de energía del horno microondas, para ver el efecto de la velocidad de evaporación del etanol con respecto a la morfología de las esferas. En ese caso se encontró que una evaporación muy rápida hace que las esferas se deformen significativamente y que su superficie no sea tan lisa; una evaporación moderada por el contrario, pareció generar un mejor control en la uniformidad del tamaño de las esferas sintetizadas.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Hae-Kwon Jeong

ABSTRACT

Title: STUDY OF THE SYNTHESIS OF ORDERED MESOPOROUS CARBON MICROSPHERES USING THE ESE METHOD[□]

Author: Nataly García Vargas**

Keywords: Mesoporous carbons, polymer spheres, ESE method, surfactants, emulsion, microwaves, vacuum, ordering.

DESCRIPTION:

The conditions of the synthesis of ordered mesoporous carbon spheres were studied by attempting to form the spheres using the method of Emulsion and Solvent Evaporation (ESE), in which the mesostructure of the material is obtained via evaporation induced self-assembly (EISA) of the triblock copolymer surfactant Pluronic F108 and the carbon precursor resorcinol-formaldehyde (RF). The spherical morphology of the particles is obtained using an emulsion in which the continuous phase is a mixture of oil and an emulsifier and the disperse phase is droplets of an ethanol solution containing the surfactant and the carbon precursor. It was determined that the best continuous phase was the one formed by a 1% weight percent of the emulsifier P135 in mineral oil. Once the ESE method was applied, it was possible to synthesize polymer spheres with ordered mesopores. By means of the carbonization process, this polymer can be converted into spheres of carbon maintaining the same ordering. The evaporation of the ethanol contained in the emulsion was carried out by using vacuum and microwaves generating in each case spheres of well defined shape, smooth surface and a BCC structure. Additionally, the power of the microwaves was varied in order to observe the effect of the ethanol evaporation rate on the morphology of the spheres. In that case, it was found that a high rate of ethanol evaporation deforms the spheres causing them to become less spherical and have a rougher surface. A moderate rate of ethanol evaporation seems to have a good impact on the control of the uniformity of the particles size.

[□] Degree work

**Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Advisor: Hae-Kwon Jeong

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1. CONCEPTOS PRELIMINARES	3
1.1 Características de los materiales mesoporosos	3
1.2 Métodos de fabricación de materiales mesoporosos	3
1.2.1 <i>Carbones mesoporosos</i>	3
1.2.2 <i>Esferas de carbón mesoporoso</i>	7
2. METODOLOGÍA	9
2.1 Síntesis de láminas de carbón mesoporoso ordenado	10
2.1.1 <i>Reactivos utilizados</i>	10
2.1.2 <i>Solución precursora</i>	10
2.1.3 <i>Parte experimental</i>	10
2.1.4 <i>Caracterización</i>	11
2.2 Síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado	11
2.2.1 <i>Reactivos adicionales utilizados</i>	12
2.2.2 <i>Condiciones para la formación de la emulsión</i>	12
2.2.3 <i>Identificación de la vía de evaporación del etanol</i>	12
2.2.4 <i>Mecanismo de separación de las partículas</i>	12
2.2.5 <i>Síntesis</i>	13
2.2.6 <i>Caracterización</i>	13
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	14
3.1 Láminas de carbón mesoporoso ordenado	14
3.2 Esferas de carbón mesoporoso ordenado	17
3.2.1 <i>Condiciones para la formación de la emulsión</i>	17
3.2.2 <i>Vía de evaporación del etanol</i>	18
3.2.3 <i>Separación de las partículas</i>	20
3.2.4 <i>Caracterización</i>	21
CONCLUSIONES	26
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la solución precursora.....	10
Tabla 2. Condiciones de carbonización probadas en la muestra OMP-100-24.....	11
Tabla 3. Estabilidad de las diferentes emulsiones formadas para determinar la fase aceitosa.....	18
Tabla 4. Comparación de las esféricas poliméricas obtenidas en aceite mineral por evaporación con vacío y microondas respectivamente.....	22
Tabla 5. Comparación de las esféricas poliméricas obtenidas en hexadecano por evaporación con microondas y por exposición al aire respectivamente.....	24
Tabla 6. Imágenes SEM de las esferas poliméricas sintetizadas en aceite mineral con evaporación a 10%, 40% y 70% de energía del horno microondas.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases esquemático para CTAB en agua.....	4
Figura 2. Ensamblaje cooperativo de surfactantes y bloques constructores para la formación de materiales mesoporosos.....	5
Figura 3. Formación de un polímero mesoporoso de fenol-formaldehído, dirigida por un surfactante de tres bloques poliméricos.....	6
Figura 4. Esquema del proceso ESE.....	8
Figura 5. Esquema general de la metodología seguida en el trabajo.....	9
Figura 6. Solución precursora antes y después de la evaporación del etanol por exposición al aire.....	14
Figura 7. Gráfica SAXS para la muestra OMP-100-24.....	14
Figura 8. Gráficas SAXS para las muestras OMC-400-3 y OMC-700-3-TF.....	16
Figura 9. Disminución del tamaño de las gotas en la emulsión durante la evaporación del etanol.....	20
Figura 10. Imagen SEM de la muestra OMP-AM-100-24.....	21

INTRODUCCIÓN

Materiales porosos que pueden ser usados en procesos de separación, catálisis y conversión/almacenamiento de energía, han sido intensamente estudiados en los últimos 50 años, debido a su potencial estabilidad, facilidad de recuperación, altísimas áreas interfaciales y amplitud de rangos en tamaños de poro. Estos materiales pueden ser divididos en tres categorías dependiendo del tamaño del poro: microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50nm) y macroporosos (>50nm). Por otro lado, dependiendo de la organización de sus poros, éstos materiales pueden ser clasificados como ordenados o amorfos.

Los materiales amorfos, ampliamente utilizados en la industria, son complejos debido a su desorden inherente. Desde un punto de vista fundamental, los sólidos inorgánicos cristalinos, o por lo menos ordenados, deberían ser más fáciles de estudiar. Con esto en mente, es fácil entender porque las Zeolitas, un ejemplo de un material microporoso ordenado, recibieron considerable interés en la última mitad del siglo pasado. Aunque las Zeolitas han mostrado ser útiles en aplicaciones industriales, su uso es limitado debido a su pequeño tamaño de poro, por lo general menor de 2nm.

Materiales macroporosos por otro lado, pueden ser fácilmente modificables, sin embargo poseen bajas áreas superficiales debido precisamente al gran tamaño de los poros. En este escenario, los materiales mesoporosos ordenados representan una buena oportunidad de combinación de la alta uniformidad estructural de las Zeolitas y las fácilmente modificables interfaces macroporosas. Por lo anterior se entiende el gran interés que éstos materiales mesoporosos despiertan y queda justificado el trabajo hecho en torno a su estudio y desarrollo.

Con el descubrimiento del ensamblamiento cooperativo de surfactantes con silicatos, logrado por los científicos de Mobil en 1992, se generó la síntesis del MCM-41 y el M41S, primeros materiales mesoporosos fabricados. Este hecho despertó gran interés y una década de extensiva investigación en torno a éstos

materiales, su mecanismo de formación y los surfactantes utilizados para fabricarlos. Ésta investigación incluyó la síntesis de carbones mesoporosos ordenados, usando el mecanismo de ensamblamiento dirigido por surfactantes.

Además de la fabricación de dichos materiales mesoporosos ordenados, se han intentado dar formas específicas a ellos, lo cual representa un gran desafío de combinación de las finas morfologías con el alto ordenamiento y gran tamaño de poros. En éste campo, un trabajo destacado ha sido el desarrollado por Peter Alberius¹ y colaboradores, en el cuál se sintetizaron esferas de sílica mesoporosa ordenada por un mecanismo llamado Emulsión y Evaporación del Solvente “Emulsion and Solvent Evaporation (ESE)”.

El objetivo de esta tesis es hacer aproximaciones hacia la síntesis de microesferas de carbón mesoporoso ordenado utilizando el mecanismo ESE, a partir del surfactante Pluronic F108 (copolímero tribloque) y del precursor de carbón RF (resorcinol-formaldehído). Usando éste mecanismo, se planea formar la estructura mesoporosa de las esferas por medio del ensamblamiento de las moléculas de RF, dirigido por el surfactante Pluronic F108. La forma de las microesferas de carbón mesoporoso, se pretende obtener a partir de una emulsión cuya fase continua es una mezcla de aceite y emulsificante y cuya fase dispersa son gotas de una solución en etanol, que contiene el surfactante y el precursor de carbón. Es preciso determinar la fase aceitosa o continua de la emulsión, la concentración del emulsificante en ella y la proporción entre la solución y la fase aceitosa. De igual manera la vía y las condiciones de evaporación del etanol presente en la emulsión y otros procesos importantes como los de separación, polimerización y carbonización.

De los resultados obtenidos, el más destacado es que se generaron microesferas poliméricas con estructura mesoporosa ordenada usando una emulsión en aceite mineral y evaporando el etanol por microondas y vacío. Dichas esferas pueden ser sometidas a carbonización para generar esferas de carbón mesoporoso con la misma estructura ordenada.

1. CONCEPTOS PRELIMINARES

1.1 Características de los materiales mesoporosos

Sólidos inorgánicos que contienen poros con diámetros entre 2 y 50 nm, son considerados materiales mesoporosos de acuerdo a la definición IUPAC.² Estos sólidos han atraído gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en separaciones de gas, soporte catalítico y conversión/almacenamiento de energía³, como las más importantes. Dichas aplicaciones son posibles gracias a que estos materiales poseen poros bien definidos, con tamaños uniformes y altísimas áreas superficiales (mayores que 1000 m²/g).

1.2 Métodos de fabricación de materiales mesoporosos

1.2.1 Carbones mesoporosos

En años anteriores, los carbones mesoporosos fueron principalmente fabricados utilizando sílicas mesoporosas como plantillas.³ Éste mecanismo conocido como “hard-templating” tiene la desventaja de que consume mucho tiempo y es de alto costo³. Por eso, en los últimos años, varios grupos de investigación han desarrollado rutas más simples para la síntesis de carbones mesoporosos ordenados que involucran un mecanismo denominado “self-assembly approach”.

Una definición de “self-assembly” o autoensamblaje es la organización espontánea de materiales a través de interacciones no covalentes (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas electroestáticas, interacciones π - π , etc.).⁴

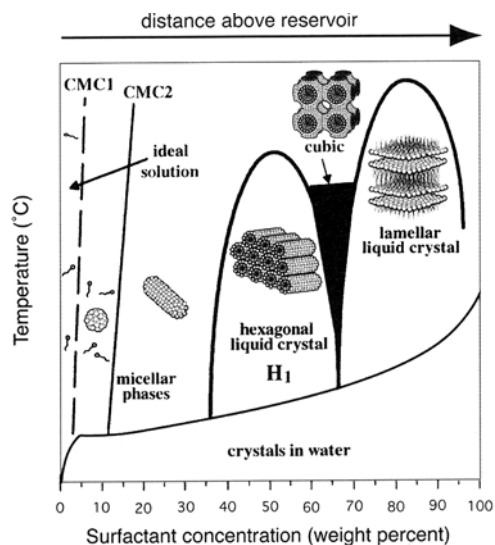
El autoensamblaje involucra típicamente moléculas asimétricas que son pre-programadas para organizarse dentro de ensamblajes supramoleculares bien definidos.⁴ Estas moléculas son llamadas comúnmente bloques constructores (building blocks) y las más comunes son las moléculas surfactantes anfifílicas o polímeros compuestos de partes hidrofóbicas e hidrofílicas.⁴

Surfactantes

Los surfactantes, generalmente conocidos como jabones o detergentes, son sustancias que disminuyen la tensión superficial del agua y son ampliamente usados en la industria y en la vida diaria. Su propiedades únicas son debidas a su arquitectura molecular anfifílica y a su capacidad de auto-organizarse dentro de micelas, varillas, cristales líquidos y otras estructuras supramoleculares.⁵

En solución acuosa y por encima de la llamada concentración crítica de micela, los surfactantes se organizan en micelas, estructuras esféricas o cilíndricas que mantienen la partes hidrofílicas en contacto con agua, mientras que cubren las partes hidrofóbicas dentro del interior de la micela. Un incremento en la concentración del surfactante resulta en la auto-organización de las micelas dentro de mesofases periódicas hexagonales, cubicas o laminares⁴ como se muestra en la figura 1.

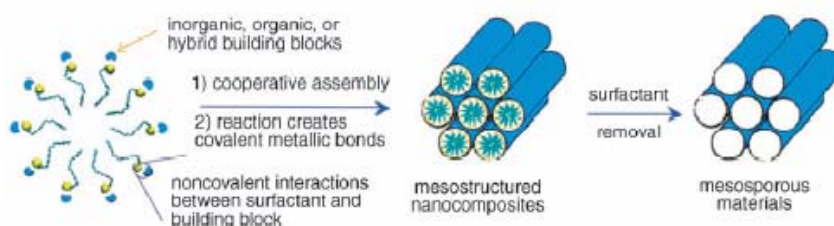
Figura 1. Diagrama de fases esquemático para CTAB en agua.⁴



Obviamente tales mesofases de surfactante no representan por sí mismas, robustos materiales ingenieriles convenientes para nanotecnologías. Sin embargo en 1992 los investigadores de Mobil, descubrieron que el autoensamblaje de surfactantes conducido en soluciones acuosas de especies solubles de sílica

resultaba en un espontáneo ensamblamiento cooperativo (figura 2) de mesofases de sílica-surfactante. La posterior remoción del surfactante creaba sólidos mesoporosos periódicos, que eran esencialmente fósiles de sílica de la estructura supramolecular.⁴

Figura 2. Ensamblaje cooperativo de surfactantes y bloques constructores para la formación de materiales mesoporosos.⁵



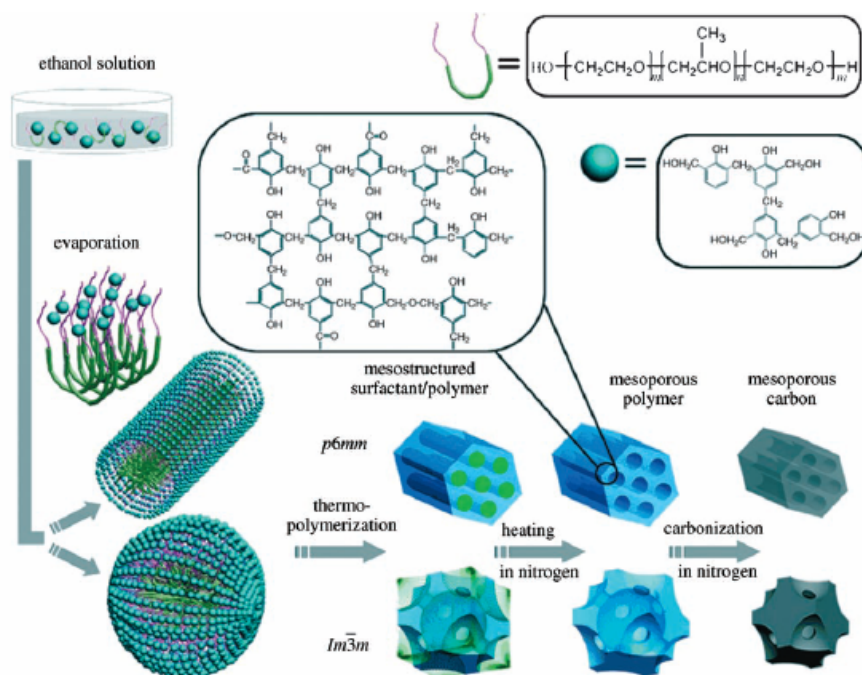
En los últimos 8 años, este trabajo pionero, ha sido extendido para producir un amplio conjunto de sólidos mesoporosos y usando una variedad de surfactantes, los tamaños de poros han sido variados desde 1 nm hasta por encima de 10 nm.⁴

El ensamblaje cooperativo expuesto anteriormente, es precisamente el que se aplica para el caso específico de la síntesis de carbones mesoporosos. Por supuesto, en este caso se utilizan precursores de carbón en vez de precursores de sílica. La idea es que una vez los precursores de carbón interactúan con el surfactante formando la mesoestructura, se lleve a cabo una polimerización en primera instancia y luego una carbonización con el fin de obtener el carbón puro y remover el surfactante.

Experimentalmente, la síntesis puede estar basada en dos métodos: solución ensambladora (solution assembly) o autoensamblamiento inducido por evaporación (evaporation-induced self-assembly (EISA)). El EISA involucra soluciones precursoras (que contienen los bloques constructores y el surfactante), en las cuales, la concentración del surfactante está por debajo de la concentración crítica de micela. La evaporación del solvente incrementa la concentración del surfactante y de los bloques constructores, promoviendo su ensamblamiento en mesoestructuras ordenadas.⁵

Una ruta específica para la formación de carbones mesoporosos, tiene que ver con el uso de compuestos orgánicos-orgánicos y el autoensamblaje de los surfactantes llamados “block copolymers” (un tipo especial de polímero, en el cual cada molécula consiste de dos o más segmentos de polímeros simples). Dichos compuestos orgánicos-orgánicos, precursores de carbón, forman una solución que al interactuar con el surfactante y al evaporar el solvente generan la estructura molecular. Después de un proceso de polimerización y de carbonización se obtiene el carbón mesoporoso (figura 3).

Figura 3. Formación de un polímero mesoporoso de fenol-formaldehído (precursor de carbón orgánico-orgánico), dirigida por un surfactante de tres bloques poliméricos. El carbón mesoporoso se obtiene después de la carbonización.⁵



Varios estudios se han realizado utilizando esta ruta de síntesis. Por ejemplo Dai et al. prepararon carbones mesoporosos bien ordenados siguiendo un cuidadoso ensamblamiento, en el que monómeros de resorcinol fueron pre-organizados dentro de una ordenada lámina nanoestructurada por autoensamblaje de poliestireno-bloque-poli(4-vinilpiridina) (PS-P4VP), seguido por la polimerización in situ de vapor de resorcinol y formaldehído para formar resina de resorcinol-

formaldehído (RFR). Zhao et al. sintetizaron redes de carbón y polímero mesoporoso ordenado usando resol (fenol-formaldehído) como un precursor de carbón y un copolímero de tres bloques como surfactante, todo vía EISA.³

1.2.2 Esferas de carbón mesoporoso

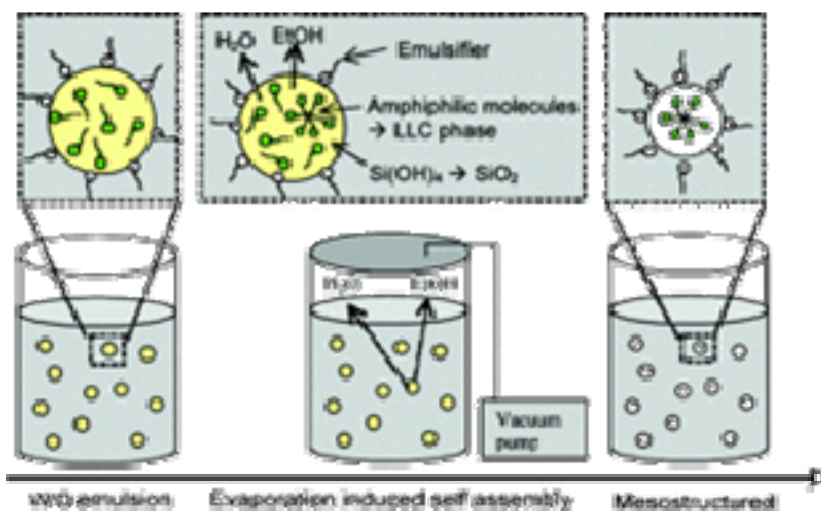
En muchas aplicaciones, partículas esféricas mesoestructuradas pueden ser ventajosas. Sin embargo el proceso de síntesis de estas partículas no es fácil, ya que hay que obtener una buena combinación de la fina morfología del material, con el alto ordenamiento y alto volumen de los poros, así como de las grandes áreas interfaciales.

Esferas de sílica mesoporosa han sido sintetizadas usando métodos basados en aerosoles y siguiendo la técnica de EISA; también por rutas de precipitación dentro de emulsiones o por una modificación del proceso de Stober.¹

En 2006, Peter Alberius et al.¹ reportaron la síntesis de sílica mesoporosa bien ordenada con morfologías esféricas controlables, usando un nuevo método que combina el proceso a partir de una emulsión, con la ruta de síntesis EISA. Ellos se refieren a este proceso como el método ESE (Emulsion and Solvent Evaporation). Este proceso, mostrado en la figura 4, consta de cinco pasos: en el primero se prepara una solución precursora, en el segundo se hace la emulsificación de la solución precursora en aceite; esto se puede hacer por simple agitación o usando ultrasonido. En ese momento se generan gotas de la solución precursora suspendidas en el aceite, que después de la evaporación del solvente (tercer paso) se reducen en tamaño, generando la estructura mesoporosa (EISA). El cuarto paso consiste en separar las partículas de la fase continua y finalmente en el quinto paso se procede a remover el surfactante por calcinación.

El concepto de ESE, que fue desarrollado para esferas de sílica, puede ser aplicable para la síntesis de esferas de carbón mesoporoso, y eso es precisamente lo que se intenta hacer en este trabajo.

Figura 4. Esquema del proceso ESE. Ruta de síntesis que combina el mecanismo EISA con tratamiento en emulsiones para la producción de materiales mesoporosos bien ordenados.¹



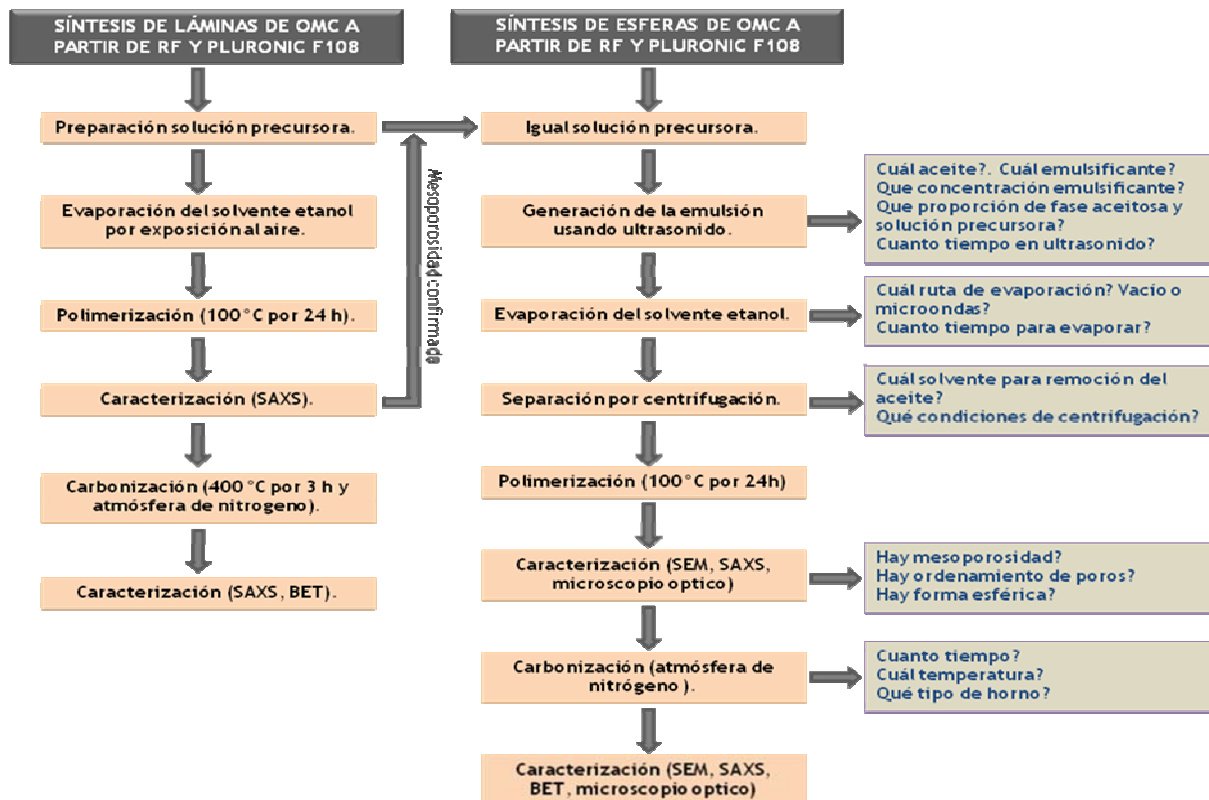
Otros investigadores han reportado la síntesis de esferas de carbón mesoporoso, usando un concepto similar al del ESE. Por ejemplo, en el 2007 H. Tamon et al.⁶ reportaron la síntesis de microesferas de carbón mesoporoso no ordenado utilizando ultrasonido para la formación de la emulsión; sin embargo en ese trabajo (que utilizó agua como solvente), las esferas sintetizadas no presentaron una superficie muy lisa. A pesar de ello, los autores pudieron concluir que cuando se utiliza agitación con ultrasonido para generar la emulsión, el tamaño de las gotas y de las posteriores esferas es más pequeño, comparado con las obtenidas por simple agitación mecánica.

En cuanto a la síntesis de esferas de carbón mesoporoso y esferas de carbón mesoporoso ordenado, hay todavía mucho trayecto que recorrer. Es preciso estudiar más el proceso de formación de la mesoestructura y ver como éste es afectado por las rutas y la velocidad de evaporación del solvente. También, es importante determinar cómo se puede controlar tanto el tamaño de las esferas, como el tamaño y ordenamiento de los poros en ellas.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología seguida para intentar la síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado (OMC), la cual, en términos generales, consiste en generar primero unas láminas a partir de resorcinol-formaldehído y Pluronic F108 y comprobar su mesoporosidad y ordenamiento. Luego de comprobar que se puede generar un material mesoporoso ordenado a partir de esos compuestos químicos, se procede a intentar la síntesis de las esferas, mediante una adaptación del método ESE. Para ello, se toma la misma solución precursora y se forma una emulsión de ella en una fase aceitosa, mediante agitación por ultrasonido. Luego, se evapora el solvente (ya sea por vacío, microondas o por exposición al ambiente); para generar la mesoporosidad de las partículas. Por último, se llevan a cabo procesos de separación de las partículas de la fase aceitosa, polimerización, carbonización y caracterización.

Figura 5. Esquema general de la metodología seguida en el trabajo.



2.1 Síntesis de láminas de carbón mesoporoso ordenado

2.1.1 Reactivos utilizados

Pluronic F108 ((EO)₁₃₂(PO)₅₀(EO)₁₃₂) obtenido de BASF Corporation; resorcinol (98%) y etanol (99,5%) obtenidos de ACROS; formaldehído (37%) e hidróxido de sodio obtenidos de FISHER.

2.1.2 Solución precursora

Tabla 1. Composición solución precursora (precursor de carbón RF/surfactante Pluronic F108).

SOLUCIÓN	RF + PLURONIC F108	
	Cantidad (g)	% p/p
Resorcinol 98%	1	2.84
Formaldehído 37%	2.2	6.25
Etanol	30	85.17
NaOH	0.025	0.07
Pluronic F108	2	5.67
	35.225	100%

2.1.3 Parte experimental

La esencia de la síntesis fue formar primero una mesoestructura periódica a través de la interacción mediante puentes de hidrógeno entre el RF (resorcinol-formaldehído, precursor de carbón con grupos hidroxilos OH) y el F108 (surfactante de tres bloques poliméricos). Luego llevar a cabo una polimerización y finalmente una carbonización para obtener el carbón mesoporoso después de la descomposición del surfactante.

Primero 2.0 g de F108 fueron disueltos en 15.0 g de etanol bajo agitación magnética a 35 °C por 40 min. Luego, la solución RF se sintetizó como sigue: 1.0 g de Resorcinol y 0.025 g de NaOH sólido se disolvieron juntos en 15.0 g de etanol a temperatura ambiente, usando agitación magnética por 30 min, seguido por la adición de 2.2 g de formaldehído 37% y agitación magnética a temperatura ambiente por otros 30 min (color café-rojizo claro). Luego, la solución RF fue

adicionada gota a gota y bajo agitación, a la solución en etanol que contenía el F108. Se agitó por una hora (color café-rojizo oscuro) y se puso en un recipiente de vidrio. Se dejó evaporar el etanol completamente y luego se curó a 100°C por 24 horas en aire para generar el compuesto F108/FR, llamado OMP-100-24. Finalmente el compuesto se carbonizó inicialmente a 400°C por 3 horas, con una tasa de calentamiento de 1°C/min y bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener el carbón mesoporoso ordenado. Otras condiciones de carbonización fueron probadas variando la temperatura y el tiempo de carbonización. También se utilizaron 2 tipos de horno, uno horno tipo caja y un horno tipo tubular.

Tabla 2. Condiciones de carbonización probadas para la muestra OMP-100-24.

Condiciones	Carbonización			
	Tipo caja	Tubular	Tubular	Tubular
Horno				
Temperatura (°C)	400	400	350	700
Tiempo (h)	3	3	6	3
Rata de calentamiento (°C/min)	1	1	1	1
Nombre de la muestra	OMC-400-3	OMC-400-3-TF	OMC-350-6-TF	OMC-700-3-TF

2.1.4 Caracterización

La muestra OMP-100-24 obtenida por polimerización, se caracterizó con Small Angle X-Ray Scattering (SAXS). Las muestras obtenidas después de la carbonización se caracterizaron con (SAXS) y adsorción BET.

El análisis por Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) fue hecho en un equipo Bruker-AXS usando radiación CuK- α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Para calcular el espaciamento interplanar de la estructura, se utilizó la ley de Bragg.⁷

El análisis de adsorción BET para todas las muestras en este trabajo fue hecho a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, con nitrógeno gaseoso. Las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por un día.

2.2 Síntesis de esferas de carbón mesoporoso ordenado

2.2.1 Reactivos adicionales utilizados

Aceite mineral y hexadecano obtenidos de FISHER; Isopropanol obtenido de ACROS y Dipolihidroxiesterato (P135) obtenido de UNIQUEMA, entre otros.

2.2.2 Condiciones para la formación de la emulsión

La fase continua está conformada por un aceite y un emulsificante y la fase discontinua son las gotas de la solución precursora. Para determinar la fase aceitosa o continua y las condiciones de formación de la emulsión, se hizo una prueba en la que se prepararon diferentes muestras variando: la clase de aceite y de emulsificante, la proporción de mezcla entre ellos y la proporción de mezcla de la solución precursora con la fase aceitosa. Se analizó la estabilidad de las muestras durante varios días. Los aceites, emulsificantes y porcentajes de proporción utilizados se muestran en tabla 3 en la sección de resultados.

2.2.3 Identificación de la vía de evaporación del etanol

Para determinar el mecanismo de evaporación (vacío, microondas o exposición al aire), se desarrolló el proceso de síntesis completo siguiendo las tres vías.

- Cuando se usó el horno microondas se sometieron las muestras a varias condiciones de energía (10%, 40% y 70%) y a diferentes periodos de tiempo de tal manera que se pudiera evaporar todo el etanol.
- Cuando se usó el horno de vacío, se sometieron las muestras a vacío a diferentes intervalos de tiempo hasta que se evaporara todo el etanol.

2.2.4 Mecanismo de separación de las partículas

La separación de las partículas de la fase aceitosa se hizo por centrifugación. Se probó sometiendo las muestras a dos condiciones: 14600 rpm por 5 min y 7000 rpm por 10 min. Para eliminar el aceite; se retiró la capa aceitosa de la parte superior después de la primera centrifugación, luego se adicionó Isopropanol a la

muestra, se redispersaron las esferas en él y se centrifugó de nuevo. Ese proceso se repitió varias veces, hasta remover todo el aceite remanente.

2.2.5 Síntesis

La esencia de la síntesis fue seguir el mecanismo ESE, en el cuál se forma primero una emulsión de la solución precursora en una fase aceitosa (aceite+emulsificante). Luego, por medio de la evaporación del etanol, se forma la mesoestructura periódica por la interacción por puentes de hidrógeno entre el RF (con grupos hidroxilos OH) y el Pluronic F108. Luego, se separan las partículas y se hace la respectiva polimerización y carbonización para obtener las esferas de carbón mesoporoso ordenado después de la descomposición del surfactante.

Se preparó la solución precursora y la fase aceitosa. Se colocaron juntas y en cantidades adecuadas las soluciones anteriores y se generó la emulsión usando ultrasonido por 15 min. Se analizó la muestra en el microscopio óptico para observar el tamaño y forma de las gotas. Luego se procedió a evaporar el etanol (por cada una de las vías según el caso); y se hizo un seguimiento de cómo cambiaba el tamaño de las gotas en la emulsión. Cuando se evaporó el etanol, se separaron las partículas por centrifugación y lavando la muestra con Isopropanol para remover el aceite. La muestra resultante se curó a 100°C por 24 horas.

2.2.6 Caracterización

Se utilizó microscopio óptico para seguir el proceso de evaporación del etanol cuando se usó microondas y vacío.

La muestra obtenida después de la polimerización se llamó OMP-(Aceite Usado)-100-24 y se caracterizó con SAXS, microscopio óptico y Scanning Electron Microscope (SEM).

El análisis por Scanning Electron Microscope (SEM) para todas las muestras se hizo en un equipo FEI Quanta 600 F.

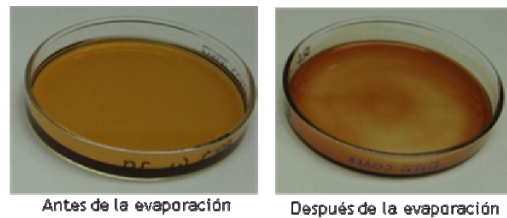
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Láminas de carbón mesoporoso ordenado

- Evaporación del etanol y polimerización:

Una vez se evaporó el etanol contenido en la solución precursora, la muestra se convirtió en una lámina muy delgada con apariencia gelatinosa. Después de la polimerización, la muestra OMP-100-24 resultó ser una lámina delgada, de color rojo oscuro y fácil de romper.

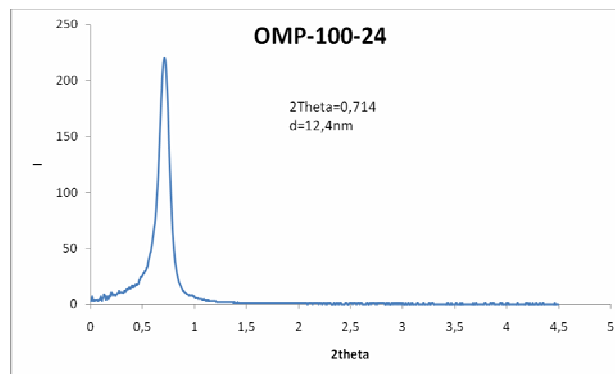
Figura 6. Solución precursora antes y después de la evaporación del etanol por exposición al aire.



- Caracterización:

La muestra OMP-100-24 se caracterizó por SAXS y se obtuvo la siguiente gráfica:

Figura 7. Gráfica SAXS para la muestra OMP-100-24.



En esta gráfica se observa un pico claro de adsorción a un ángulo $2\theta = 0.71$. Este pico se atribuye al plano (110) de una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El parámetro de celda (a) calculado fue 17.6 nm.

Con este análisis se comprueba que las láminas obtenidas después de la polimerización tienen estructura ordenada y con diámetro de poro en el rango de la mesoporosidad (aunque el diámetro de poro no se puede calcular directamente de éste análisis, se sabe que es menor que el parámetro de celda (a). En estudios anteriores se ha demostrado que el diámetro de poro puede ser un 40% o 50% de (a)).

Lo anterior permite concluir que sí fue posible sintetizar un polímero (compuesto previo para obtener el carbón) con mesoporosidad ordenada a partir de los reactivos químicos utilizados.

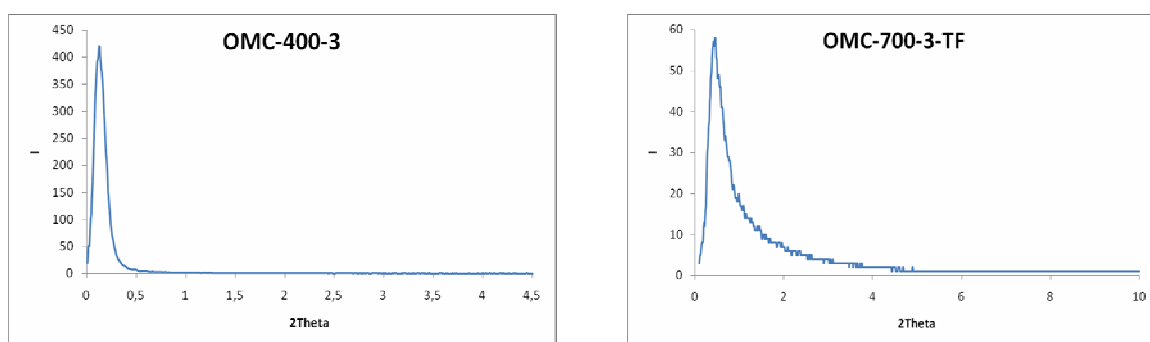
- Carbonización:

La muestra OMC-400-3, resultante de la carbonización en el horno tipo caja, fue analizada por SAXS (figura 8 (a)) y por adsorción BET. Los resultados obtenidos no fueron los esperados. En la gráfica SAXS se puede observar un pico a $2\theta=0.15$; con lo cual, se calcula un $a=83.2$ nm. Este resultado no es lógico, porque cuando se realiza la carbonización, el tamaño de poro tiende a decrecer un poco, debido al encogimiento de la estructura causado por el fuerte tratamiento térmico. Además, si se presentara el hecho de que el tamaño del poro se incrementara, con seguridad no presentaría un cambio tan dramático.

Por otro lado, cuando se analizó la muestra por adsorción BET, no se generó la curva tipo IV, típica de materiales mesoporosos; además no se generaron datos de área interfacial ni de volumen de poro. Estos resultados permitieron concluir que la estructura mesoporosa ordenada, presente en el polímero, fue destruida en el proceso de carbonización y el pico mostrado en la figura 8 (a) no es un pico real de adsorción. Se creyó que las posibles causas de destrucción de la mesoporosidad eran: las no adecuadas condiciones de temperatura y de tiempo en la carbonización o que el horno tipo caja utilizado no era conveniente, ya que era muy grande y se dificultaba controlar la presencia del nitrógeno durante todo el proceso (esto se evidenció ya que las muestras presentaron descomposición).

Sin embargo, cuando se analizaron las muestras OMC-400-3-TF, OMC-350-6-TF y OMC-700-3-TF (muestras generadas a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de carbonización y usando un horno tipo tubular, en el cuál se esperaba un mejor control de la atmósfera de nitrógeno) por análisis SAXS, los resultados aunque un poco mejores, no fueron los esperados.

Figura 8. Gráfica SAXS para las muestras OMC-400-3 y OMC-700-3-TF.



(a)

(b)

Por ejemplo, en la gráfica SAXS para la muestra OMC-700-3-TF (figura 8 (b)), se observa un pico a $2\theta=0.43$, con el cual se calcula un parámetro de celda $a=20.5$ nm; que según lo que se discutió antes no resulta muy lógico.

Sin embargo, el horno tubular utilizado era de un modelo muy viejo y no se podía controlar la temperatura; sobre todo en la etapa de calentamiento (etapa crítica donde la tasa de calentamiento debe ser baja). Las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas son condiciones típicas de carbonización, que se han llevado a cabo en trabajos previos, por lo cual se esperaba que funcionaran.

Todo lo anterior lleva a concluir, que aunque el polímero sí tenía la mesoporosidad ordenada que se deseaba, no pudo ser carbonizado de forma correcta debido a la carencia de un horno que ofreciera un control preciso de la atmósfera de nitrógeno (característica que el horno tipo caja no ofrecía) y un control de la temperatura y la tasa de calentamiento durante el proceso de carbonización (característica que el horno tubular no ofrecía).

3.2 Esferas de carbón mesoporoso ordenado

3.2.1 Condiciones para la formación de la emulsión

Se prepararon las muestras indicadas en la tabla 3. Cada una fue agitada con ultrasonido por 15 min, y se dejaron reposar por varios días. Los resultados se reportan en la misma tabla. La estabilidad de las emulsiones se califica con una de las siguientes designaciones:

- Mala. Al transcurrir pocos minutos las fases se separan completamente.
- Regular. Al transcurrir varias horas hay separación de fases pero se conserva una muy pequeña parte de emulsión entre las dos fases.
- Buena. Al transcurrir varios días, hay separación de fases pero se conserva gran parte de emulsión en la parte de arriba.
- Muy buena. Al transcurrir varios días, hay mínima separación de fases.
- Excelente. Se conserva la emulsión. Nula o casi nula separación de fases por varias semanas.

De la tabla 3, se deduce que el mejor aceite a usar para formar una emulsión de la solución precursora es el aceite mineral. El hexadecano también representa una posible opción para formar la emulsión.

El emulsificante que mejor trabaja en conjunto con el aceite mineral es el dipolihidroxiesterato (P135) con concentración de 1% en peso y en combinación de 10 a 1 y 20 a 1 con la solución precursora.

El emulsificante que podría dar buenos resultados combinado con el hexadecano es también el dipolihidroxiesterato (P135) con concentración de 1% y en proporción 10 a 1 con la solución precursora.

Para el desarrollo de la investigación se decidió usar los dos aceites y realizar el proceso completo, para ver si se podían generar las esferas en ambos casos.

Tabla 3. Estabilidad de las diferentes emulsiones formadas para determinar la fase aceitosa.

FASE ACEITOSA (FA)			SOLUCIÓN PRECURSORA	
ACEITE	EMULSIFICANTE	[] % PESO	PROPORCIÓN CON FA: V _{FA} /V _{Ps}	RESULTADO
Aceite mineral	P135	0.1	3 a 1	Regular
Aceite mineral	P135	1	3 a 1	Buena
Aceite mineral	P135	1	6 a 1	Muy buena
Aceite mineral	P135	1	10 a 1	Excelente
Aceite mineral	P135	1	20 a 1	Excelente
Hexadecano	750	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	310	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	500	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	L121	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	Sol sparse	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	P135	0.1	3 a 1	Mala
Hexadecano	P135	0.5	3 a 1	Mala
Hexadecano	P135	0.5	10 a 1	Regular
Hexadecano	P135	0.5	20 a 1	Regular
Hexadecano	P135	1	3 a 1	Mala
Hexadecano	P135	1	10 a 1	Buena
Hexadecano	P135	1	20 a 1	Buena
Hexadecano	P135	2	3 a 1	Mala
Hexadecano	P135	2	10 a 1	Buena
Hexadecano	P135	2	20 a 1	Mala
Aceite vegetal	750	0.1	3 a 1	Mala
Aceite vegetal	750	1	3 a 1	Mala
Aceite vegetal	750	1	6 a 1	Mala
Aceite vegetal	750	1	10 a 1	Mala
Aceite vegetal	750	1	20 a 1	Mala

Para formar emulsión en aceite mineral y en hexadecano, se trabajaron concentraciones de 1% en peso de P135 y proporciones entre la fase aceitosa y la solución precursora de 10 a 1 en volumen.

3.2.2 Vía de evaporación del etanol

Emulsión en aceite mineral:

Se pudo evaporar el etanol contenido en la emulsión en aceite mineral usando horno microondas y vacío. Como era de esperarse el proceso de evaporación por vacío tomó mucho más tiempo que el de microondas. Por ejemplo, para evaporar 5 gramos de etanol por vacío, se tomó alrededor de 20 horas y para evaporar la misma cantidad por microondas con un porcentaje de energía de 10% se tomó alrededor de 2.5 horas.

Cuando se usó horno microondas, se sometieron diferentes muestras a 10%, 40% y 70% de energía del microondas y se registró el tiempo que tomaba evaporar todo el etanol en cada caso. Cuando se utilizó más energía, el etanol fue evaporado mucho más rápido como era de esperarse, sin embargo hubo que someter la muestra a periodos de exposición más cortos ya que se presentaba sobrecalentamiento de la muestra. Por ejemplo, aunque para evaporar unos 5 gramos de etanol con un 70% de energía se gastaban unos 6 min en total, la muestra no se podía exponer todo ese tiempo a las ondas microondas; había que someterla por periodos de 1 minuto más o menos y dejarla enfriar entre periodos.

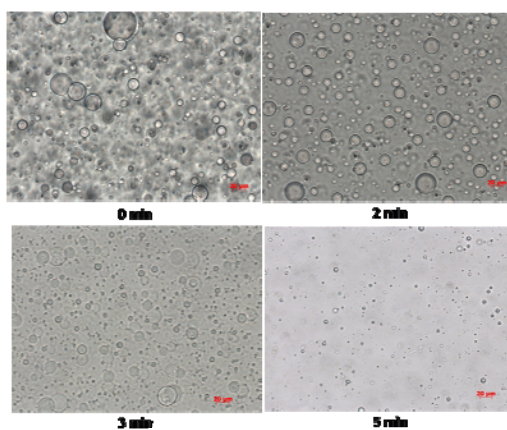
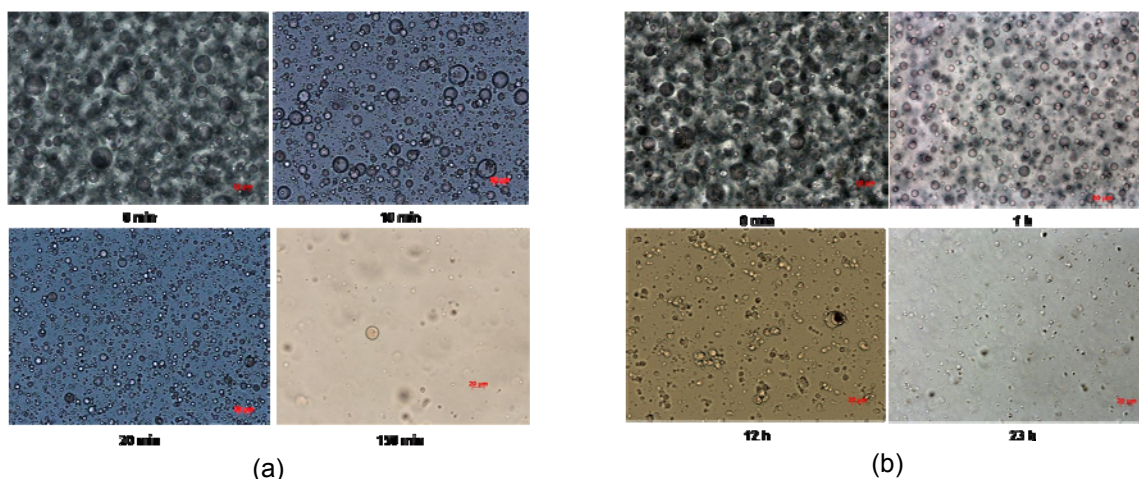
Emulsión en hexadecano:

En cuanto a la emulsión con hexadecano, se encontró que el etanol se evaporaba con mucha más facilidad comparada con la de aceite mineral. Esto debido seguramente a un mayor coeficiente de difusión del etanol en esa fase aceitosa. Por lo anterior los métodos probados para la evaporación fueron horno microondas y exposición al ambiente. Con el horno microondas los tiempos de evaporación fueron obviamente mucho más cortos que por exposición, pero los dos procesos pudieron ser aplicados.

En la figura 9, se muestran imágenes obtenidas por microscopio óptico del proceso de evaporación del etanol, tanto para la emulsión en aceite mineral, como para la emulsión en hexadecano. En el proceso de evaporación del etanol se genera la estructura mesoporosa de las esferas.

En las imágenes, se ve claramente que a medida que pasa el tiempo, el tamaño de las gotas de solución precursora va disminuyendo, evidenciando así la evaporación del etanol.

Figura 9. Disminución del tamaño de las gotas en la emulsión durante la evaporación del etanol. (a) Emulsión en aceite mineral, evaporación con horno microondas 10% de energía. (b) Emulsión en aceite mineral, evaporación con horno de vacío. (c) Emulsión en hexadecano, evaporación con horno microondas 10% de energía.



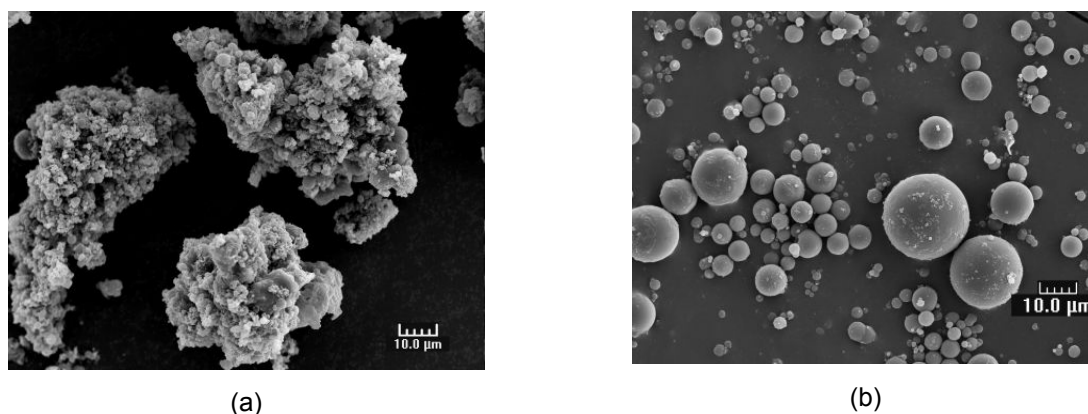
(c)

3.2.3 Separación de las partículas

Inicialmente, se intentó la separación de las partículas después de evaporar el etanol de la emulsión en aceite mineral. Sin embargo, una vez se realizó la polimerización a 100 °C por 24 horas y se analizó la muestra obtenida (llamada OMP-AM-100-24) usando SEM (figura 10 (a)), las esferas presentaban gran aglomeración, y se destruían parcialmente. Se determinó, con otros experimentos a pequeña escala, que era mejor hacer la polimerización antes de separar las partículas de la fase aceitosa, ya que en la polimerización las moléculas precursoras de carbón (moléculas de RF), forman enlaces más fuertes y se forma el polímero que es un material más fuerte. Repitiendo el procedimiento, pero con polimerización en la fase aceitosa, y después separando las esferas poliméricas

del aceite se obtuvieron mejores resultados usando SEM (figura 10 (b)). En esta figura se pueden observar claramente partículas con forma esférica.

Figura 10. Imagen SEM de la muestra OMP-AM-100-24. a) Separada después la evaporación del etanol. (b) Separada después del proceso de polimerización.



Para el aceite mineral, fue mejor usar separación a 14600 rpm por 5 min, ya que generaba rápida y buena separación de fases. Para el hexadecano fue mejor usar separación a 7000 rpm por 10 min, ya que si se usaba 14600 rpm las partículas se aglomeraban y era imposible re-dispersarlas en Isopropanol para remover el aceite remanente.

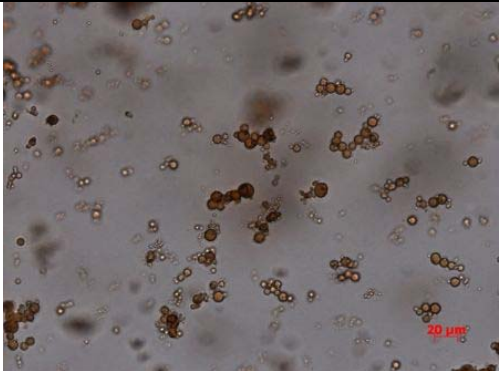
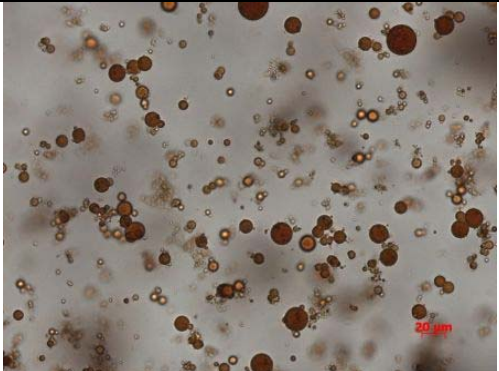
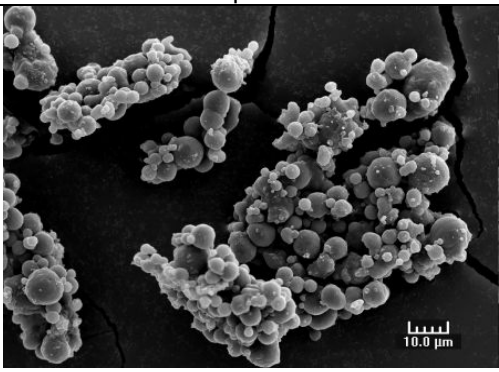
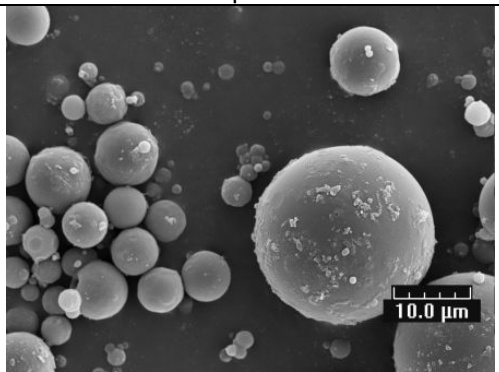
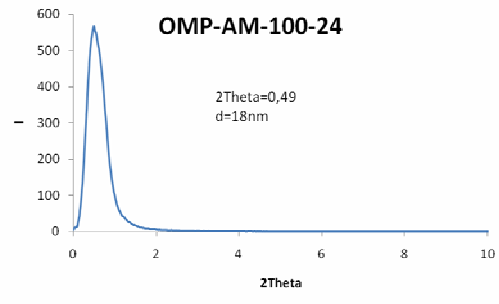
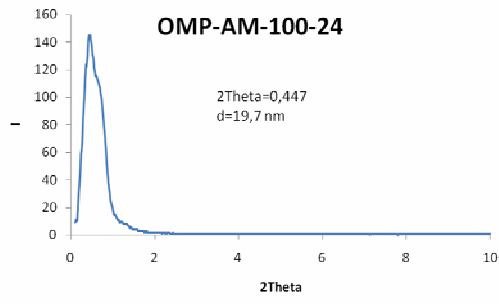
3.2.4 Caracterización

En las siguientes dos tablas se muestran comparativamente, imágenes tomadas con microscopio óptico y con SEM de los pasos llevados a cabo en la síntesis de esferas poliméricas. Además, para el caso de las obtenidas en aceite mineral se muestran las respectivas gráficas generadas por el análisis SAXS.

En las imágenes se puede observar, que fue posible fabricar esferas a partir de la emulsión de la solución precursora en aceite mineral, utilizando evaporación por ambos métodos. En el caso de evaporación con vacío, las esferas parecen estar más aglomeradas que en el caso de la evaporación por microondas. Esto se puede deber al largo tiempo que dichas partículas tienen que pasar, sin que se

forme la fuerte estructura polimérica por la evaporación total del etanol. El tamaño de las esferas formadas en ambos casos es muy variado, pueden ir de 1 a 20 μm .

Tabla 4. Comparación de las esféricas poliméricas obtenidas en aceite mineral por evaporación con vacío y microondas respectivamente.

Esferas a partir de emulsión en aceite mineral	
Evaporación por vacío	Evaporación por microondas
 <p style="text-align: center;">Esferas poliméricas</p>	 <p style="text-align: center;">Esferas poliméricas</p>
 <p style="text-align: center;">Imagen SEM de las esferas poliméricas</p>	 <p style="text-align: center;">Imagen SEM de las esferas poliméricas</p>
 <p style="text-align: center;">Gráfica SAXS</p>	 <p style="text-align: center;">Gráfica SAXS</p>

De las gráficas SAXS, para el caso de la evaporación con vacío, se calcula el parámetro de celda $a=25$ nm y para la evaporación con microondas se calcula

$a=27.8$ nm. Los picos de difracción se atribuyen al plano (110) de la estructura cubica centrada en el cuerpo y permiten concluir que las esferas sintetizadas presentan un ordenamiento de poros a larga escala.

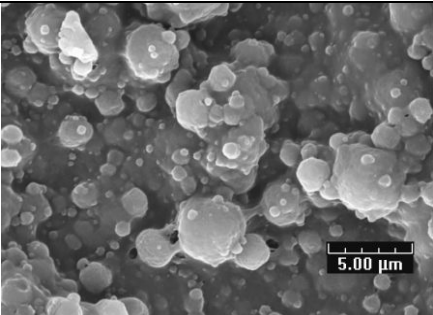
El tamaño de poro, aunque no se establece directamente por este análisis, es más factible de caer en el rango de la mesoporosidad, ya que por estudios anteriores se ha mostrado que el tamaño de poro resulta ser un 40% o 50% del parámetro de celda (a). Por supuesto esto depende del espesor de la pared que interconecta los poros, la que a su vez, depende de condiciones de síntesis como la relación másica de surfactante y precursor de carbón en la solución precursora.

Si las paredes de la estructura fueran despreciables en los lugares donde hay contacto de poros, el diámetro de poro se podría calcular con la relación $d=a*(3/4)^{0.5}$ (para el caso de la estructura BCC); claro que este no es el caso, ya que si no hubiera una pared de contacto entre poros la estructura colapsaría por completo. Sin embargo, sí se puede decir que el diámetro de poro es menor que el d calculado con esa relación. Por supuesto habría que hacer la respectiva carbonización del material y hacer un análisis por adsorción BET para conocer la distribución de tamaño de poro y saber el valor exacto de éste.

El parámetro de celda (a) para las esferas sintetizadas por evaporación con vacío resulta ser menor que el mismo para las sintetizadas por evaporación con microondas. Esto en primera instancia podría significar que las partículas generadas por evaporación mas lenta tendrían un diámetro de poro ligeramente menor que aquellas generadas cuando se evapora el etanol más rápidamente.

Respecto a la tabla 5, en las imágenes tomadas por microscopio óptico del polímero formado a partir de la emulsión en hexadecano, se pueden ver ciertas partículas circulares, pero son difíciles de reconocer debido a su pequeño tamaño y a que el entorno o fase continua resulta ser muy similar en color a ellas. Sin embargo, con las imágenes tomadas por SEM se puede apreciar bien lo que sucedió con el polímero.

Tabla 5. Comparación de las esféricas poliméricas obtenidas en hexadecano por evaporación con microondas y por exposición al aire respectivamente.

Esferas a partir de emulsión en hexadecano	
Evaporación por exposición al aire	Evaporación por microondas
 <p>Polímero</p>	 <p>Polímero</p>
 <p>Imagen SEM del polímero</p>	 <p>Imagen SEM del polímero</p>

Para el caso de la evaporación por exposición al ambiente, se pueden apreciar partículas esféricas de tamaño más o menos homogéneo alrededor de $1\mu\text{m}$, pero con alta aglomeración. En la muestra generada por evaporación con microondas, se ve claramente que el material trata de formar esferas pero éstas están adheridas a una capa o lámina del mismo material, lo cual evidencia fallas en la emulsión y separación de fases durante el proceso.

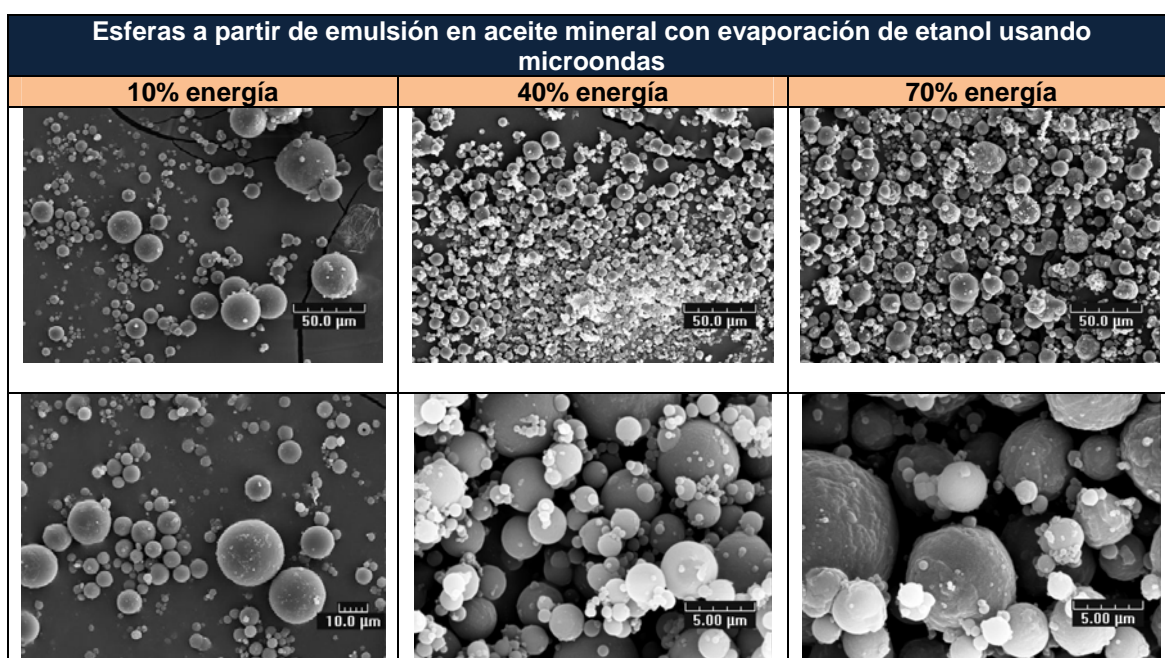
Lo anterior refleja que no hay suficiente estabilidad en la emulsión para generar esferas definidas y separadas entre sí y que aunque el hexadecano inicialmente parecía un buen candidato para formar la emulsión, ésta no es lo suficientemente estable para que se dé la generación de esferas bien definidas al final del proceso.

En la tabla 6 se muestran imágenes SEM para las esferas sintetizadas a partir de la emulsión en aceite mineral, usando evaporación con microondas a diferentes porcentajes de energía.

En las imágenes se puede ver, que las esferas generadas con evaporación a 40% de energía parecen tener un tamaño más uniforme que aquellas con evaporación a 10% de energía; sin embargo la morfología en ambos casos está bien definida.

Por el contrario, las esferas generadas por evaporación a 70% de energía (alta velocidad de evaporación), empiezan a presentar deformaciones importantes y la superficie ya no es tan lisa comparada con las generadas a 40% y 10%.

Tabla 6. Imágenes SEM de las esferas poliméricas sintetizadas en aceite mineral con evaporación a 10%, 40% y 70% de energía del horno microondas.



De lo anterior, se puede concluir que una evaporación del etanol más lenta o moderada genera una mejor definición de la forma esférica de las partículas y que una velocidad de evaporación de etanol moderada, puede generar esferas con tamaños más homogéneos. Aunque no se logre monodispersidad completa, la velocidad de evaporación del etanol influye significativamente en el control del tamaño y uniformidad de las esferas.

CONCLUSIONES

Fue posible sintetizar esferas poliméricas con estructura mesoporosa ordenada siguiendo el mecanismo ESE y utilizando una emulsión en la cual, la fase continua era aceite mineral con 1% en peso del emulsificante P135 y la fase dispersa eran gotas de una solución en etanol del precursor de carbón resorcinol-formaldehído RF y del surfactante polimérico Pluronic F108. Estas esferas poliméricas son el paso previo a la formación de esferas de carbón mesoporoso ordenado.

La formación de la mesoestructura ordenada se logró satisfactoriamente por vía EISA, evaporando el etanol de la solución precursora utilizando horno vacío y horno microondas. La morfología de las esferas sintetizadas por ambas rutas de evaporación fue la adecuada, sin embargo el proceso por evaporación con microondas fue mucho más rápido.

Las esferas poliméricas sintetizadas, presentaron un pico claro de adsorción que fue atribuido al plano (110) de una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El parámetro de celda (a) calculado para las esferas generadas por evaporación con vacío fue de 25 nm, y el calculado para aquellas generadas con microondas fue de 27.8 nm. Una buena estimación del diámetro de poro sería que equivale a un 50% o 40% del parámetro de celda en cada caso, lo cual indica que las esferas tienen en ambos casos poros en el rango de la mesoporosidad. También, las esferas sintetizadas presentaron un parámetro de celda (a) mayor que el correspondiente al polímero en forma de lámina sintetizado inicialmente.

Una evaporación excesivamente rápida del etanol contenido en la emulsión (como la hecha a 70% de energía) tiene un efecto negativo en la morfología y la superficie de las esferas. Por otro lado, aunque una evaporación lenta o moderada genera partículas esféricas bien definidas, la evaporación moderada (hecha a 40% de energía) pareció generar partículas con tamaños más uniformes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Andersson, N.; Kronberg, B.; Corkery, R.; Alberius, P. Combined Emulsion and Solvent Evaporation (ESE) Synthesis Route to Well-Ordered Mesoporous Materials. *Langmuir*, 2007, 23, 1459-1464.
- (2) Ying, J. Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem. Soc.* 1999, 38, 56-77.
- (3) Liu, C.; Li, L.; Song, H.; Chen, X. Facile synthesis of ordered mesoporous Carbons from F108/resorcinol-formaldehyde composites obtained in basic media. *Chem. Commun.* 2007, 757-759.
- (4) Brinker, C.J.; Lu, Y.; Sellinger, A. Fan, Hongyou. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* 1999, 11, 579-581.
- (5) Lu, Y. Surfactant-Templated Mesoporous Materials: From Inorganic to Hybrid to Organic. *Angew. Chem. Soc.* 2006, 45, 7664-7667.
- (6) Tonanon, N.; Intarapanya, W.; Tanthapanichakoon, W.; Nishihara, H.; Mukai, S.R.; Tamon, H. Submicron mesoporous carbon spheres by ultrasonic emulsification. *J Porous Mater.* 2006.
- (7) Smith, W.; Hashemi, J. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Madrid: Mc Graw Hill, 2006, p. 57-86.