

**Estudio estructural sobre compósitos a
base de hidrocincita y dióxido de
titanio**

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Magíster en Ciencias Químicas

Facultad De Ciencias

Por

Hernán Felipe Guzmán Carrasco

Julio, 2023

Director de Tesis:

Dr. Guillermo Antonio Alberto González Moraga

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato:

Hernán Felipe Guzmán Carrasco

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día

Director de Tesis:

Dr.

Guillermo González

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr.

Fernando Mendizábal

Dra.

Evgenia Spodine

Dra.

Laura Tamayo

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia de quienes he recibido un apoyo incondicional para mi formación académica, y la ciencia en general a la cual espero haber aportado con un grano de arena.

Resumen biográfico

Hernán Guzmán nace en Talagante un 03 de mayo de 1994. Inicia sus estudios de primer ciclo en English College y los termina en Alcántara de Talagante. Desde el segundo ciclo hasta salir de enseñanza media permanece en este último. Luego de una fallida elección de una carrera superior y un año de preuniversitario comenzó sus estudios en la carrera de licenciatura en ciencias con mención en química de la Universidad de Chile en 2014. Egresó de pregrado el primer semestre de 2019 con distinción. La pandemia retrasa en un año su ingreso a magíster, por lo que inicia su primer año de magister el 2021, y egresa de éste el primer semestre de 2023.



Agradecimientos

Quiero hacer evidente mi agradecimiento al Dr. Guillermo Antonio Alberto González Moraga, a la Dra. Eglantina Javiera Benavente Espinoza y su equipo de trabajo cuyo quehacer experimental me otorgó muestras y resultados brutos invaluableles en tiempos de pandemia.

Índice de contenido

1	Introducción	1
1.1	Metodología.....	1
1.2	Revisión bibliográfica.....	2
1.2.1	Formación de láminas inorgánicas	3
1.2.2	Síntesis	4
1.2.3	Ángulo de inclinación.....	5
2	Hipótesis y objetivos	7
3	Parte experimental.....	9
3.1	Síntesis de los compósitos	9
3.1.1	Síntesis del compósito con Zn	9
3.1.2	Síntesis del compósito con Ti	9
3.2	Resultados de la caracterización	11
3.2.1	Fisorción	11
3.2.2	Análisis termogravimétrico.....	14
3.2.3	Espectroscopía infrarroja.....	16

3.2.4	Rayos X.....	18
4	Análisis y discusión.....	20
4.1	Fisorción	20
4.1.1	Fisorción de la muestra con Zn	20
4.1.2	Fisorción de la muestra con Ti	25
4.2	Análisis termogravimétrico.....	29
4.2.1	Análisis TG del compósito con Zn	30
4.2.2	Análisis TG del compósito con Ti.....	34
4.3	Espectroscopía infrarroja.....	36
4.3.1	Análisis del FTIR del compósito con Zn.....	36
4.3.2	Análisis del FTIR del compósito con Ti.....	40
4.4	Rayos X.....	43
4.4.1	Señales propias de fases inorgánicas	49
4.5	Comparativa entre compósitos	57
4.6	Construcción de modelos del compósito con Zinc	61
4.6.1	Análisis de volumen de la fase orgánica.....	61
4.6.2	Correspondencia entre la doble capa de Hidrocincita y la estequiometría	63
4.6.3	Combinatoria de celdas unitarias posibles.....	64
4.6.4	Posibilidad de una interdigitación de extensión larga.....	65
4.6.5	Sobre el apilamiento horizontal de la fase orgánica.....	66

4.6.6	Construcción del modelo	69
4.6.7	Comparación de los PDRX del compuesto frente al primer modelo	73
4.6.8	Ajustes posteriores al modelo.....	76
4.6.9	Comparativa entre el PDRX del medido y el segundo modelo creado	77
4.6.10	Observaciones sobre el compuesto.....	79
4.6.11	Ajuste de la estructura vía <i>software</i>	85
4.6.12	Modelo propuesto para el compuesto con Zn.....	88
4.7	Construcción de modelos del compuesto con Titanio	90
4.7.1	Análisis de volumen de la fase orgánica	90
4.7.2	Segundo análisis del TGA del compuesto con Ti	97
4.7.3	Análisis de la señal asociada a las cadenas orgánicas.....	100
4.7.4	Hexágonos formados en una red monoclinica	103
4.7.5	Obtención de β inicial para cada estructura	105
4.7.6	Hexágonos en la lámina inorgánica de dióxido de Titanio	106
4.7.7	Sobre la señal 111 y la modificación necesaria para su obtención correcta 111	
4.7.8	Elección de matriz inorgánica para el compuesto con Ti.....	114
4.7.9	Modelos propuestos para el compuesto con Ti.....	115
4.7.10	Comparación del PDRX del compuesto con Ti frente a los modelos.....	118
5	Conclusiones	122
6	Referencias	126

Índice de figuras

Figura 1: isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra Zn-estearato.....	11
Figura 2: isotermas medidas para el compósito con Ti.	13
Figura 3: análisis termogravimétrico del compósito con Zn.	14
Figura 4: análisis termogravimétrico del compósito con Ti.	15
Figura 5: espectro FTIR del compósito con Zn.	16
Figura 6: espectro FTIR del compósito con Ti.....	17
Figura 7: PDXR de la muestra Zn-estearato	18
Figura 8: PDRX de tres compósitos de titanio con miristato.....	19
Figura 9: PDRX de dos compósitos de titanio. En negro el que contiene palmitato, en rojo uno con estearato.	19
Figura 10: distribución de poros obtenida mediante el método BJH para el compósito Zn-estearato.	22
Figura 11: método NK para la dimensión fractal del compósito con Zinc.	24
Figura 12: distribución de poros para el compósito con Ti mediante el método BJH. ...	26
Figura 13: método NK para dimensión fractal aplicada a la superficie del compósito con Ti.	27
Figura 14: zona ampliada del FTIR del compósito con Zn entre 3900 y 1250cm ⁻¹	37

Figura 15: zona ampliada entre 1250 a 400cm ⁻¹ del espectro FTIR del compósito con Zn.	38
Figura 16: zona ampliada entre 4000 y 1215cm ⁻¹ espectro FTIR del compósito con Ti.	41
Figura 17: zona apliada entre 1215 y 400cm ⁻¹ del espectro FTIR del compósito con Ti.	42
Figura 18: PDRX comparativo entre el compósito Zn-estearato y la Smithsonita.....	50
Figura 19: PDRX comparativo entre el compósito Zn-estearato y la Hidrocincita.....	50
Figura 20: diferentes longitudes de ejes a y b para la matriz de hidrocincita.....	63
Figura 21: organización de la fase orgánica en el compósito Zn-estearato. Razón 1:1.	67
Figura 22:organización hexagonal sobre la hidrocincita con razones 2:1 (izquierda) y 4:1 (derecha).	68
Figura 23: diagrama indicando direcciones de los planos relevantes durante la construcción del modelo del compósito con Zn.....	71
Figura 24: modelo construido para el compósito con zinc. Proyección a través del eje b (izquierda), y proyección a través del eje a (derecha).	72
Figura 25: estructuración de las cadenas orgánicas. A la izquierda una proyección a lo largo de las cadenas. A la derecha el hexágono irregular formado por ellas.....	73
Figura 26: PDRX comparativo entre el compósito medido y el modelo creado.	74
Figura 27: plano 0-12 de modelo para el compósito con Zn.....	75
Figura 28: modificaciones al modelo. Plano -112 (izquierda) y ángulo diedro (derecha).	77
Figura 29: comparación de PDRX del compósito medido frente al segundo modelo. ..	78

Figura 30: comparación de PDRX del compósito medido frente al segundo modelo separado por fases.	78
Figura 31: comparación de PDRX entre el compósito y el modelo 3, el cual tiene cadenas inclinadas en 35,9416°.	81
Figura 32: comparación de PDRX del compósito frente al modelo 4.....	82
Figura 33: cuatro diferentes estructuraciones de la fase orgánica.	83
Figura 34: comparación de PDRX del compósito frente a las estructuras D2 y D4.	84
Figura 35: comparación de PDRX entre el compósito y las estructuras D1 y D3.	85
Figura 36: comparación de PDRX del compósito frente a las estructuras refinadas. ...	87
Figura 37: modelo propuesto para el compósito con Zn. A la izquierda: la unidad mínima sin la inversión aplicada. A la derecha: la celda completa.....	89
Figura 38: ejemplo de lámina no interconectada. Particularmente se enseña la cara AC del TiO ₂ (B).	91
Figura 39: alternación de las cadenas en la superficie del compósito al pasar de una razón Ti:estearato 1:1 (izquierda) a 2:1 (derecha).	96
Figura 40: representación del ordenamiento hexagonal e indicación de los tres planos de los hexágonos (Itoh [57]).	100
Figura 41: zona ampliada cercana a los 20° 2theta.	101
Figura 42: formación de hexágono en red monoclinica.....	104
Figura 43: dirección de la inclinación de las cadenas orgánicas. Las flechas rosas indican la dirección.	105
Figura 44: estructuración hexagonal del cristal tipo B (izquierda), y tipo C (derecha) del ácido esteárico.	108
Figura 45: formación hexagonal en la anatasa expandida.	109

Figura 46: formación hexagonal en el rutilo 110 (izquierda) y anatasa 001 (derecha).	110
Figura 47: formación hexagonal en el TiO ₂ (B) 001 (izquierda) y 120 (derecha).	110
Figura 48: cálculo de pares de longitud de ejes a y b para obtener correctamente la distancia d_{111} para la estructura de rutilo.....	112
Figura 49: modelos 1 y 2 propuestos para el compuesto con Ti.....	117
Figura 50: modelos 3 y 4 propuestos para el compuesto con Ti.....	117
Figura 51: comparación de PDRX entre el compuesto con Ti medido y los modelos creados.....	120
Figura 52: comparación de PDRX del compuesto con Ti medido frente a los modelos. Se enseña una zona ampliada desde 10° a 30° 2θ. Se ajustó la intensidad de la señal 110 de cada PDRX.....	120

Índice de tablas

Tabla 1: cantidad de masa analizada del compósito con Ti en cada medición.....	12
Tabla 2: área total del sistema Zn-estearato por diferentes métodos.	23
Tabla 3: compilación de los radios de poro para el compósito con Ti obtenidos mediante el método BJH.	27
Tabla 4: distancia interplanar 001 de los compósitos analizados.	43
Tabla 5: posición de las señales 002 y 003 de las muestras Ti-mirístico y la comparación de su posición respecto a las 001 correspondientes.	44
Tabla 6: posición de las señales 002 y 003 de las muestras de los compósitos con buena respuesta frente a rayos X, y su comparación con la señal 001 correspondiente.	45
Tabla 7: valor del ángulo de anclaje calculado para los compósitos con titanio.	46
Tabla 8: posición de las señales 002 y 003 y su comparación con su señal de orden 1.	46
Tabla 9: informa sobre la intensidad de las señales 001 y su comparación respecto a su consecutiva.....	47
Tabla 10: relación entre el grosor de la lámina de hidrocincita y el ángulo de inclinación de las cadenas de estearato del compósito Zn-estearato.	48
Tabla 11: planos más intensos de la smithsonita e hidrocincita.	51
Tabla 12: señal más intensa de las redes comunes de dióxido de titanio.	55

Tabla 13: volumen de la fase orgánica en función de los niveles de hidrocincita.	62
Tabla 14: recopilación del lado menor y mayor de los hexágonos para las diferentes razones analizadas.....	68
Tabla 15: recopila densidad de diferentes fases orgánicas y su relación con la del cristal tipo C.....	69
Tabla 16: Parámetros de estructura de la red del compuesto con Zn.....	71
Tabla 17: compilación de los valores de los parámetros de celda refinados en Maud.	86
Tabla 18: parámetros de estructura del modelo propuesto para el compuesto con Zn..	88
Tabla 19: enseña la correspondencia entre la red, el o los planos y su ilustración.....	93
Tabla 20: asocia el valor del grosor, área y volumen de la fase orgánica para las distintas redes laminares.	94
Tabla 21: asocia el largo de los ejes propios de las redes seleccionadas, el aumento necesario para que logren el volumen mínimo para la fase orgánica y el largo expandido de los ejes.	94
Tabla 22: cálculo del volumen de la fase orgánica considerando 8 titanios por celda.	95
Tabla 23: se indica la posición de la señal intensa cerca de los 20° 2theta de varios compósitos, y su distancia correspondiente.....	101
Tabla 24: Ubicaciones posibles de la señal 101 en el compuesto Ti-estearato.	102
Tabla 25: ángulo beta de cada celda y la ubicación de la señal 111 de éstas.....	106
Tabla 26: largo de ejes y ángulo beta de las formas cristalinas B y C del ácido esteárico.	107
Tabla 27: largo de los lados y ángulos internos de los hexágonos en las estructuras B y C del ácido esteárico.	107
Tabla 28: dimensiones de los lados y ángulos internos de los hexágonos en las estructuras candidatas.....	109

Tabla 29: expansión y contracción de las diferentes estructuras para la correcta obtención de la señal 110. 113

Tabla 30: se compilan los ejes modificados, área y volumen nuevos para cada estructura. 113

Tabla 31: compilación de los parámetros de estructura de los modelos para el compósito con Ti..... 116

Abreviaturas

Å: Ångstrom

Ác: ácido.

BET: Brunauer-Emmett-Teller.

BJH: Barrett-Joyner-Halenda.

CC: centímetros cúbicos.

CIF: *crystallographic information file*.

E: estearato.

G: gramos.

MAUD: *Material Analysis Using Diffraction*.

OCC: octaedro con cadena (orgánica).

OSC: octaedro sin cadena (orgánica).

PDB: *protein data bank*.

PDF: *pair distribution function*.

PDRX: patrón de difracción de rayos X.

SAMS: self-assembly monolayers (monoláminas auto-ensambladas).

Resumen

Este trabajo se centra en la descripción estructural de compósitos híbridos formados por una matriz inorgánica a base de especies derivadas de óxido de Zn o de Ti y una fase orgánica formada por el anión del ácido esteárico. La descripción estructural y química de fases, estudiada mediante difracción de rayos X de polvos (PDRX), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja (IR), se complementó con un estudio de la textura de los productos mediante fisisorción de nitrógeno. A base de lo anterior se construyeron modelos estructurales de los productos ajustando sus propiedades con las de diferentes estructuras cristalinas de productos y precursores similares informados en la literatura.

De esta manera nuestra hipótesis establece que es posible estudiar las estructuras conformacionales de los nanocompósitos autoensamblados de Zn o Ti con surfactantes orgánicos, que proporcionen información nueva y relevante sobre sus propiedades ayudando así a la comprensión de su uso para la remoción fotocatalítica de contaminantes.

Acorde con lo anterior, los objetivos específicos a desarrollar consideran: (i) obtener una isoterma de la fisisorción de nitrógeno que permita determinar la textura, área superficial y porosidad, de los materiales, y (ii) crear modelos que se ajusten, principalmente, a la información presente en los difractogramas obtenidos. Es decir, que ilustren tanto el apilamiento vertical como del empaquetamiento horizontal típicos de los productos en estudio.

Se determina que la fase inorgánica del compósito con zinc se corresponde con una capa doble de hidrocincita. El apilamiento vertical de las cadenas orgánicas ocurre

cada 42,949Å según lo indican las señales 00l. El ángulo de las cadenas orgánicas es de 36,85°. La razón Zn:estearato es 5,510:1. En otras palabras, cada Zn superficial está asociado a una cadena orgánica. Se calculó una distorsión de los ejes respecto de la red cristalina. El eje *a* aumenta 6%, el eje *b* se contrae un 10,5% y el eje *c* crece un 5,1%. Por comparación entre el modelo y el PDRX medido se concluye que existe una interdigitación de las cadenas, a diferencia de la cristalización orgánica natural de las cadenas orgánicas donde la interacción es entre grupos metilo terminales. La subcelda orgánica debe tener una organización paralela. El análisis por fisisorción está de acuerdo con la formación de láminas según su clasificación de isoterma tipo IIb. La distribución de poros por BJH, suponiendo poros cilíndricos, informa la generación de mesoporos entre los cristalitas del material con radios de 20,1730Å. Complementariamente el índice D fractal correspondiente es de 2,7710.

Respecto al compósito de dióxido de titanio: se sugiere que la fase inorgánica está formada por una sola capa de TiO₂(B). Particularmente con una extensión del plano 120 de este cristal. Las láminas se apilan verticalmente cada 27,93Å, con las cadenas orgánicas en un ángulo de 28,01°. No se puede establecer una configuración de la subcelda orgánica en concreto. La razón Ti:estearato es 2,7827:1. Su isoterma se corresponde con la clasificación IIa. La distribución BJH indica una distribución más compleja que la del compósito con Zn, ya que se observan tres picos de poros característicos. Finalmente, su índice D es 2,5882.

Abstract

This work focuses on the structural description of hybrid compounds formed by an inorganic matrix based on species derived from Zn or Ti oxide and an organic phase formed by stearic acid anion. The structural and chemical description of phases, studied by powder X-ray diffraction (PDRX), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (IR), was complemented with a study of the texture of the products by nitrogen physisorption. Based on the above, structural models of the products were built adjusting their properties with those of different crystalline structures of similar products and precursors reported in the literature.

In this way, our hypothesis establish that it is possible to study the conformational structures of self-assembled Zn or Ti nanocomposites with organic surfactants, which provide new and relevant information about their properties, thus helping to understand their photocatalytic behavior for removal of contaminants.

In accordance with the above, the objectives to be developed include: (i) to obtain an isotherm of nitrogen physisorption that allows determining the texture, surface area, and porosity of the materials, and (ii) to create models that fit, mainly, to the information present in the diffractograms obtained. That is, they illustrate both the vertical stacking and the horizontal packaging typical of the products under study.

It is determined that the inorganic phase of the composite with zinc corresponds to a double layer of hydrozincite. Vertical stacking of organic chains occurs every 42.949Å as indicated by the 00l signals. The angle of the organic chains is 36.85°. The Zn:stearate ratio is 5,510:1. In other words, each surface Zn is associated with an organic chain. A distortion of the axes with respect to the crystal lattice was calculated. The *a* axis

increased 6%, the *b* axis contracted 10.5% and the *c* axis grew 5.1%. By comparison between the model and the PDRX measured, it is concluded that there is an interdigitation of the chains, unlike the natural organic crystallization of the organic chains where the interaction is between terminal methyl groups. The organic subcell must have a parallel organization. The physisorption analysis is in agreement with the formation of sheets according to its classification of type IIb isotherm. The pore distribution by BJH, assuming cylindrical pores, reports the generation of mesopores between the crystallites of the material with radii of 20.1730Å. Complementarily, the corresponding fractal index *D* is 2.7710.

Regarding the titanium dioxide composite: it is suggested that the inorganic phase is formed by a single layer of TiO₂(B). Particularly with an extension of the 120 plane of this crystal. The sheets are stacked vertically every 27.93Å, with the organic chains at an angle of 28.01°. A particular organic subcell configuration cannot be set. The Ti:stearate ratio should be 2,7827:1. Its isotherm corresponds to the IIa classification. The BJH distribution indicates a more complex distribution than that of the composite with Zn, since three characteristic pore peaks are observed. Finally, its *D*-index is 2.5882.

1 Introducción

El trabajo aquí presentado trata sobre la estructuración tridimensional de nanocompósitos laminares que involucra la participación de dióxido de titanio y carbonato de zinc, como matrices inorgánicas; y estearato como agente estructurador.

En este sentido se hace necesario realizar una presentación de todos los elementos comprometidos en este estudio. Primeramente, se describe la metodología, tanto experimental como la relacionada a la creación de los modelos. Posteriormente se comenta, en una revisión bibliográfica, sobre el área general donde se sitúa el trabajo, desarrollos de los métodos de síntesis, e información relevante sobre el cálculo del ángulo de inclinación involucrado en la formación de tales estructuras.

Una extensión de esta introducción se halla disponible en el anexo, en la cual se informa sobre las fases orgánicas e inorgánicas estudiadas, procedimientos de caracterización, y métodos de análisis empleados.

1.1 Metodología

La metodología de trabajo es de naturaleza doble. En primer lugar, se describe la relacionada a técnicas experimentales, posteriormente la asociada específicamente al estudio configuracional interno de los compósitos.

Los métodos relativos a la caracterización de los materiales sintetizados comprenden la realización de pruebas experimentales que entreguen información sobre la configuración espacial, como el patrón de difracción de rayos X; y la de superficie específica del material, determinada por fisisorción de nitrógeno.

Parte importante del trabajo corresponde al análisis de la configuración interna de los compósitos realizado mediante la comparación de modelos creados a base datos experimentales con información estructural obtenida de la literatura, utilizando un procedimiento de ajuste manual. Se construye primero una batería de modelos cuyos PDRX que se aproximan al patrón experimental amparados por un análisis volumétrico y cristalográfico. Posteriormente se realiza una elección de los mejores modelos, los cuales finalmente se ajustan al PDRX de las muestras sintetizadas.

1.2 Revisión bibliográfica

Desde luego que hay bibliografía sobre diversos materiales nanolaminares, pero la creación de modelos computacionales sobre ellos es escasa. Respecto a esto se puede mencionar como ejemplo el trabajo de Sasaki [1], quien en 1998 realizó una simulación del PDRX de una estructura nanolaminar de titanato. La simulación de un PDRX forma parte del quehacer de este trabajo, no obstante Sasaki realiza una simulación sin la creación de un modelo, sino que utiliza una fórmula [2] con la que ajusta el patrón de difracción según los defectos causado por desplazamientos entre láminas adyacentes. Por otro lado, está el trabajo de Petkov, et al. [3], el cual trata sobre estructuras laminares de pentóxido de vanadio con polianilina estudiadas por rayos X. Éstas estructuras fueron modeladas y refinadas computacionalmente, por lo cual se acerca bastante al trabajo aquí presente, no obstante se diferencian en que la publicación de Petkov contó con la medición y posterior utilización de PDF de tales estructuras en la refinación. Recientemente se puede encontrar el trabajo de Wang, et al. [4]. Éste trata sobre el uso del metodo Rietvelt aplicado a estructuras laminares conformadas por illita y esmectita. Debido a la alta presencia de errores en el apilamiento de los sólidos laminares de este tipo, se dificulta aplicar la refinación Rietveld, es por

esto que la refinación se alternó con un cálculo frecuente del factor de estructura. Sin embargo, esta publicación no hace uso de una fase orgánica, lo que la diferencia considerablemente de las estructuras estudiadas en el laboratorio.

1.2.1 Formación de láminas inorgánicas

El desarrollo científico de la síntesis de láminas inorgánicas crecidas mediante el uso de plantillas orgánicas tiene cerca de treinta años [5]. Se identifica como el origen de esta área la publicación de Allmann [6] donde describe la estructura de piroaurita. El área de este tópico es la *biomimética*, parte de un área más general llamada *Biomíneralización*.

La biomíneralización es un área de la ciencia que estudia la formación de minerales en organismos biológicos. Este fenómeno es de alta ocurrencia en la naturaleza, encontrándose presente en todos los reinos de esta. [7] Por otro lado, la biomimética se centra en la obtención de minerales mediante métodos similares a los que ocurren en seres vivos. Esto implica la utilización de procesos a temperatura ambiente, lo cual es uno de sus principales objetivos y obstáculos al mismo tiempo. La generación de cerámicas, por ejemplo, mediante métodos tradicionales no es una alternativa posible, ya que sus síntesis requieren temperaturas altas. Como hito importante, y reciente se puede citar a Sellinger, quien en 1998 publica en *Nature* un proceso de síntesis para la generación de una nanolámina auto-ensamblada que imita el nácar [8]. El nácar está compuesto por carbonato de calcio y biopolímeros de conquiolina. Hasta ese entonces la producción eficiente de nanoláminas constituidas por una cupla orgánica-inorgánica se mantenía como un desafío pendiente.

La creación de modelos de los compósitos requiere de la identificación de las fases inorgánicas. Esto es fundamental e indispensable como primer paso. En ambos

materiales estudiados se identifica la formación de estructuras laminares, por lo que esto es una característica a tener en cuenta.

1.2.2 Síntesis

El método de síntesis empleado en este trabajo es el «sol-gel», el cual es un procedimiento para la producción de sólidos desde materiales moleculares. Esta metodología ha sido utilizada desde alrededor de 1930 [9, 10], aunque el reconocimiento por este nombre ha sido posterior.

El uso en particular del método sol-gel para la producción de materiales auto-ensamblados mesoporosos se remonta a los años noventa, cuando Yanagisawa et al. [11] prepararon sílice ordenada mediante el uso de sales de alquilamonio como surfactantes.

Por otro lado, entre los pioneros que utilizaron el método para la síntesis de titanio para la formación de material fotocatalítico se encuentra Ichiura et al [12], quienes publican 2003 un método para la oxidación fotocatalítica de NO_x usando láminas de titanio dopado con óxidos y carbonatos, como Al_2O_3 y CaCO_3 [12].

El trabajo en el laboratorio de síntesis inorgánica y electroquímica de la Universidad de Chile ha avanzado ampliamente en la formación de nanomateriales mediante el método sol-gel, tanto como para que considerarlo su principal línea de investigación, con publicaciones que involucran la participación de dióxido de titanio [13, 14, 15], óxidos de zinc [16, 17, 18, 19, 20], disulfuro de molibdeno [18, 20, 21] y pentóxido de vanadio [18, 19, 22, 23, 24].

1.2.3 Ángulo de inclinación

Como lo estableciera Lagaly et al. En 1988 [25], y luego aplicara en publicaciones de 1990 [5] y 1993 [26], una ecuación que entrega el ángulo de anclaje de las cadenas en láminas dobles es:

$$d_{001} = L_{LI} + 2L_E + 2L_C + L_{CC} + B 2n_c \sin \alpha \quad (1)$$

Ecuación 1: ecuación original propuesta por Lagaly que relaciona la distancia interlaminar con parámetros internos de la estructura.

Donde:

- d_{001} : es la distancia del plano cristalino 001.
- L_{LI} : es el grosor de la lámina inorgánica.
- L_E : es la longitud de enlace entre lámina inorgánica – cabeza de cadena orgánica.
- L_C : es la longitud vertical de la cabeza de las cadenas orgánicas.
- L_{CC} : es la longitud entre los metilos terminales de cada cola.
- n_c : es el número de carbonos en cada cadena orgánica.
- B : es el término de proporcionalidad del largo de la cadena orgánica. Da cuenta de torsiones por lo que es más corto de lo usual.
- α : es el ángulo de inclinación

Posteriormente Nhlapo [27] modifica esta ecuación. Su expresión es

$$d_{001} = 2d_0 + d_2 + 0,254n \cos \alpha \quad (2)$$

Ecuación 2: ecuación modificada por Nhlapo que relaciona la distancia interlaminar con parámetros internos de la estructura.

Donde:

- d_{001} : es la distancia del plano cristalino 001.

- d_0 : es la longitud entre el carboxilo terminal y la mitad de la lámina inorgánica.
- d_2 : es la distancia entre los metilos terminales de cada cadena orgánica.
- n : es el número de carbonos en el ácido graso.
- α : es el ángulo de inclinación.
- 0,254: es el término de proporcionalidad del largo de la cadena orgánica.

En este trabajo se vuelve a modificar la expresión. El cambio se corresponde con la agrupación de los elementos propios de la fase inorgánica. Esto se debe a la dificultad presente al intentar conseguir un valor de la proyección vertical de la distancia entre metilo terminal-metilo terminal. Por lo tanto la expresión usada es igual a:

$$d_{001} = d_l + (d_m + 2d_c) \text{sen } \alpha$$

(3)

Ecuación 3: relaciona la distancia del plano cristalino 001, el grosor de la lámina inorgánica, el largo de la cola, la distancia metilo terminal-metilo terminal y el ángulo de anclaje.

Donde:

- d_{001} : es la distancia del plano cristalino 001.
- d_l : es el grosor de la lámina inorgánica. Medido desde el oxígeno del carboxilo superior al inferior.
- d_m : es la distancia metilo terminal-metilo terminal.
- d_c : es la longitud de una cadena orgánica.
- α : es el ángulo de inclinación.

2 Hipótesis y objetivos

La hipótesis que dirigió este trabajo establece la posibilidad de identificar la configuración estructural y superficial de compósitos híbridos de matrices oxigenadas de Zn o de Ti y una fase orgánica derivada del ácido esteárico, mediante ajuste de sus propiedades con las de modelos construidos a base de estructuras de sus precursores disponibles en la literatura. Se entiende por *configuración estructural* la determinación de las fases presentes y la descripción de la textura, área superficial y porosidad del compósito.

Lo propuesto conlleva, principalmente, desarrollar una metodología de comparación de PDRX que permita inferir información estructural de los compósitos en estudio, así como realizar estudios de la fisisorción de nitrógeno que se correspondan con las propiedades adsorbentes de estos materiales.

Según la hipótesis expuesta, los objetivos específicos de este trabajo consideran:

1. La obtención y análisis de la fisisorción de nitrógeno de los nanocompositos.
Esto es lograr isothermas bien definidas y con buen cierre que permitan conocer el área superficial y la porosidad de las sustancias en estudio.
2. Conseguir de un patrón de difracción de las muestras que hable detalladamente el apilamiento vertical de las láminas presentes en el compósito como también del empaquetamiento lateral, así con él poder realizar un análisis permitan la creación de modelos cuyos PDRX puedan ser comparados y modificados según la similitud lograda frente al difractograma medido.

Adicionalmente el trabajo hace uso de análisis termogravimétricos previamente obtenidos. Se agradece la participación de la doctora Eglantina Benavente y el

laboratorio de síntesis inorgánica de la Universidad Tecnológica Metropolitana por tal análisis.

3 Parte experimental

3.1 Síntesis de los compósitos

3.1.1 Síntesis del compósito con Zn

La síntesis del compósito con Zinc es la siguiente:

1. Se prepara 10,0mL de una solución 1,0M de sulfato de Zinc ($ZnSO_4$) en medio acuoso. A esta se le agregan 5,0mL de una solución 1,0M de carbonato de Sodio (Na_2CO_3).
2. La suspensión se agita por 10 minutos a 55°C, para posteriormente agregar 10mL de una solución 1,0M de hidróxido de Sodio (NaOH).
3. El medio de reacción se vuelve a agitar por 10 minutos a 55°C. Luego se adicionan 5,0mL de una solución 0,4M de ácido esteárico en agua:acetona 1:1 v/v.
4. La solución se agita a 55°C por 48 horas. Luego, la suspensión se deja a temperatura ambiente por 24 horas.
5. El sólido separado por centrifugación a 6000 RPM se lava 3 veces con una mezcla 1:1 de agua y acetona v/v.
6. Finalmente, el sólido se muele en un mortero de ágata.

3.1.2 Síntesis del compósito con Ti

La síntesis del compósito con Titanio es la siguiente:

1. En un balón cerrado con 60mL de 1-propanol se agregan 10,38gr de ácido esteárico.
2. La solución se calienta a 45°C con agitación constante hasta disolver todo el ácido graso.

3. Posteriormente, y manteniendo la agitación constantemente, se agrega 7,2mL de tetraisopropóxido de Titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) gota a gota.
4. Al terminar la adición de tetraisopropóxido de Titanio la agitación continúa por 1 hora.
5. Luego el sistema tapado sólo con una membrana de Parafilm perforado con orificios pequeños se deja reposar por dos semanas.
6. Finalmente, el sólido es lavado tres veces con etanol caliente y otras tres en frío mediante una centrifugación a 6000 RPM.

3.2 Resultados de la caracterización

3.2.1 Fisisorción

La caracterización de las muestras por fisisorción se realizó en un equipo Quantachrome 2200e. La medición se hizo en tubos de 9mm con barra de llenado. Los tubos, junto a sus respectivas barras, se calibraron de forma previa a la medición de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

3.2.1.1 Fisisorción de nitrógeno del compuesto con Zn

El proceso de desgasificación duró 25 horas y 24 minutos. El adsorbato utilizado fue nitrógeno molecular. El análisis de las muestras duró 11 horas y 22 minutos.

La respuesta de sistema Zn-estearato a la fisisorción de nitrógeno molecular se enseña en la Figura 1. El volumen y valor de presiones parciales se consignan en la Tabla 9 del anexo. El proceso de adsorción contempló la medición de 45 puntos tanto para la rama de adsorción como la de desorción, considerando el punto cercano a la unidad como parte de ambas ramas.

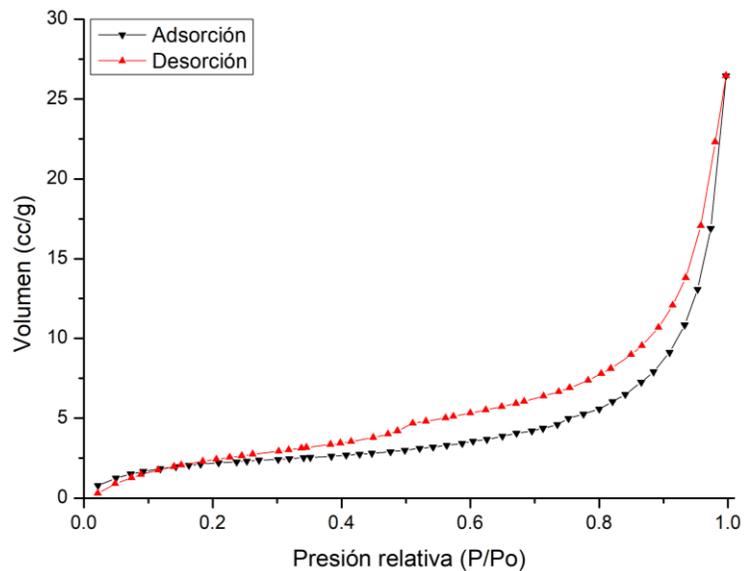


Figura 1: isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra Zn-estearato.

3.2.1.2 Fisisorción de nitrógeno del compósito con Ti

La fisisorción de nitrógeno del compósito con Ti se realizó en triplicado. Para cada una de las mediciones se utilizó el mismo protocolo, el consistió en: un proceso de secado, de manera previa a la desgasificación, en una estufa a 40°C por un día a presión ambiente; una desgasificación en vacío durante 24 horas; y un programa de análisis, el cual está compuesto por 20 puntos en la rama de adsorción y 19 en la rama de desorción (considerando al punto de máxima presión parcial como perteneciente a ambas ramas). El único parámetro que cambia en cada medición es la masa analizada, las cuales se indican en la Tabla 1. Estas variaciones son consecuencia directa de la repetición total del protocolo de medición, ya que al secar las muestras en la estufa se pierde un poco de ésta al manipularla. Se indica con un gráfico el conjunto de isotermas medidas (ver Figura 2), y de manera individualizada, de cada isoterma medida en tres tablas (desde la Tabla 10 a la Tabla 12 del anexo).

Medición	Masa (mg)
#1	233,6
#2	176,4
#3	166,0

Tabla 1: cantidad de masa analizada del compósito con Ti en cada medición.

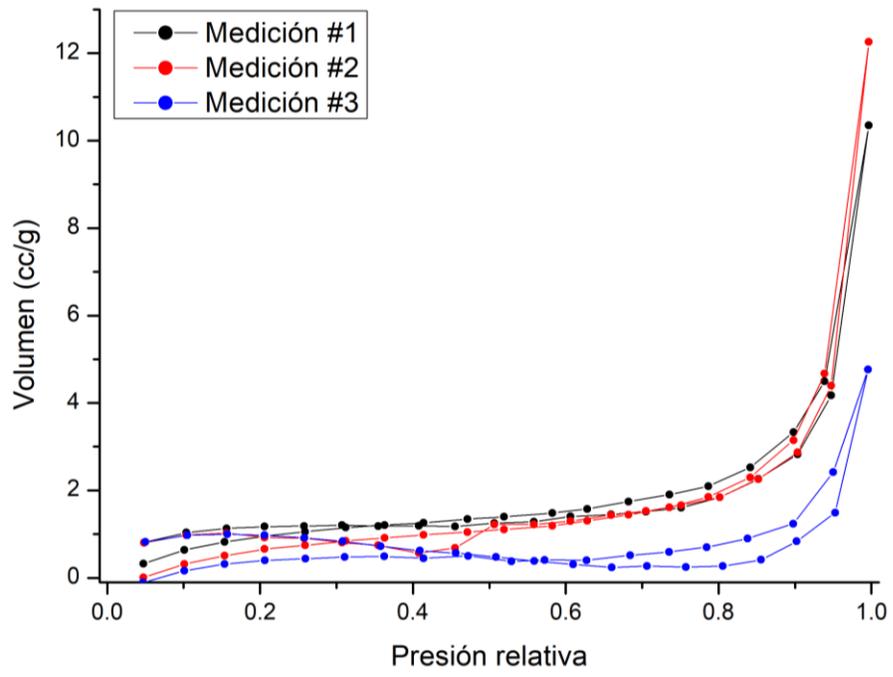


Figura 2: isotermas medidas para el compósito con Ti.

3.2.2 Análisis termogravimétrico

3.2.2.1 TGA del compuesto con Zn

El análisis por termogravimetría del compuesto con Zn muestra una doble pérdida de masa (Figura 3). La primera descomposición ocurre a los 225°C, mientras que la segunda es a los 389°C. La variación total de masa porcentual fue de -58,5% aproximadamente.

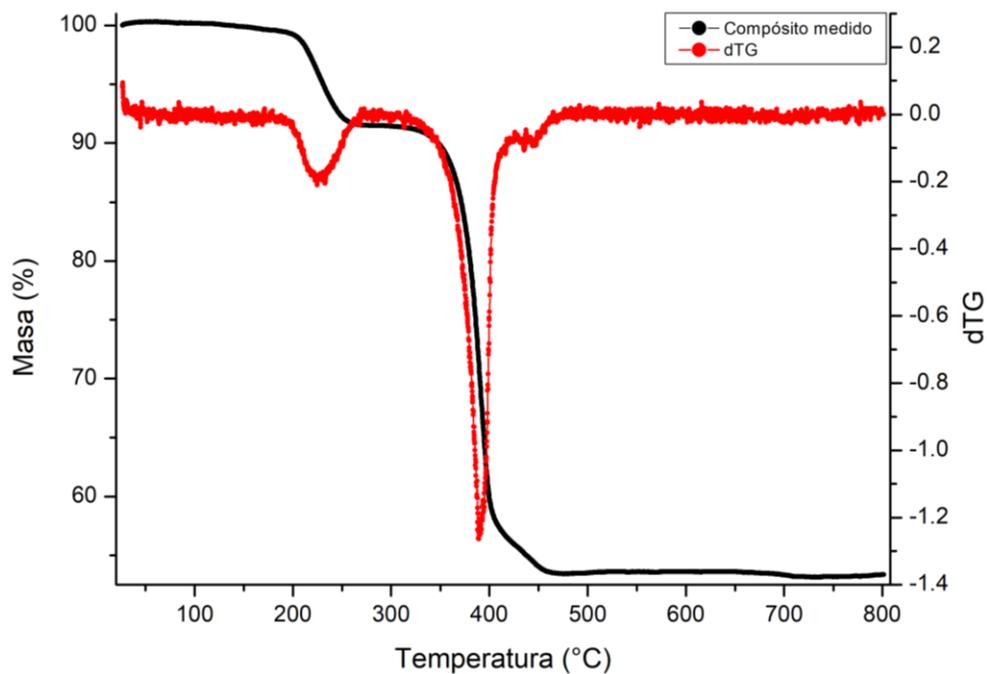


Figura 3: análisis termogravimétrico del compuesto con Zn.

3.2.2.2 TGA del compuesto con Ti

El análisis termogravimétrico del compuesto con Ti enseña una variación porcentual de su masa en tres temperaturas diferentes. La primera descomposición ocurre a los 274°C, la segunda a los 369°C, y finalmente la tercera a los 418°C. La variación total de masa porcentual es fue de: -80,04% aproximadamente.

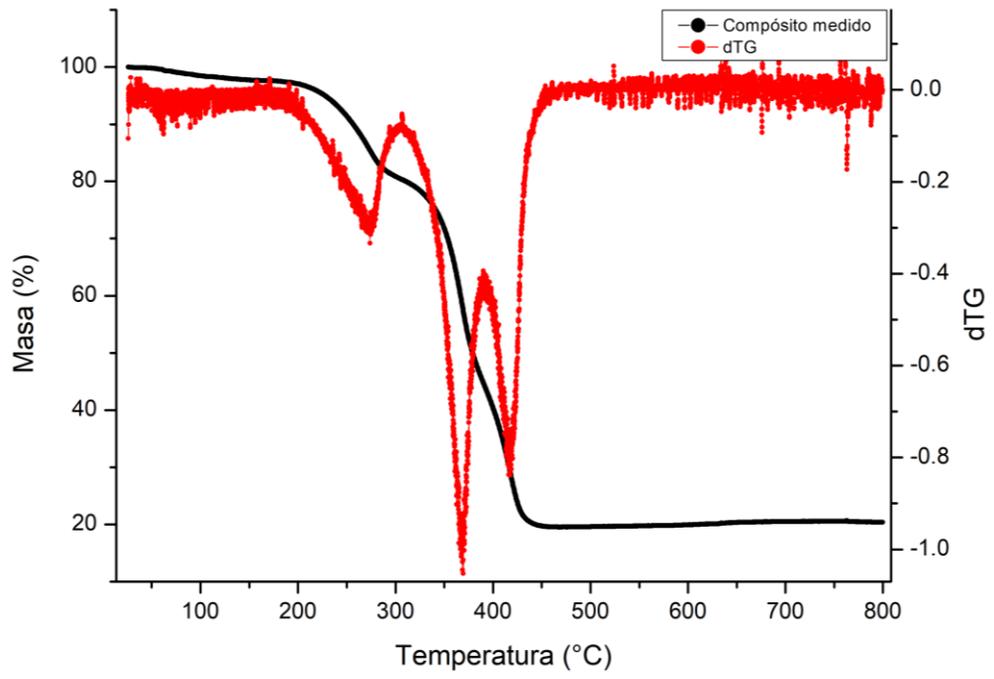


Figura 4: análisis termogravimétrico del compósito con Ti.

3.2.3 Espectroscopía infrarroja

3.2.3.1 FTIR del compuesto con Zn

La Figura 5 muestra el espectro infrarrojo del compuesto con Zn. El desglose de los picos más intensos y característicos del material se compilan en la Tabla 13 del anexo.

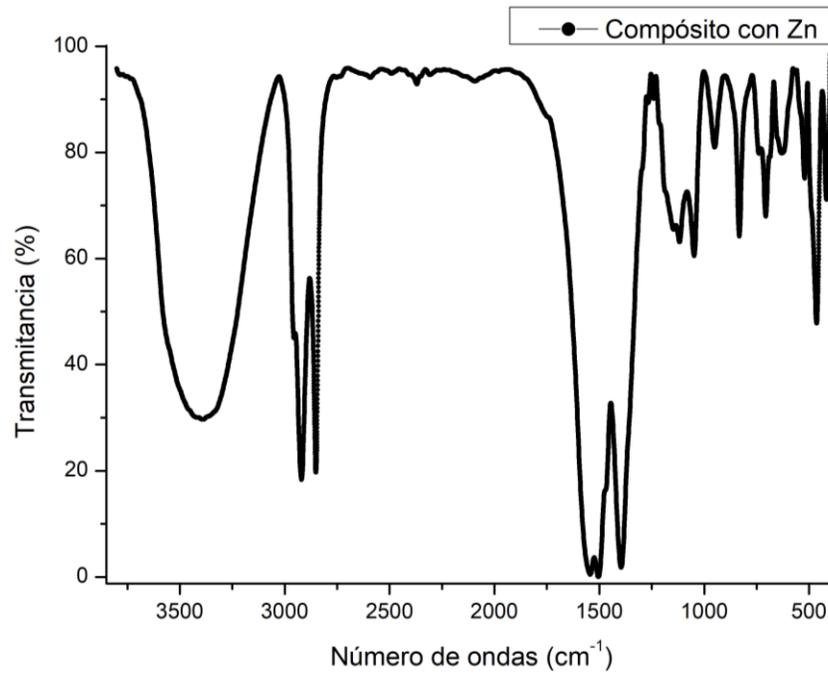


Figura 5: espectro FTIR del compuesto con Zn.

3.2.3.2 FTIR del compósito con Ti

El espectro infrarrojo del compósito con Ti se presenta en la Figura 6. Y el número de ondas de las absorciones más intensas se precisan en la Tabla 14 del anexo.

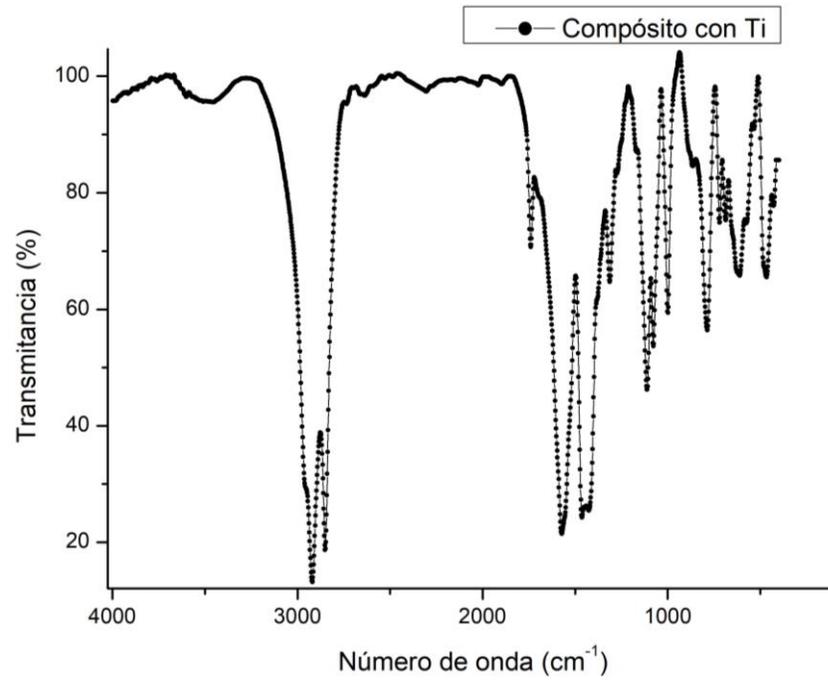


Figura 6: espectro FTIR del compósito con Ti.

3.2.4 Rayos X

Las muestras fueron analizadas en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. La fuente de radiación se corresponde con la $K\alpha$ de cobre, la cual tiene una longitud de onda de $1,54056\text{\AA}$.

3.2.4.1 PDRX del compuesto de Zn-estearato

El resultado del análisis de caracterización por rayos X de la muestra con Zinc y estearato se enseña en la Figura 7. Las señales más intensas del difractograma se indican numeradamente en la Tabla 15 del anexo

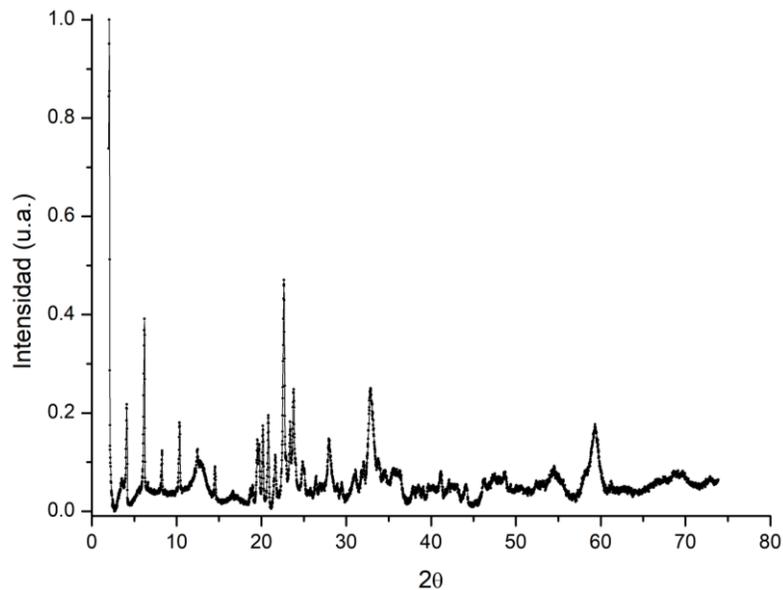


Figura 7: PDRX de la muestra Zn-estearato

3.2.4.2 PDRX de los compósitos de Ti con ácidos grasos

Los resultados de la caracterización de los compósitos de Ti con diferentes cadenas orgánicas asociadas se enseñan a continuación. En la Figura 8 se encuentran

los difractogramas de los tres compósitos con miristato: M06, M07, M10. En la Figura 9 aquellos de los compósitos con palmitato y con estearato. Una enumeración de las señales más intensas de cada muestra se consigna en la Tabla 16 del anexo.

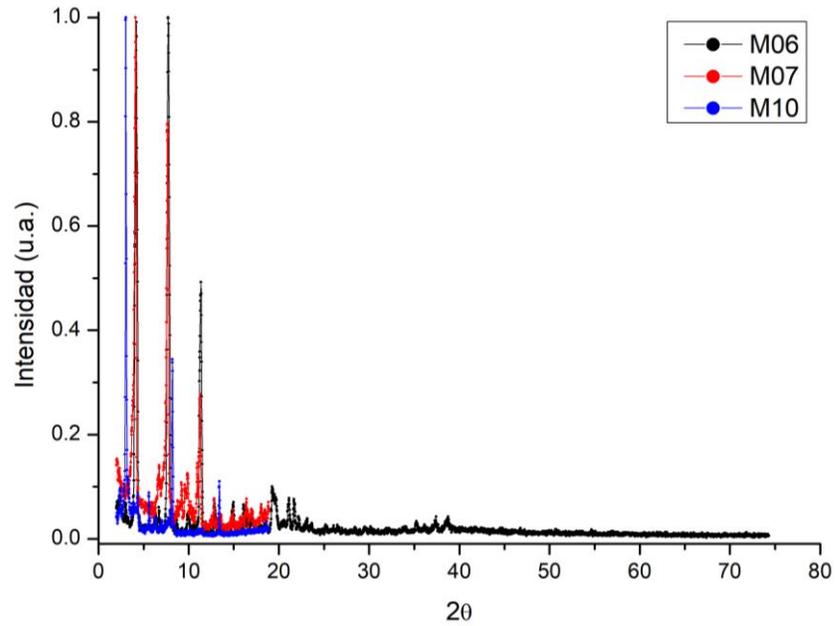


Figura 8: PDRX de tres compósitos de titanio con miristato.

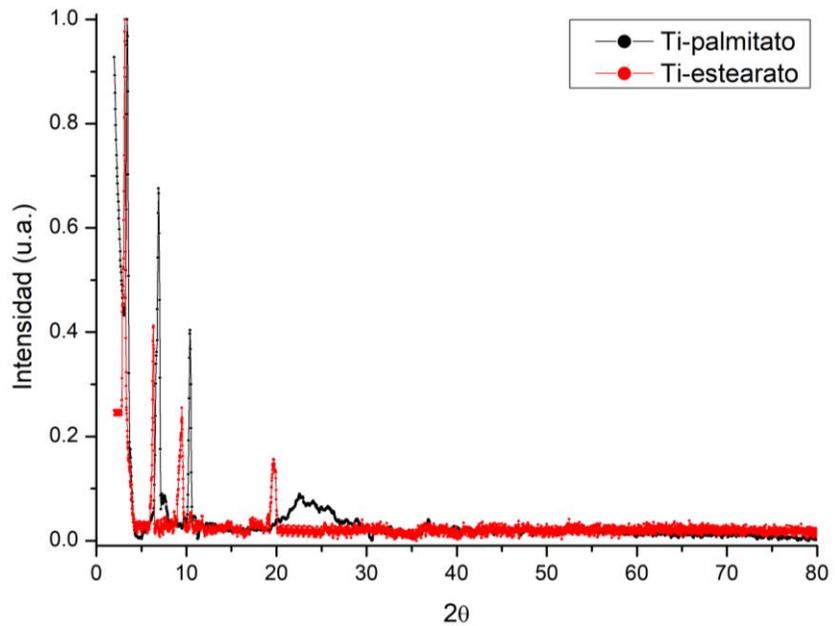


Figura 9: PDRX de dos compósitos de titanio. En negro la que contiene palmitato, en rojo la que incluye estearato.

4 Análisis y discusión

4.1 Fisorción

4.1.1 Fisorción de la muestra con Zn

4.1.1.1 Descripción de la isoterma

La respuesta del sistema Zn-estearato frente a la fisorción de nitrógeno muestra una isoterma con un valor de volumen adsorbido bajo, no obstante, considerando la escala del análisis, el compósito adsorbe nitrógeno rápidamente a valores bajos de presión parcial. De esta forma es posible identificar el punto B a un valor de P/P_0 igual a 0,162938. El periodo de linealidad posterior al punto B dura hasta una presión parcial de 0,447095. Desde este último punto de p/p_0 hasta la unidad sólo existe un aumento del volumen adsorbido sin un límite superior (ver Figura 1). La subsiguiente rama de desorción presenta una histéresis con baja retención a presiones relativas altas. Estas características determinan una clasificación de la isoterma como de Tipo IV, con histéresis tipo H3.

Lo que indica la IUPAC [28] sobre esta clasificación es:

- Respecto a la forma general de la isoterma: presenta una baja adsorción y concavidad respecto del eje p/p_0 a presiones relativas bajas.
- Respecto a la forma de su histéresis: ésta presenta una baja retención del adsorbato al inicio de la desorción y mantiene una verticalidad por un amplio rango de p/p_0 .
- la clasificación H3 está asociada a materiales agregados con forma laminar, cuyos poros tienen una forma de rendija.

Según lo indicado por la IUPAC en 1985 [28], este comportamiento debería clasificarse como de tipo IV-H3. Esto es: una isoterma asociada a materiales mesoporosos que experimentan una condensación capilar del gas en sus poros y, además, una histéresis indicativa de un material agregado con morfología laminar, poros con forma de rendija. Se entiende como «agregado» a un conjunto de partículas débilmente unidas. Se contraponen a un «aglomerado» el cual es un conjunto rígido de partículas unidas [28]. Debido a lo anteriormente, el material analizado entrega una respuesta por fisisorción que se adecúa a lo esperado. Sin embargo, una recomendación más reciente de Sing et al. [29] dice que una histéresis tipo H3 no se puede corresponder con una isoterma tipo IV debido a la falta de saturación a p/p_0 altas. Por esto es que Sing et al. recomienda que se etiqueten como tipo IIb. Sin embargo, esta combinación (IV-H3) se halla documentada en la literatura [30, 31, 32, 33, 34]. La clasificación IIb es, igualmente, un tipo de isoterma asociada a una estructuración laminar que presenta una macroporosidad [35], la cual es la causante de la ausencia de la saturación.

4.1.1.2 Distribución de poros

La distribución BJH calculada utilizando los datos de la rama de desorción se informa en la Figura 10. Se observa una distribución monomodal con un ancho de poro de 20,1730Å. Adicionalmente es menester informar acerca de dos observaciones importantes respecto a este quehacer:

- Respecto a la distribución de poros de esta muestra que exhibe histéresis tipo H3 Sing et al. [29] también tienen una recomendación correspondiente: ésta no se debería llevar a cabo, debido a que es necesaria una saturación a presiones relativas altas para la correcta aplicación de la ecuación de Kelvin, la cual no se da en este tipo de isoterma debido a tardía formación del menisco. Sin embargo,

existen numerosos trabajos en la literatura en los que la distribución de poros se calcula a partir de isothermas de este tipo utilizando la metodología BJH [31, 32, 33, 34], particularmente aplicado en la rama de desorción [32, 33].

- Una segunda consideración importante se corresponde con que esta distribución (BJH) supone que los poros del material son cilíndricos, pero mediante el análisis de la isoterma se determina que los poros son como rendijas (ver sección 4.1.1.1).

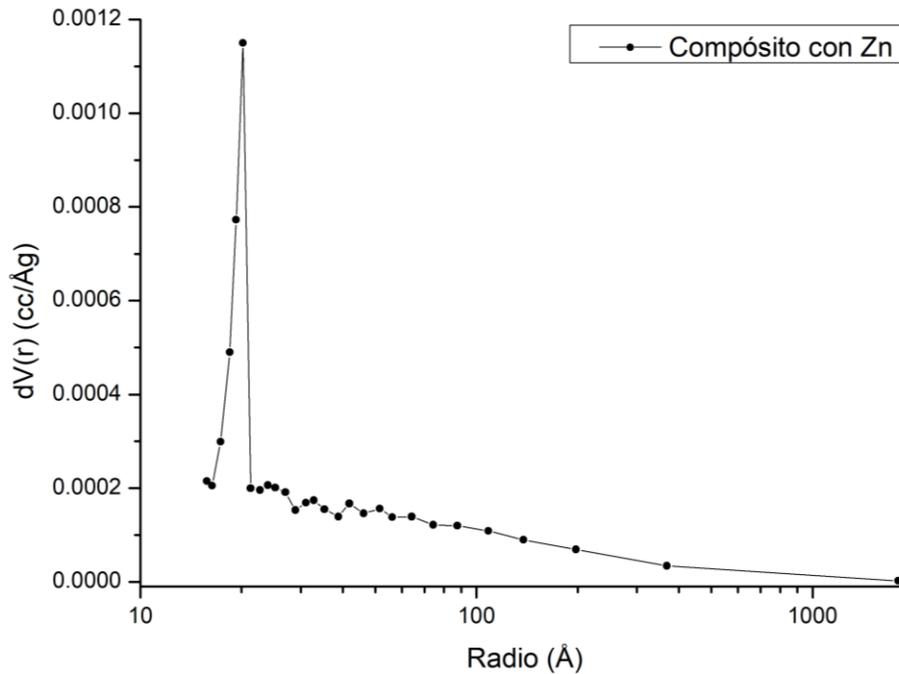


Figura 10: distribución de poros obtenida mediante el método BJH para el compuesto Zn-estearato.

Información sobre el área se puede observar en la Tabla 2 se consignan valores obtenidos para el área específica calculado por diferentes métodos. El área promedio resulta ser $8,3917 \text{ m}^2/\text{g}$, con una desviación estándar de $\pm 1,3213$.

La no presencia de una saturación del sistema a presiones relativas altas imposibilita comunicar certeramente el valor del volumen total, y por esto no sería ortodoxo la evaluación de este parámetro. Sin embargo, se puede conseguir un valor por dos métodos: el primero es el cual está asociado a la presión relativa más alta (*total pore volume*), el segundo es el cual entrega el tratamiento BJH. De esta forma es que volumen calculado por *total pore volume* es $4,092 \times 10^{-2} \text{cc/g}$, y por BJH es $4,0759 \times 10^{-2} \text{cc/g}$.

Método	Área (m ² /g)	Comentario
BET-single point	7,3532	medida a $3,01712 \times 10^{-1} P/P_0$
BET-multipoint	7,9430	medida entre $4,98970 \times 10^{-2}$ y $3,01712 \times 10^{-1} P/P_0$
BJH-desorción	9,8790	

Tabla 2: área total del sistema Zn-estearato por diferentes métodos.

Así, el análisis por fisisorción indica que el compuesto Zn-estearato en volumen es un material agregado con morfología laminar, con un área superficial y volumen interno pequeños. Esto tiene relación con lo que se verá a continuación en el análisis de rayos X.

4.1.1.3 Dimensión fractal aplicada a la superficie

La determinación de la rugosidad superficial del material por dimensión fractal se realizó mediante el método de Neimark-Kiselev (NK) (ver anexo). El índice D se obtuvo utilizando la rama de desorción, pero eliminando dos datos asociados a presiones relativas cercanas a la unidad que se alejan de la linealidad. El ajuste entrega una dimensión igual 2,7710, con un R^2 igual a 0,99646 (ver Figura 11). Es decir, el compuesto posee poca área superficial, pero la cual es altamente rugosa.

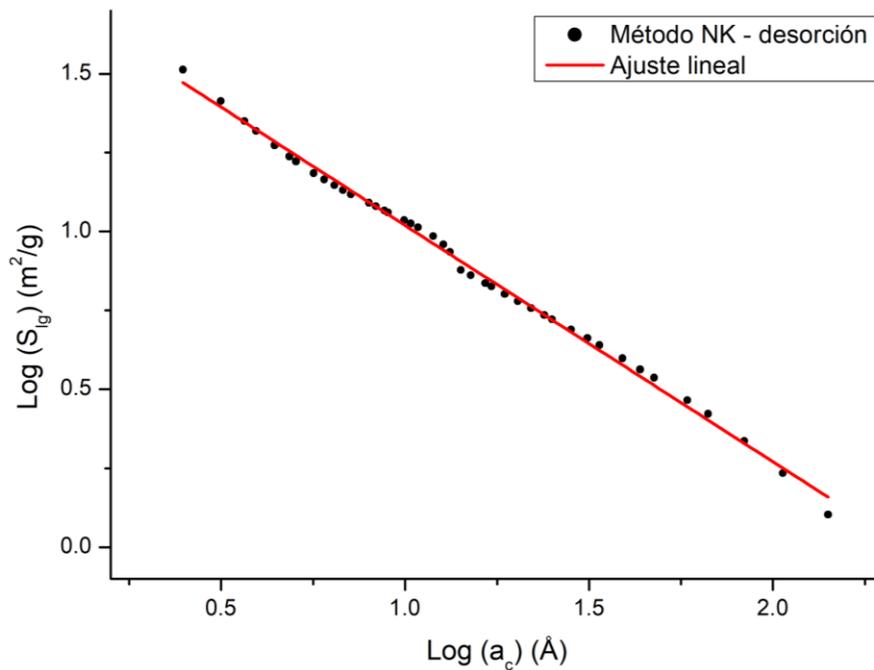


Figura 11: método NK para la dimensión fractal del compuesto con Zinc.

4.1.2 Fisisorción de la muestra con Ti

4.1.2.1 Descripción de la isoterma

A diferencia del compósito con Zn esta muestra se analizó en tres ocasiones (ver sección 3.2.1.2). Esto se hizo debido a que la muestra adsorbe muy poco nitrógeno. Como resultado de esta baja adsorción se dan dos fenómenos:

1. Cruce de las ramas a presiones relativas bajas más evidente
2. Una ostensible disminución del volumen en la rama de adsorción

Tanto el suceso (1) como (2) se atribuyen a una fuga de gas desde el sistema. Adicionalmente, es posible que el fenómeno (2) se deba al error propio de la medición, ya que se miden volúmenes muy similares entre sí.

El cruce de las diferentes ramas se observa en cada una de las isotermas medidas (ver Figura 2). La menor diferencia entre el volumen inicial y final se da en la medición #1. Por otro lado, la disminución en el volumen adsorbido durante la rama de adsorción se advierte en la medición #2 y #3. Es por esto que se considera a la medición #1 como la óptima para realizar el análisis a pesar de presentar el cruce de ramas a presiones relativas bajas.

La isoterma #1 presenta una baja adsorción de nitrógeno tanto a presiones relativas bajas como medias. Por esto es que la concavidad respecto al eje de la presión relativa no es muy evidente pero observable. La histéresis es tan leve como para considerar que la rama de adsorción y desorción siguen el mismo comportamiento. Finalmente, a presiones relativas altas no existe una saturación. La clasificación pertinente es IIa según las clasificaciones actualizadas de Sing et al. [36]. Anteriormente según la IUPAC [28] la clasificación más cercana es el tipo III. Este tipo de isoterma, el

Ila, se corresponde con adsorciones de nitrógeno de muestras no porosas de sílice y alúmina [37].

4.1.2.2 Distribución de poros

La ausencia de una presión de saturación del sistema imposibilita la correcta aplicación de la ecuación de Kelvin. Sin embargo, el cálculo y documentación de la distribución BJH para este tipo de isothermas se encuentra en la literatura [38, 39]. Ahora se informa su distribución BJH según los datos de la rama de desorción siguiendo la misma lógica utilizada para el caso del compuesto con Zn, ya que el comportamiento de ambas muestras difiere levemente. En la Figura 12 se indica la distribución de poros particular para la medición #1. En ella se puede apreciar que, a diferencia del compuesto con Zn, esta muestra presenta tres anchos de poro característicos cuyas dimensiones se consignan en la Tabla 3.

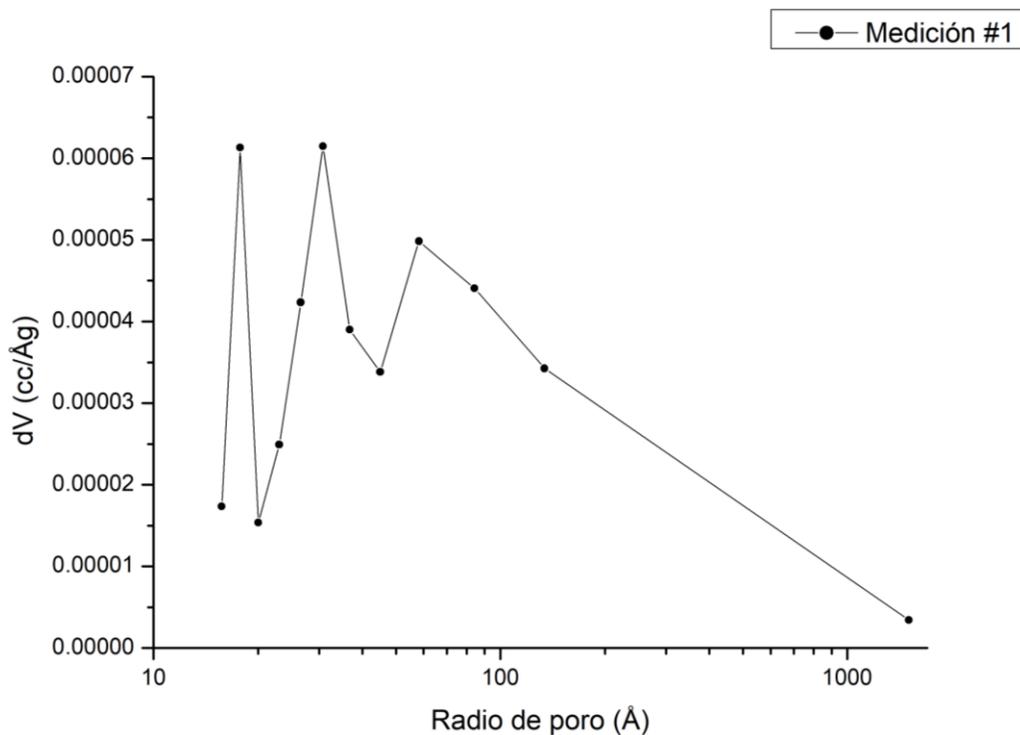


Figura 12: distribución de poros para el compuesto con Ti mediante el método BJH.

Máximo	Radio de poro (Å)
Menor	17,7710
Medio	31,7722
Mayor	58,1953

Tabla 3: compilación de los radios de poro para el compuesto con Ti obtenidos mediante el método BJH.

4.1.2.3 Dimensión fractal aplicada a la superficie

El método NK para la aplicación de la dimensión fractal a la superficie del compuesto con Ti entregó un índice D igual a 2,5882, con un R^2 de 0,96365, según la rama de desorción. Se eliminó un punto correspondiente al inicio de la desorción. El índice D de este material es menor que el compuesto de Zn, indicando una menor rugosidad.

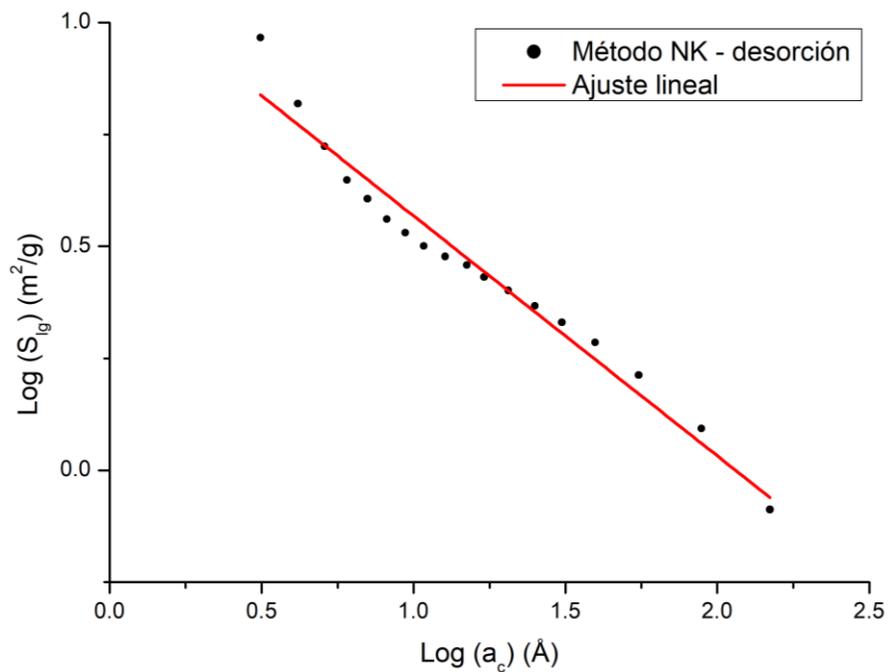


Figura 13: método NK para dimensión fractal aplicada a la superficie del compuesto con Ti.

En función del tipo de isoterma y de la distribución de poros BJH, se puede inferir que el material estaría constituido por aglomeraciones laminares grandes, de tamaños irregulares, y una rugosidad media.

4.2 Análisis termogravimétrico

El resultado del análisis termogravimétrico permite la obtención de una relación molar entre los elementos comprometidos en los compósitos. El análisis indica que la relación Zinc:carboxilatos tiene un valor de 5,510:1. Respecto al compósito con Titanio y estearato, ésta relación equivale a 1,1501:1.

Las interpretaciones de estos resultados es la siguiente:

1. En el caso del compósito de Zinc se considera lo siguiente: en la hidrocincita existe una distribución de zincs octaédricos y tetraédricos en una proporción 3:2. En el compósito los Zinc los centros metálicos octaédricos no estarían asociados a estearatos debido a su baja disponibilidad superficial. Así, sólo 1 de cada 2 Zinc tetraédricos está enlazado a un estearato. Cabe mencionar que en la estructura de la hidrocincita los Zinc en posiciones tetraédricas están más expuestos que los octaédricos. Esto se describe prolijamente en la sección 4.6.1.
2. En los compósitos de titanio se espera que cada titanio esté unido a un ácido graso.

El cálculo de cada una de estas relaciones se encuentra en las siguientes secciones consecuentes: en la sección 4.2.1.2 se encuentra el desarrollo correspondiente al compósito con Zn, y en la sección 4.2.2 el cálculo correspondiente al compósito con Ti.

4.2.1 Análisis TG del compósito con Zn

El análisis termogravimétrico de este compósito enseña una clara pérdida de masa en a dos temperaturas: 225 y 389°C. El segundo pico de descomposición de la muestra presenta una pérdida de masa que se extiende hasta los 473°C. La primera pérdida de masa se corresponde con una liberación de agua y remanentes volátiles proveniente de la preparación y lavado de la muestra. La pérdida de masa que ocurre a los 389°C hasta el equilibrio se entiende como la calcinación de la fase orgánica más el cambio de fase de la hidrocincita a óxido de Zinc. Esta respuesta, respecto a la calcinación del estearato, es llamativa. El ácido esteárico presenta un pico de descomposición a los 270°C aproximadamente [40]. En consecuencia, se pueden establecer dos características de la muestra:

1. La fase orgánica se encuentra protegida por la fase inorgánica, ya que su calcinación está postergada térmicamente.
2. La muestra no se corresponde con una mezcla.

Sabiendo esto ahora se continúa con la matemática asociada al cálculo de proporciones molares entre el Zn y las cadenas orgánicas.

4.2.1.2 Cálculo de la relación molar Zn:estearato

Se comienza realizando el cociente entre el porcentaje de masa final y el sólo la fase orgánica descompuesta. El procedimiento se realiza leyendo la masa resultante después de cada descomposición. Tal operación es la siguiente:

$$\frac{\text{masa ZnO}}{\text{masa estearato}} = \frac{53,4122\%}{91,5190\% - 57,7376\%} = \frac{53,4122\%}{33,7814\%} = 1,58111$$

Ahora considérese la proporción de masas para un mol de ZnO, para luego calcular los moles de estearato involucrados, así finalmente es posible conocer la proporción de Zn frente a estearato. Las operaciones son la siguientes:

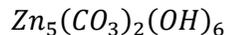
$$1,58111 = \frac{81,37g_{ZnO}}{51,46g_{estearato}}$$

$$\frac{283,53gr_{estearato}}{1mol_{estearato}} = \frac{51,46gr_{estearato}}{Xmol_{estearato}} ; X = 0,1815$$

$$\frac{1mol_{Zn}}{0,1815mol_{estearato}} = 5,510$$

De esta forma se concluye que la proporción Zn:estearato es 5,510.

Para poder establecer una fórmula para el compósito se deben hacer consideraciones. La fórmula de la hidrocincita es:



La carga que aportan los estearatos debe desplazar hidróxidos y/o carbonatos fuera de la red de hidrocincita. Estimar qué ion es preferencialmente desplazado no es posible mediante esta técnica de análisis. Así es que se presentan dos fórmulas posibles dependiendo de qué ion es relegado:

1. Si el estearato desplaza preferentemente al carbonato: $Zn_5(CO_3)_{1,5463}(OH)_6E_{0,9074}$
2. Si el estearato desplaza preferentemente al hidróxido: $Zn_5(CO_3)_2(OH)_{5,0926}E_{0,9074}$

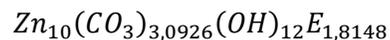
Siendo posible también una fórmula intermedia entre las dos presentadas.

4.2.1.3 Ocupación de las posiciones iónicas en la celda

Si bien no es posible atribuir un estado de ocupación para cada grupo o elemento dentro de la celda lo que sí se puede establecer es la ocupación de cada grupo en función de otro. Es decir, si el Zn dentro de la celda tuviera un estado de ocupación igual a 1 se podría indicar la ocupación de los demás grupos. Aquí es donde las fórmulas ya establecidas resultan útiles. A continuación, se detalla una ejemplificación *ad-hoc*, ya que está familiarizada con los modelos que posteriormente se construirán. Tales ejemplos siguen de tal manera:

Considerando la primera fórmula:

1. Tome en cuenta dos veces la fórmula para el compuesto:



2. La ocupación para los Zinc e hidróxidos es 1.
3. Las posiciones posibles para el carbonato son 4, por lo que cada una de ellas tiene una ocupación de 0,77315, ya que: $0,77315 \times 4 = 3,0926$
4. Las posiciones posibles para el estearato son 2, por lo que su ocupación es 0,90740, ya que: $0,77315 \times 2 = 1,8148$.

Considerando la segunda fórmula:

1. Considere dos veces la fórmula para el compuesto:



2. La ocupación para los Zinc y carbonatos es 1.
3. Las posiciones posibles para los hidróxidos son 12, por lo que la ocupación de ellos es: 0,84877, ya que $0,84877 \times 12 = 10,1852$

4. De forma análoga al procedimiento anterior, los estearatos tienen ocupación 0,90740.

4.2.2 Análisis TG del compuesto con Ti

El análisis termogravimétrico de este compuesto también muestra una pérdida temprana de masa a los 274°C, reduciendo la masa hasta un 80,12%. La segunda pérdida de masa ocurre a los 369°C, reduciendo a la muestra hasta un 44,65% de la masa inicial. La tercera pérdida ocurre a los 418°C. Esta última descomposición deja la muestra con un 19,6445% de la masa inicial.

La primera descomposición se interpreta como una salida de agua y material orgánico que perduró en la muestra desde los lavados y síntesis. La segunda y tercera descomposición se entienden como una llamativa doble calcinación de la fase orgánica.

4.2.2.2 Cálculo de la relación molar Ti:estearato

La proporción de masas porcentuales entre el dióxido de titanio remanente frente a la fase orgánica calcinada es la siguiente:

$$\frac{\text{masa } TiO_2}{\text{masa estearato}} = \frac{19,6445\%}{80,2849\% - 19,6445\%} = \frac{19,6445\%}{60,6404\%} = 0,323951$$

Si se considera tal proporción como un cociente entre masas se debe comenzar suponiendo un mol de dióxido de titanio y calcular la masa de la fase orgánica correspondiente, de la siguiente forma:

$$0,323951 = \frac{79,865g \text{ } TiO_2}{246,53g \text{ estearato}}$$

$$\frac{283,53g \text{ estearato}}{1mol \text{ estearato}} = \frac{246,53g \text{ estearato}}{Xmol \text{ estearato}} ; X = 0,86950$$

$$\frac{1mol \text{ } Ti}{0,86950mol \text{ estearato}} = 1,1501$$

La proporción calculada está muy cerca de indicar que por cada titanio presente en el compósito se haya presente una cadena de estearato. Posteriormente se discute este resultado en función del análisis volumétrico que se hace de las distintas redes candidatas para la matriz inorgánica.

4.3 Espectroscopía infrarroja

4.3.1 Análisis del FTIR del compósito con Zn

El análisis se realizará mediante identificación de los picos más intensos y su comparación con valores de referencia. Las señales más intensas en el espectrograma de este compósito se corresponden con las ubicadas cerca de los 1500cm^{-1} (ver Figura 14). Aquí se distinguen claramente tres señales intensas, en: $1395,49\text{cm}^{-1}$, $1503,96\text{cm}^{-1}$, y $1543,01\text{cm}^{-1}$. Adicionalmente también se haya un mínimo local pequeño en: $1470,46\text{cm}^{-1}$. Por la ubicación de estas señales se puede responsabilizar por su aparición a los grupos COO^- de los estearatos desprotonados, ya que sus *stretching* simétrico y asimétrico aparecen en esta zona, no obstante, esto sería un análisis parcial. Las señales de los grupos CO_3^{2-} en la estructura de la hidrocincita también aparecen en este sector [41]. El aspecto no-degenerado de esta señal de doble pico sería útil para desestimar, por un segundo método, la formación de smithsonita, ya que su espectro FTIR esta estructura sólo enseña una señal. Esto se debe a que la distorsión del carbonato que da a lugar a la pérdida de la degeneración sólo se haya en la hidrocincita, y de esta forma muestra como una señal doble [42]. Por otro lado, las señales de la cadena orgánica también deben aparecer en esta zona del espectro. En resumen: la gran banda de absorción entre 1275 y 1750cm^{-1} dan cuenta de una sumatoria de señales de distinta naturaleza, las cuales son: *stretching* simétrico y asimétrico del grupo carboxilo de los estearatos, *stretching* simétrico y asimétrico del metilo terminal C-CH_3 , *bending* $-\text{CH}_2-$, y el *stretching* asimétrico de los carbonatos propios de la hidrocincita.

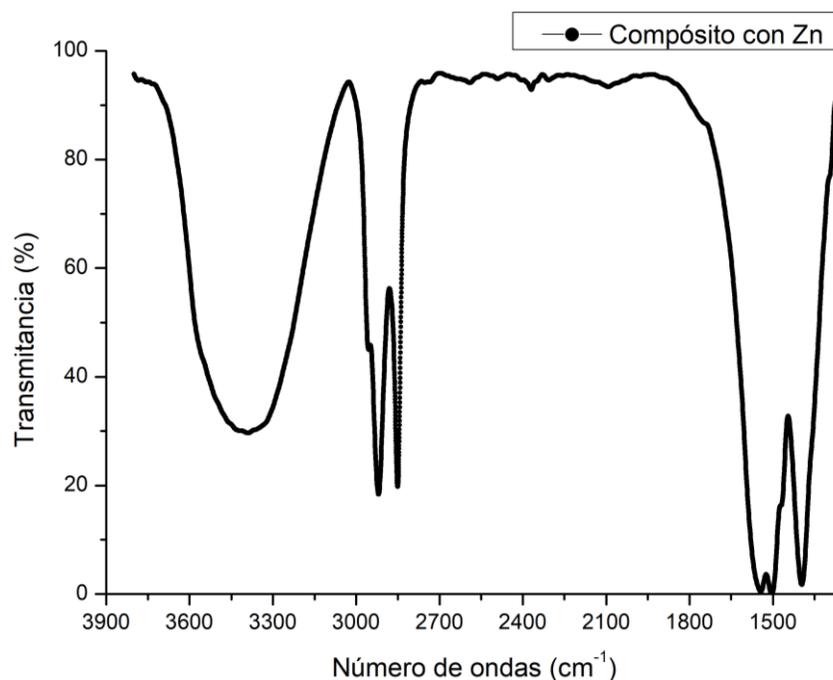


Figura 14: zona ampliada del FTIR del compósito con Zn entre 3900 y 1250cm⁻¹.

Los picos que se ubican entre 2700 y 3000 son señales intrínsecamente orgánicas. Los máximos de estas señales, y su asignación son las siguientes: 2850,76cm⁻¹, 2919,22cm⁻¹, 2954,89cm⁻¹. En tales posiciones se ubican los *stretching* simétricos y antisimétricos de los CH₂ y CH₃ terminal de las cadenas de estearatos.

Por otro lado, en la misma Figura 14 es ostensible una banda gruesa con un máximo en 3388,80cm⁻¹. Si se supone la ausencia de esta señal sería inequívoco decir que en el compósito se encuentra estearato y no su ácido, no obstante, hay factores que impiden realizar esta aseveración: en primer lugar, la muestra se podría encontrar húmeda, en consecuencia, el agua presente en ella puede estar aportando a esta banda con sus *stretching* simétrico y asimétrico en 3280 y 3490cm⁻¹ respectivamente [43]. No tan solo puede haber contenido de agua adsorbido por la muestra, sino entre las láminas de hidrocincita es posible encontrar H₂O estructural [44]. Una tercera fuente para esta

señal es la de los hidróxidos concerniente a la matriz inorgánica, ya que este grupo muestra una banda en la misma ubicación. Por último, también se podría pensar que se debe a la presencia de una forma protonada del ácido graso en su forma monomérica [45].

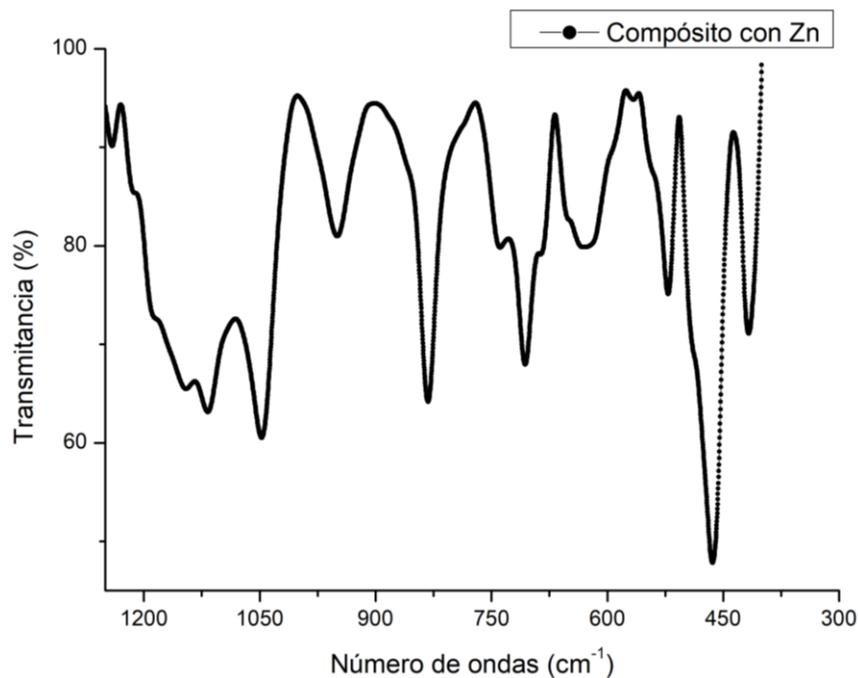


Figura 15: zona ampliada entre 1250 a 400cm⁻¹ del espectro FTIR del compósito con Zn.

En la zona desde 1250 a 400cm⁻¹ se aprecia un gran número de ondas. Tal sector se corresponde con el *fingerprint* inherente a las especies orgánicas. Junto con ellas deben aparecer un gran número de señales de índole inorgánica, ya que la hidrocincita posee varios modos vibracionales en este rango.

Entre las señales que *a priori* pueden asociarse a la fase orgánica están la ubicada en 1117,31cm⁻¹, la 949,53cm⁻¹, y 686,29cm⁻¹. Si bien estas señales tienen un

fundamento orgánico, debido a que están presentes en el espectrograma del ácido, no deberían hallarse en el compósito. Esto es porque:

1. La señal $1117,31\text{cm}^{-1}$ es cercana a la señal del *stretching* C-O del grupo hidroxilo (1075cm^{-1} [46]). No obstante, es más probable que esta señal sea la ubicada en 1047cm^{-1} reportada por Musić et al. [41], o la cual aparece en 1095cm^{-1} según Stoilova et al. [47] para la hidrocincita.
2. La señal $949,53\text{cm}^{-1}$ resulta cercana a una señal intensa en el ácido esteárico. La presente en el compósito es de una intensidad bastante menor. El origen de la señal en el ácido se debe a la formación del dímero. En el compósito esto no es posible. Más bien esta señal se correspondería con la reportada por Stoilova et al. [47] en 960cm^{-1} (atribuida a vibración de OH⁻), o Musić et al. [41] en 954cm^{-1} , o Hales y Frost [48] en 949cm^{-1} .
3. La vibración $686,29\text{cm}^{-1}$, también podría ser asociada al grupo OH del carboxilo. Concretamente se reporta que tal señal, 690cm^{-1} por Filipoulou et al. [46], se origina por un *bending* C-O-H. Por otro lado, la hidrocincita también presenta una señal reportada por Wahab et al. [49] en 681cm^{-1} , por lo que su origen también puede ser inorgánico.

Es por lo precedente que considera que la señal específicamente orgánica en este rango de números-de-onda se corresponden con la señal hallada en $706,06\text{cm}^{-1}$. Ésta se asocia al movimiento *rocking* de la cadena orgánica. Este tipo de vibración suele presentarse como doblete sólo en ácidos grasos cristalinos [46]. La matriz inorgánica debería presentar una señal cercana: una presente en 708cm^{-1} , según el promedio de las señales reportadas en la literatura [41, 47, 48, 42], la cual se atribuye a la vibración ν_4 del CO_3^{2-} . En los espectrogramas investigados esta señal no es intensa, no así la

vibración de la cadena orgánica (ver anexo), por lo que se considera que existe un mayor aporte orgánico.

4.3.2 Análisis del FTIR del compósito con Ti

El espectro infrarrojo del compuesto con Ti muestra una señal ancha y poco intensa en la zona entre 3665 y 3275cm^{-1} (ver Figura 16). A diferencia del compósito con Zn la matriz inorgánica de este compósito no incluye hidróxidos, por lo que el origen de esta señal tiene sólo dos fuentes posibles: o es indicativo de un remanente del OH del grupo carboxilo aún protonado del ácido esteárico, o se debe a agua adsorbida. Sea como fuere el motivo su contenido es mínimo dentro del compósito.

Hacia 2900cm^{-1} se advierte una señal intensa compuesta, por a lo menos tres vibraciones, ya que se puede observar dos máximos locales más un hombro. De mayor a menor número-de-onda éstas se ubican en: $2954,97$; $2920,25$; y $2850,82\text{cm}^{-1}$. Este comportamiento es muy similar al observado tanto en el compósito con Zn como en el ácido esteárico, ya que se corresponden con las frecuencias de vibración de los *stretching* simétricos y asimétricos de los CH_2 y CH_3 terminales.

El siguiente conjunto de señales intensas se encuentra entre 1840 y 1210cm^{-1} . Se pueden observar seis máximos locales, más dos hombros. Los máximos, de mayor a menor número-de-onda se corresponde con: $1739,81$; $1573,93$; $1463,98$; $1448,55$; $1427,34$; $1313,54\text{cm}^{-1}$. Los hombros se ubican en: $1527,64$; y $1381,04\text{cm}^{-1}$. Todo este grupo debe corresponderse con señales de carácter orgánico, ya que la matriz inorgánica no presenta señales en este sector. En este sentido el conjunto se origina por: la presencia de vibraciones como las del *stretching* del esqueleto de la cadena orgánica, la cual puede presentarse en con tres absorciones distintas [46]; los *stretching*

simétrico y asimétrico del metilo terminal; y también aportan los COO⁻ las vibraciones *stretching* simétrica y antisimétrica.

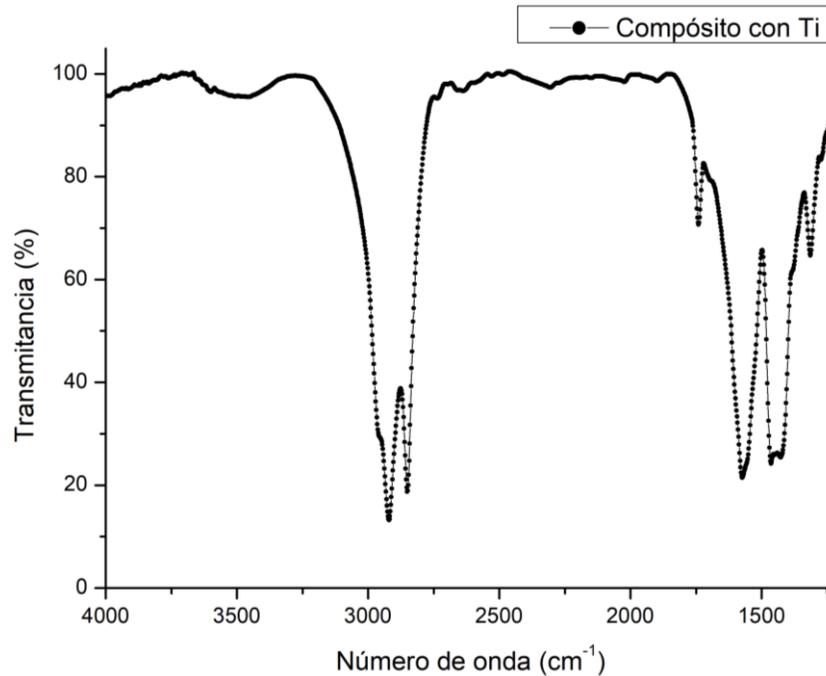


Figura 16: zona ampliada entre 4000 y 1215cm⁻¹ espectro FTIR del compósito con Ti.

Más allá de los 1250 hasta los 400cm⁻¹ se observan más señales algo más disgregadas y menos intensas que las del grupo anterior (ver Figura 17). Este último conjunto se presenta alrededor de una señal central, la ubicada en 786,96cm⁻¹. Por su posición esta vibración se corresponde con una señal O-Ti-O dióxido de titanio. Adicionalmente la señal 999,14cm⁻¹ podría atribuirse a la vibración Ti-OOC. Si bien es posible establecer esta relación entre el dióxido de titanio y sus vibraciones, no es posible determinar entre formas alotrópicas mediante el uso de esta técnica de forma confiable. Esto se debe a que existe una gran variabilidad de entre las señales reportadas y a que

todos los modos vibracionales están asociados a una fuente común. Incluso considerando una configuración en particular se observa una gran dispersión en las vibraciones informadas en la literatura (ver anexo). La complejidad aumenta cuando se intenta aplicar a una matriz bidimensional cuya estructura es, en esencia, sólo una superficie cuyos defectos pueden ser abundantes.

El resto de las señales en este rango son de índole orgánica y, como es esperable, tienen un análogo en el espectrograma del compuesto con Zn ya que comparten al estearato como agente estructurador. En cuanto a sus señales reportadas, las cadenas orgánicas poseen su vibración *rocking* en 729 y 720cm^{-1} [46]. En el compuesto medido es observable una señal en $721,38\text{cm}^{-1}$. Filipoulou informa que esta señal sólo es doble en ácidos cristalinos.

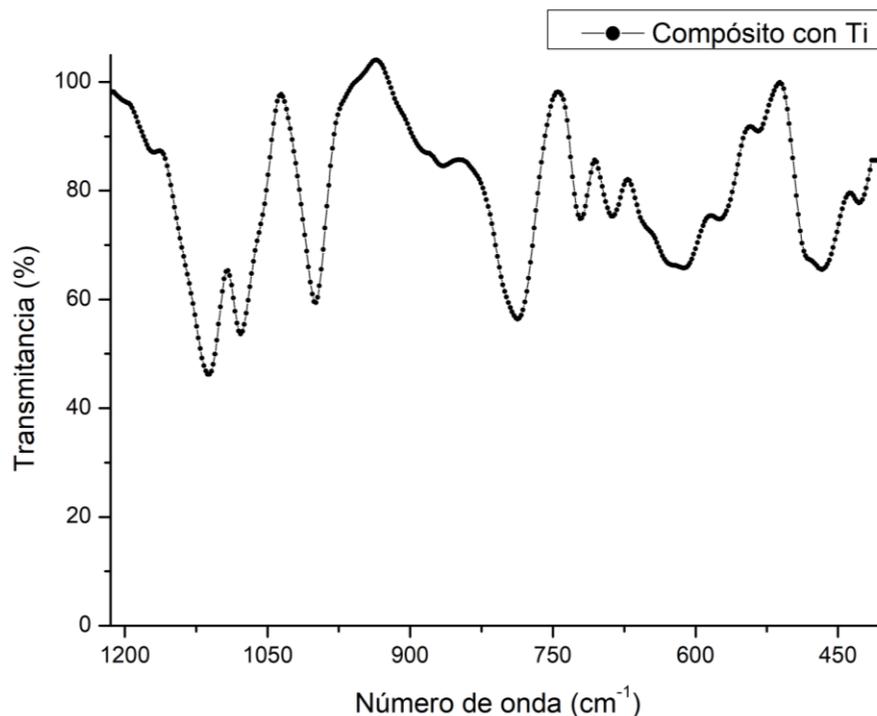


Figura 17: zona ampliada entre 1215 y 400cm^{-1} del espectro FTIR del compuesto con Ti.

4.4 Rayos X

La respuesta de los compósitos frente a los rayos X muestran una señal intensa a ángulos bajos. Este comportamiento habla de la existencia de un plano cristalográfico con una distancia correspondiente larga. Se puede interpretar como la distancia interlaminar de los compósitos, es decir, como el espaciamiento interlaminar en el apilamiento vertical de éstas. Arbitrariamente se considera esta señal como la correspondiente con el plano 001. Posteriormente los modelos enseñados estarán en concordancia con esto último.

Haciendo uso de la ley de Bragg es posible encontrar la distancia interlaminar correspondiente de cada compósito. Esta transcripción de información desde los 2θ a distancia se enseña en la Tabla 4.

Compósito	Señal 001 (2θ)	Distancia (Å)
Ti-miristato 1 (M06)	4,194	21,051
Ti-miristato 2 (M07)	4,102	21,523
Ti-miristato 3 (M10)	3,033	29,107
Ti-palmitato	3,4208	25,808
Ti-estearato	3,1603	27,934
Zn-estearato	2,0553	42,949

Tabla 4: distancia interplanar 001 de los compósitos analizados.

De entre las muestras con Titanio existe un comportamiento llamativo respecto a la familia de señales 00l, ya que no tan solo existe una variación de la señal fundamental entre las muestras, sino que las señales de orden 2 y 3 aparecen con un corrimiento hacia valores menores, ver muestras M06 y M07; y mayores, ver muestra M10. La comparación de las posiciones de estas señales y la razón respecto a las de orden superior está en la Tabla 5.

Muestra	Posición de la señal 002 (2θ)	Posición de la señal 003 (2θ)	Ratio 002/001	Ratio 003/001
Ti-mirístico 1 (M06)	7,698	11,350	1,835	2,706
Ti-mirístico 2 (M07)	7,679	11,280	1,872	2,750
Ti-mirístico 3 (M10)	8,177	13,400	2,696	4,418

Tabla 5: posición de las señales 002 y 003 de las muestras Ti-mirístico y la comparación de su posición respecto a las 001 correspondientes.

Las muestras M06 y M07 responden a los rayos X con comportamiento similar, siendo la muestra M10 la cual difiere mayormente. Independientemente de ello, las señales 00l de las muestras Ti-miristato no se adecúan a la posición que indica la ley de Bragg. La causa de estos corrimientos se puede deber al tamaño y crecimiento de estos compósitos [50]. Ya que no se puede dar cuenta de esta variable en la creación de modelos se considera sensato no extender el análisis de estos compósitos.

Es menester realizar el análisis previo de manera análoga al resto de muestras. De esta manera se examina la resistencia de estas muestras a un análisis más profundo. En consecuencia, se analizó la posición de las señales 002 y 003 en estas muestras y su relación con su señal de orden 1. Esta información se presenta en la Tabla 6. Gracias a esta tabla se puede verificar que existe una consistencia entre la posición de las señales de orden 2 y 3 respecto a la fundamental 001, ya que las proporciones son bastante cercanas a 2 y 3 respectivamente.

Muestra	Posición de la señal 002 (2θ)	Posición de la señal 003 (2θ)	Ratio 002/001	Ratio 003/001
Ti-palmitato	6,894	10,406	2,015	3,042
Ti-estearato	6,328	9,496	2,002	3,005
Zn-estearato	4,118	6,199	2,004	3,016

Tabla 6: posición de las señales 002 y 003 de las muestras de los compósitos con buena respuesta frente a rayos X, y su comparación con la señal 001 correspondiente.

La segunda razón que imposibilita un análisis más profundo de las muestras Ti-mirístico es que existe mucha variación entre las señales 001 de distintas síntesis, pero esto no se puede realizar con las demás muestras ya que no se tiene más de una síntesis para realizar la comparación. Lo que se puede hacer para comprobar la factibilidad de análisis es comparar por un tercer mecanismo todas las especies.

El tercer mecanismo de sondeo de las muestras analizadas se corresponde con la comparación del ángulo de inclinación. Ya que el largo de la cadena no tiene una influencia en el ángulo de inclinación esto permite la comparación entre compósitos con diferente fase orgánica. Como resultado se debería llegar el mismo ángulo sin importar la fase orgánica del compósito utilizado, tal como asevera Nhlapo [27].

Para lograr la comparación entre los ángulos de anclajes se hará uso de la Ecuación 3 previamente introducida. Para el uso de esta expresión se hace necesario establecer el valor d_i , d_m y d_c . El grosor de la lámina de dióxido de titanio se considera igual a $4,9132\text{Å}$. Se comentará de dónde sale este valor más adelante cuando se desarrolle el modelo computacional. Respecto al valor de distancia metilo terminal-metilo terminal éste se tomará como $3,90\text{Å}$, el cual es el promedio entre la distancia encontrada en la estructura cristalina B [50] y C [51] del ácido esteárico. El largo de las colas se mide en Gaussview con estructuras *all-trans* y un largo de enlace C-C igual a $1,54\text{Å}$. La

aplicación de la ecuación a todos los compósitos entrega los ángulos presentes en la Tabla 7. El valor del ángulo se corresponde con el comprendido bajo la cadena orgánica y la lámina inorgánica. Se puede observar que los compósitos con cadenas con $n=16$ y 18 su ángulo de inclinación muy similar, teniendo un promedio igual a $28,19^\circ$. Por otro lado, los resultados de los compósitos con miristato tienen mucha variación en su ángulo calculado. Algunos por debajo del promedio (M06 y M07), y otro muy por encima del promedio (M10).

Muestra	Ángulo ($^\circ$)
Ti-miristato 1 (M06)	24,5
Ti-miristato 2 (M07)	25,2
Ti-miristato 3 (M10)	38,4
Ti-palmitato	28,4
Ti-estearato	28,0

Tabla 7: valor del ángulo de anclaje calculado para los compósitos con titanio.

Ahora se analiza, de la misma forma que se hizo recientemente con el compósito con Ti, la posición de las señales del compósito de Zinc. Se parte analizando la posición de señales de orden 2 y 3 respecto a su fundamental 001, la cual nos habla del apilamiento de planos verticalmente. En la Tabla 8 se puede ver los resultados particulares para este compósito. El comportamiento de este compósito frente a los rayos X es el esperado, y como consecuencia es analizable en mayor profundidad.

Muestra	Posición de la señal 002 (2θ)	Posición de la señal 003 (2θ)	Ratio 002/001	Ratio 003/001
Zn-estearato	4,1180	6,1991	2,0036	3,0162

Tabla 8: posición de las señales 002 y 003 y su comparación con su señal de orden 1.

Respecto a estas señales se identifica una anomalía. Ésta se refiere a las intensidades de las señales 001 con orden de difracción impar en comparación a las pares (ver Figura 7). Si se mira con detención es llamativo que la señal 003 sea más intensa que la 002 y 004. Y que la 005 sea más intensa que la 004. Contrariamente, extinciones periódicas podrían producir lo contrario. Que las pares sean más intensas que la impares de orden mayor. Una comparación cuantitativa se haya en la Tabla 9. La respuesta cristalográfica para este comportamiento se refiere a la medición y crecimiento de los cristalitos. Un análisis de rayos X de polvo debería hacerse con una muestra completamente desordenada, pero esto no es del todo posible debido a su morfología. Por ejemplo, si se lanza caóticamente una pila de hojas al piso, seguramente ninguna quedará verticalmente, sino todas acostadas. Es decir, existe una orientación preferencial. En este caso, las láminas del compósito permiten una organización del agregado en el cual las láminas están paralelas a la base del portamuestra. Por lo que aun rotándolo no es posible analizar una muestra con un orden aleatorio. Y no tan solo a este orden preferencial es el responsable de esta respuesta en el patrón de difracción, sino que también se debe la estructura de capas intrínseca del compósito, en lo que a un dominio nano se refiere.

Señal	Intensidad respecto a 001	Ratio respecto a la de orden consecutivo
002	0,21691	0,55480
003	0,39097	3,18224
004	0,12286	0,68210
005	0,18012	1,43488
006	0,12553	13,9478
007	0,00900	-

Tabla 9: informa sobre la intensidad de las señales 001 y su comparación respecto a su consecutiva.

Para completar este análisis es esencial el cálculo de la inclinación de las cadenas. Primero se hace necesario establecer el grosor de la lámina inorgánica. En el anexo se encuentra información relevante sobre la estructura de hidrocincita, la cual forma naturalmente láminas compuestas por un hidróxido de zinc separadas por láminas de carbonato. Esto es por esto que la estimación de un grosor de la lámina inorgánica se puede hacer por niveles: 1, 2 ó 3 capas. En la Tabla 10 se informa sobre el grosor de la lámina de zinc según la cantidad de láminas de hidrocincita y del ángulo resultante según la información del PDRX.

El grado de inclinación mayor de las cadenas orgánicas, naturalmente, es el supuesto con una lámina compuesta por sólo una monocapa de hidrocincita. Si la hidrocincita se compone por dos o tres capas el ángulo de inclinación disminuye, en promedio, 10° por cada nueva capa incluida en la fase inorgánica.

Un ángulo de 27,5° para la estructura triple de Zn-estearato se condice con el resultado obtenido para la estructura Ti-estearato, la cual presentaría un ángulo de 28,0°. Si se supone una independencia del ángulo de inclinación respecto de la lámina inorgánica, la obtención de estos ángulos tan cercanos hablaría de un acierto en la definición de una lámina triple de hidrocincita. Sin embargo, esto no sería así. Se expande más esta idea en la sección 5.4.1.

Número de capas	Grosor de la lámina (Å)	Ángulo de inclinación (°)
1	6,7748	47,6
2	13,5494	36,9
3	20,3243	27,5

Tabla 10: relación entre el grosor de la lámina de hidrocincita y el ángulo de inclinación de las cadenas de estearato del compuesto Zn-estearato.

4.4.1 Señales propias de fases inorgánicas

Un chequeo evidente es la búsqueda de señales intensas de fases inorgánicas conocidas en el PDRX de los compósitos para verificar si se haya claramente una de estas fases.

En el compósito Ti-estearato la fase inorgánica es porcentualmente mínima en comparación a la fase orgánica, junto con que se encuentra segmentado por esta última. En consecuencia, la formación de muchos planos cristalográficos inorgánicos está impedida, y así es que la aparición de señales propias de alguna forma alotrópica del dióxido de Titanio incluida en el compósito se dificulta. Es más, una señal clara de una fase conocida de TiO_2 podría ser indicativa de una impureza. El caso del compósito con zinc es distinto ya que su contenido inorgánico es mayor.

4.4.1.1 Señales intensas de carbonatos de Zinc

El análisis de las señales inorgánicas en el compósito con Zinc que se realiza a continuación es de manera agrupada. Esto lleva a cabo de esta manera debido a las características del PDRX del compósito. Éste presenta aglomeraciones de señales irregulares. Para esto se presentan dos PDRX comparativos que permiten realizar una correspondencia de señales rápidamente (ver Figura 18 y Figura 19). Inmediatamente se identifican las señales más intensas. A continuación de esto se halla el análisis por agrupación de señales.

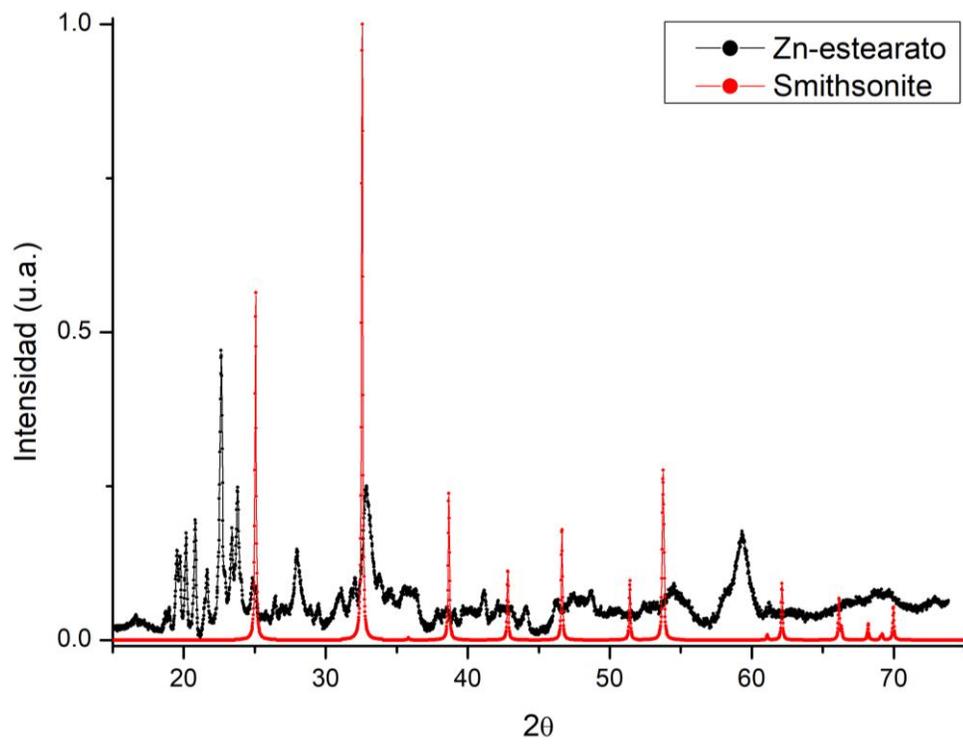


Figura 18: PDRX comparativo entre el compuesto Zn-estearato y la Smithsonita.

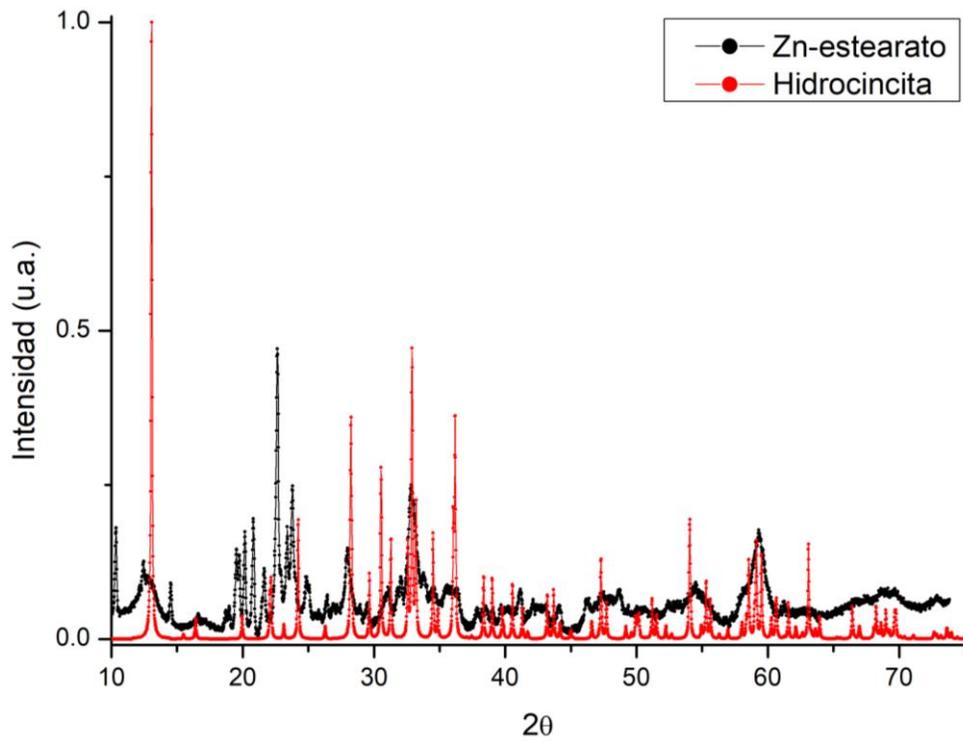


Figura 19: PDRX comparativo entre el compuesto Zn-estearato y la Hidrocincita.

A continuación, se informan y comparan las señales más intensas de las especies de Zinc con carbonatos frente al compósito con Zinc (ver Tabla 11). Se informan las dos señales más intensas, las cuales podrían ser fácilmente identificables por su agudeza en el PDRX del compósito. En el caso de la hidrocincita se enseña la señal 200 y no su fundamental. Esto es porque esta estructuración pertenece al grupo espacial C2/m la cual por extinciones periódicas no muestra la señal de orden 1.

Red	Plano más intenso	Ángulo (2θ)
Smithsonita	104	32,562
Hidrocincita	200	13,057
	Segundo plano más intenso	
Smithsonita	10-2	25,057
Hidrocincita	021	32,903

Tabla 11: planos más intensos de la smithsonita e hidrocincita.

Respecto a las señales propias de la Smithsonita:

1. En el PDRX del compósito con Zinc es posible encontrar una señal cercana la asociada al plano cristalino 104 de la Smithsonita. Esta señal se halla en $32,8488^\circ 2\theta$, la presenta una diferencia de $0,287^\circ 2\theta$ respecto a la presente en la Smithsonita.
2. Respecto a la segunda señal más intensa de la Smithsonita, la señal 10-2, también tiene símil en el PDRX medido. Ésta está en $24,8742^\circ 2\theta$, presentando una diferencia de $-0,183^\circ 2\theta$.

Respecto las señales propias de la hidrocincita:

1. La más intensa, el plano cristalino 200, se parece a un hombro adyacente a la señal 006 del compósito. Es debido a esto que la determinación del máximo se dificulta, pero es probable que se halle en $12,9398^\circ 2\theta$. Esto significaría una diferencia de $0,117^\circ 2\theta$.
2. Respecto a la segunda más intensa: este plano cristalográfico 021 guarda cercanía con la señal en $32,8488^\circ 2\theta$ en el compósito. Presenta una diferencia de $0,054^\circ 2\theta$.

La observación de las señales más intensas de las referencias cristalinas no resulta un método suficiente para la determinación de la fase inorgánica. La señal $32,8488^\circ 2\theta$ se encuentra cercana tanto a la Smithsonita y a la Hidrocincita, siendo éstos los planos 104 y 021 respectivamente. El plano cristalino 10-2 de la Smithsonita parece hallarse en el compósito, pero no es suficiente para confirmar a esta estructura como la configuración de la fase inorgánica. No tan solo otras señales intensas de la Smithsonita no se ven claramente en el compósito sino que varias otras señales menos intensas de la Hidrocincita sí son distinguibles en él.

En contraposición resulta ventajoso examinar conjuntos de señales en el PDRX de la muestra:

1. El primer grupo de señales que se destaca es el que comienza alrededor de $29,9^\circ$ y termina en $37,2^\circ 2\theta$. 11 señales de la Hidrocincita se ubican en esta zona. De menor a mayor ángulo éstas son: (401), (311), (220), (401), (021), (002), (20-2), (22-1), (510), (221), (11-2).

2. Desde $37,2^\circ$ hasta $41,9^\circ 2\theta$ un aglomerado de señales que se pueden asociar a 9 señales de la hidrocincita. De menor a mayor ángulo éstas son: (112), (51-1), (420), (31-2), (600), (40-2), (511), (42-1), (60-1).
3. Desde $45,6^\circ$ hasta $48,9^\circ 2\theta$ se distingue un triplete de señales gruesas en el compósito. En el mismo rango en la Hidrocincita se hallan 5 señales. De menor a mayor ángulo éstas son: (13-1), (131), (51-2), (222), (330).
4. Desde $53,4^\circ$ hasta los $56,6^\circ 2\theta$ se halla una aglomeración de señales. Se corresponderían con 13 señales de la Hidrocincita. De menor a mayor ángulo éstas son: (711), (422), (621), (203), (113), (800), (31-3), (80-1), (530), (40-3), (13-2), (602), (132).
5. Hacia el ángulo $60^\circ 2\theta$ en el compósito se observa una señal ancha e irregular. Abarca desde $57,4^\circ$ hasta los $60,5^\circ 2\theta$. En este sector se ubican 10 señales de la Hidrocincita. A continuación, se nombran desde menor a mayor ángulo: (71-2), (33-2), (62-2), (040), (801), (313), (023), (531), (22-3), (240).
6. Desde $64,6^\circ$ hasta $71,6^\circ 2\theta$ es distinguible otra señal ancha e irregular. En esta zona se encuentran 26 señales de la Hidrocincita. De menor a mayor ángulo éstas son: (440), (730), (821), (73-1), (513), (44-1), (911), (532), (802), (423), (13-3), (441), (82-2), (71-3), (10 00), (731), (20-4), (133), (004), (10 0-1), (24-2), (91-2), (603), (62-3), (33-3), (11-4).
7. Desde $71,6$ hasta $74,0^\circ 2\theta$ se observa una última señal pequeña que pareciera encontrarse con una señal a ángulo mayores que se encuentra cortada. En tal sector se identifica 10 señales, las cuales de menor a mayor ángulo son: (31-4), (80-3), (114), (73-2), (40-4), (204), (640), (44-2), (10 01), (333).

Por lo comunicado precedentemente es que se considera a la Hidrocincita apropiada como fase inorgánica para el compósito con Zinc. Esta configuración da una explicación para las señales anchas del PDRX de la muestra. Por otro lado, la Smithsonita no da explicación para el PDRX observado, ya que esta fase carece de señales suficientes que puedan asociarse a los grupos anchos y dispares en intensidad presentes en el compósito.

Un asunto fundamental que se debe abarcar ahora es el de la señal 200 de la Hidrocincita. Éste es el plano más intenso de este mineral, no obstante, no se ve en el PDRX de la muestra analizada, y a pesar de esto se indica que la fase inorgánica es Hidrocincita. La razón de esto es que las señales correspondientes a planos cristalinos de la forma $h00$ son los cuales sufren una modificación al formar las láminas. La extensión de las láminas inorgánicas en la Hidrocincita se hace a través del plano b-c, siendo el eje *a* el modificado por la inclusión del estearato. Debido a que el eje *a* se corresponde con el índice de Miller *h*, son estas las señales que naturalmente no se encuentran en el compósito.

4.4.1.2 Señales intensas de dióxido de Titanio

El análisis de señales inorgánicas en el compósito con Titanio difiere del anterior análisis del compósito con Zinc. Esto se debe a la escasez de señales propias del dióxido de Titanio en este compósito. En este sentido sólo se realizará una búsqueda de las señales más intensas en él. En la Tabla 12 se informan la señal más intensa de las diversas fases comunes del dióxido de titanio que se buscaron en los PDRX de los compósitos de titanio.

Red	Plano más intenso	Ángulo (2θ)
Rutilo	110	27,332
Anatasa	101	25,306
Brookita	201	25,346
TiO ₂ (B)	110	25,023
TiO ₂ (H)	110	12,283
TiO ₂ (II)	111	31,336

Tabla 12: señal más intensa de las redes comunes de dióxido de titanio.

Gran parte de las señales intensas de las fases comunes del dióxido de titanio se hallan entre 25° y $28^\circ 2\theta$. La observación de esta zona permite identificar sólo una señal en $25,353^\circ 2\theta$. El pico es poco definido y de baja intensidad. De entre las fases conocidas para el dióxido de Titanio la Anatasa y la Brookita presentan una señal en esta zona. La señal de esta última tiene una la diferencia es de tan sólo de $0,007^\circ 2\theta$ con respecto a la del compósito, ya que la señal 210 aparece en $25,340^\circ 2\theta$. No obstante, la inexistencia de otra señal de esta fase no permite describir certeramente a la fase inorgánica como tal. Se requiere de un mayor análisis para determinar la configuración de la fase inorgánica (ver secciones 5.5.1 y 5.5.8).

Los otros dos máximos de las referencias se hallan algo más alejados de esta zona. Sobre todo la de $\text{TiO}_2(\text{H})$. La señal más cercana a la 110 del $\text{TiO}_2(\text{H})$ es la 11,798° 2θ , que presenta una diferencia de 0,485° 2θ . Por otro lado, la señal 111 del $\text{TiO}_2(\text{II})$ no presenta un símil en el PDRX del compuesto.

4.5 Comparativa entre compósitos

Ya se enseñaron las diferencias que presentan ambos compósitos en cuanto al tipo de isoterma, área superficial, distribución de poros, y su PDRX. La comparación muestra una gran diferencia en estas características. De manera resumida este examen comparativo señala estas diferencias:

1. El isoterma del compósito con Zn es tipo IIb. La isoterma del compósito con Ti es tipo IIa.
2. El compósito con Zn presenta más picos cristalinos que el compósito con Ti, los cuales, adicionalmente, están mejor resueltos.
3. La ocupación calculada para los estearatos en el compósito con Zn es 0,9074. El valor análogo en el compósito con Ti es: 0,6975.
4. El compósito con Zn presenta una distribución monomodal. El compósito con Ti presenta tres poros característicos.
5. El área superficial del compósito con Zn es mayor que la del compósito con Ti.
6. El índice D fractal es mayor en el compósito con Zn, el cual es 2,7710. Este índice para el compósito con Ti es 2,5882.

La catálisis es un tópico complejo donde varias variables interfieren en el resultado observado. Las hay en el medio de reacción y en el catalizador. Respecto al catalizador el área superficial y el índice D fractal resultan ser indicadores de su actividad catalítica. Se considera que estos últimos puntos no tienen tan sólo un carácter significativo para la comprensión de la topografía de las muestras, sino que son esenciales para la evaluación de su potencial catalítico y adsorbente, ya que un valor alto para el área superficial es beneficioso debido a que repercute en una mayor generación de sitios activos. Por otro lado, un índice fractal mayor influye positivamente en la capacidad

catalítica de los materiales [52, 53]. Esto ya ha quedado evidenciado en el trabajo de Contreras Ruiz, et al. [54] específicamente para las especies muy similares a las que se estudian en este trabajo. En él se establece que LDH-TiO₂ presentan una mayor actividad catalítica mientras mayor sea su índice fractal. No se dan razones o fundamentos profundos sobre el porqué de este comportamiento, sino que sólo se entregan los resultados empíricos. No obstante, en función de la configuración laminar y apilada de las muestras es posible proponer la raíz de este comportamiento: una estructuración perfectamente cristalina y laminar del compuesto debería presentar un índice cercano a 2. Esto es porque la disposición laminar de las muestras haría que la superficie, compuesta mayormente por los metilos terminales de los estearatos, se asemeje a un plano 2D. Tal formación se encontraría protegiendo a la lámina inorgánica. Así, la fotocatalisis estaría limitada. Contrariamente, un desorden en la superficie orgánica dejaría expuesta la lámina inorgánica, y de paso aumentaría la dimensión fractal de material y su actividad catalítica. Este aumento en la rugosidad del material se puede ver originado por un desorden en la fase orgánica en la superficie y/o la ausencia de estearatos que favorecen el acceso a catalizador inorgánico. Así es que un valor alto para el área superficial no sería indicativo de una gran actividad catalítica de las muestras si no es que ésta no se halla habilitada para catalizar mediante una rugosidad. Es decir, la rugosidad es lo que hace al catalizador eficiente mediante la desprotección de la matriz inorgánica. Idealmente la fase orgánica debe sólo debería actuar como un agente director de estructura sin que esto limite la eficiencia catalizadora. Resulta oportuno mencionar que Contreras Ruiz et al. [54] también indican que si bien un índice fractal bajo se relaciona con menor actividad catalítica existe una correlación favorable respecto a la potencia adsorbente del material.

Para comprender las razones de las diferencias entre los compósitos es que ahora se realiza un análisis de las propiedades configuraciones de las muestras estudiadas:

1. Ambas especies comparten la fase orgánica. *A priori* esto llevaría a pensar que ambos compósitos comparten una superficie similar, no obstante, no es el caso.
2. Existe una aparente correlación entre el área superficial y su índice D.
3. El grado de ocupación de las cadenas orgánicas calculado debería hablar sobre la irregularidad de la superficie, pero en el sentido inverso al obtenido. Es decir, la menor ocupación de los estearatos en el compósito con Ti debería producir una mayor irregularidad en la superficie de esta muestra que en el compósito con Zn. Sin embargo, se desestima este análisis por una diferencia no-despreciable en la participación de la fase orgánica entre los compósitos: no se debe olvidar el gran porcentaje de estearato no asociado a titanios que encuentra en exceso dentro del compósito (ver sección 4.7.2).

Es este último punto donde se haya el fundamento posible para la diferencia entre la irregularidad superficial. Se establece como causa de este fenómeno el exceso de fase orgánica presente en el compósito con Ti. Este exceso es visible en la doble calcinación vía TGA (ver sección 4.2.2), y es apoyado por el análisis volumétrico de las matrices inorgánicas candidatas (ver sección 4.7.1). La disminución de la irregularidad superficial causada por la fase orgánica sobrante estaría dada por una saturación de los poros del material, ya que no se encontraría como una mezcla simple junto al compósito, sino incluido dentro de él. Esto explica no sólo la reducción en la irregularidad respecto del compósito con Zn, sino que adicionalmente puede ofrecer una explicación para la disminución en el área superficial de este compósito. Asimismo, este excedente,

mediante un llenado desigual en distintas porciones del material, podría estar generando la existencia de poros de mayor tamaño, algo inexistente en el compósito con Zn.

Ahora, este excedente de fase orgánica experimentado sólo por el compósito con Ti también debe tener un fundamento. Una posibilidad puede ser la condición de síntesis, ya que una reacción con exceso de ácido esteárico podría facilitar la formación del compósito con una fase orgánica con más participantes de los que pueden ser ordenados apropiadamente en el sistema. En principio esto no necesariamente produciría un exceso *dentro* del compósito, ya que el estearato no asociado a la fase inorgánica podría quedar mezclado de tal forma que pueda ser extraído mediante lavados, pero es una posibilidad. En conjunto con lo anterior la velocidad de cristalización deben tener un papel fundamental en la retención del exceso de estearato. A este respecto, se podrían modificar las condiciones del sistema para ralentizar la precipitación del compósito, lo cual, a futuro, debería ser una prioridad en esta línea de investigación. Esto se debe a que la obtención de un compósito libre del exceso de estearato repercutiría, con mucha seguridad, en la obtención de un catalizador con una mayor área disponible y un índice D mayor, lo cual es beneficioso si se tiene en mente su función catalizadora.

4.6 Construcción de modelos del compósito con Zinc

Primeramente, se abordará esta problemática mediante un análisis volumétrico. Particularmente se tratará sobre un análisis de la fase orgánica de modo general. Posteriormente se examinará las consecuencias de las aseveraciones previas sobre la fase inorgánica, para finalmente realizar la construcción del modelo del compósito

4.6.1 Análisis de volumen de la fase orgánica

En primera instancia es menester establecer el grosor de la fase inorgánica presente en el compósito. Anteriormente se indicó una serie de ángulos de inclinación para la cola en función de cantidad de niveles formados de Hidrocincita (ver Tabla 10).

Una fase inorgánica compuesta por tres capas de Hidrocincita determina un ángulo para la cadena de estearato similar al calculado para el compósito con Titanio. Para el compósito con Zn de triple capa es de $27,5^\circ$, para el con Ti es de $28,0^\circ$. Es por esto que se hará un chequeo particular para así verificar esta analogía.

Para determinar la factibilidad de esta matriz inorgánica triple se hizo un análisis volumétrico. De esta misma forma se estudiará el compósito con Titanio en la sección 4.7.1. Para tal propósito se trabajó en *Gaussview*. Se construyeron láminas de hidrocincita de 1, 2 y 3 niveles. Éstas se colocaron a la distancia interlaminar del compósito, igual a $42,949\text{Å}$. De tal forma se pudo medir el volumen determinado para la fase orgánica en función de la distancia del plano cristalino 001 y el grosor de las distintas matrices.

Los modelos resultantes son monoclinicos. Además, se considera un eje a mínimo y su doble, no así para el eje b, ya que basta con considerar el doble de sólo uno de los

ejes. Se puede considerar un eje b mínimo y su doble, en compañía de un eje a fijo. El cambio de área es indiferente (ver Figura 20).

Niveles	Eje a (Å)	Eje b (Å)	Volumen de fase orgánica (Å ³)
1	12,6	5,42	2470,4
2	12,6	5,42	1978,1
3	12,6	5,42	1515,2

Tabla 13: volumen de la fase orgánica en función de los niveles de hidrocincita.

Precedentemente se comunicó que la fase orgánica debe tener como mínimo un volumen de 1829,1Å³, según lo indica el promedio de volúmenes entre los cristales tipo B y C. Es por esto que una matriz triple de hidrocincita no es óptima para la construcción del modelo del compósito con zinc ya que el volumen para la fase orgánica determinado no es suficiente para contener a las cadenas.

En relación con el modelo con sólo una capa, éste resulta dejar una fase orgánica que es en extremo voluminosa. De forma precisa este volumen es 35,061% más grande que el mínimo estimado. Si bien la referencia de 1829,1Å³ fija un límite inferior, el cual este modelo no transgrede, este espacio para la fase orgánica tendría un volumen vacío que podría potencialmente albergar una quinta cadena en sí.

En tercer lugar, se analiza el modelo con dos capas. El volumen que determina este grosor de Hidrocincita para la fase orgánica es más sensato que el de una capa simple. Este volumen de 1978,1Å³ se halla muy cercano a la referencia. Tan solo un 8,2% más grande. El volumen extra se puede explicar por un alejamiento del empaquetamiento hexagonal hallado en las formas cristalinas (ver anexo). Es por esta razón que se considera la configuración más apropiada.

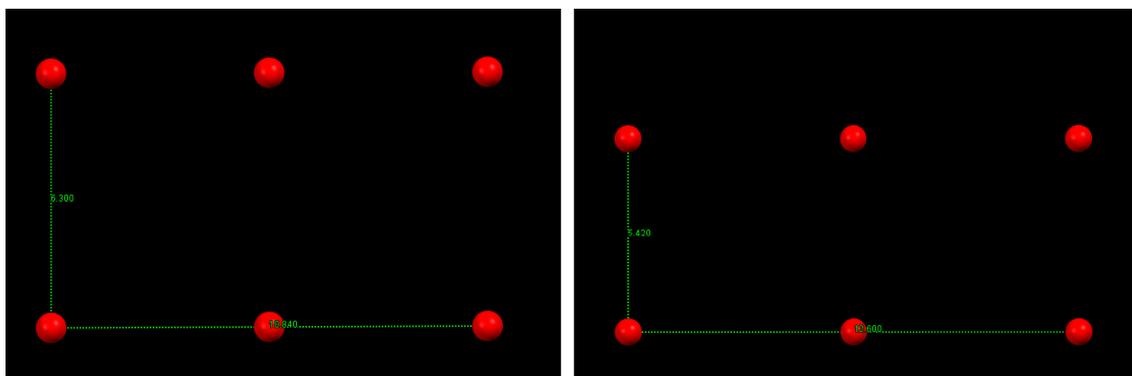
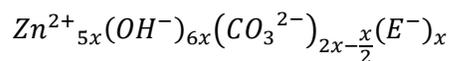


Figura 20: diferentes longitudes de ejes a y b para la matriz de hidrocincita.

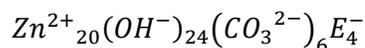
4.6.2 Correspondencia entre la doble capa de Hidrocincita y la estequiometría

A continuación, se analiza la correspondencia entre el valor obtenido para la estequiometría calculada y el modelo en construcción según lo estimado por el análisis volumétrico. El modelo en proceso de construcción supone la presencia de una cadena orgánica en cada uno de los Zinc tetraédricos superficiales. Así la densidad de la fase orgánica determinada por la doble capa inorgánica es similar a la de sus cristales, B y C (ver fila 2, Tabla 13). Por otro lado, se tiene el resultado obtenido para la estequiometría del compósito mediante TGA, el cual es el siguiente:



Donde E se corresponde con el estearato.

Ahora, si se considera x igual a 4 la fórmula queda de la siguiente manera:



Se consideran x igual a 4 porque esto permite hacer una comparación directa con el volumen de las celdas cristalinas, ya que éstas últimas contienen 4 cadenas en sí. De

estos 20 Zinc 8 ocupan posiciones tetraédricas, pero ya que se trabaja con una lámina doble, sólo la mitad está en la superficie. En conclusión, la fórmula previa tiene 4 Zinc tetraédricos superficiales, los cuales todos están asociados a estearatos.

La estructura supuesta previamente determina un volumen de $1977,1\text{\AA}^3$ para la fase orgánica. Esto está permitido en cuanto a la densidad ya que un volumen de $1977,1\text{\AA}^3$ es mayor que los $1829,1\text{\AA}^3$ como referencia. Se deduce de este análisis que una fase inorgánica compuesta por una capa doble está en armonía con la estequiometría deducida previamente gracias al TGA.

4.6.3 Combinatoria de celdas unitarias posibles

Es posible reorganizar la carga de la celda unitaria. Cada celda unitaria incluye 2 cadenas de estearato. Por un tema de carga esto produce la salida de 1 carbonato de los 4 que normalmente se hallarían en ella. Esta configuración tiene 4 conformaciones que se corresponden a los 4 lugares en los que se puede ubicar el hueco. No obstante, también es posible reorganizar la carga mediante la extracción de hidróxidos.

Debido a la diferencia de carga y a la cantidad de sitios ocupados por los grupos hidróxido en comparación a los carbonatos, el número de estructuras posibles mediante la salida de hidróxidos es considerablemente mayor. Ahora en la celda unitaria se deben distribuir 2 huecos en 12 posiciones posibles, ya que por cada estearato saldría un hidróxido. La combinatoria resultante con estas condiciones es 66. Este resultado más los cuatro estados previos por permutaciones de carbonatos entrega 70 formas posibles de reordenar una celda.

4.6.4 Posibilidad de una interdigitación de extensión larga

La interdigitación de las cadenas en la fase orgánica que se aplicará a los modelos creados es superficial, es decir, los metilos terminales de las cadenas orgánicas superiores quedan entre 4 de los metilos terminales del lado inferior. Éste será considerado el modelo fundamental, D1, el cual se modificará posteriormente. A lo largo del plano por el cual se extienden las láminas las cadenas orgánicas, superiores o inferiores, sólo contactan a las de su misma superficie.

Si se supusiera la existencia de una interdigitación de extensión larga entre las cadenas superiores e inferiores, de tal modo que lateralmente las cadenas de un lado sólo contacten a las de lado opuesto se requeriría de un volumen mayor para la fase orgánica. Ya que un espacio vacío se hallaría entre el metilo terminal hacia la lámina del lado contrario. Adicionalmente esto configuraría una estructuración singular y exclusiva para la fase orgánica de los compósitos, debido a que no se presenta en ninguna forma de cristalina de los ácidos grasos. El volumen necesario para esta configuración requería una razón Zn:estearato igual a 10:1.

Siguiendo con este ejercicio, se puede suponer un caso límite en el cual las cadenas no están inclinadas. Se desarrolló anteriormente con más detalle, que el compósito con zinc se corresponde con una lámina doble de hidrocincita (ver sección 4.6.1). El volumen de la fase orgánica de este modelo es de 1978\AA^3 . Muy cercano de los $1848,3\text{\AA}^3$ propios del cristal tipo C ó a los $1809,9\text{\AA}^3$ del tipo B del ácido graso natural. Al generar una estructuración con la una interdigitación superficial el volumen disponible se ocupa muy eficientemente.

La consideración exclusiva del área para la estimación se considera permitida ya que el radio ocupado por cada cadena orgánica sigue siendo el mismo

independientemente de si se trata del cristal natural o la fase orgánica del compuesto. Considerar la longitud que separa a las láminas no hace ninguna diferencia. No obstante, se podría estimar el espacio vacío que queda entre el metilo terminal de la lámina superior hasta la lámina inferior, restarlo al total de la celda y compararlo frente a los hallados en las formas B y C.

El radio de los cilindros asociados a las cadenas orgánicas modeladas como tal es de $2,064\text{\AA}$. Este valor no es utilizable porque es menor que el encontrado en el de la cristalización B y C, el cual es $2,219\text{\AA}$. Si de todas formas se utiliza este valor como radio el volumen desocupado en la celda es de $181,6\text{\AA}^3$ ya que entre la distancia entre el metilo terminal de la lámina superior e inferior es de $5,87\text{\AA}$. La resta del volumen no ocupado al volumen de la fase orgánica total, el cual es de 1978\AA^3 , se consigue 1797\AA^3 , un valor menor que el encontrado en la cristalización B y C. Por lo tanto, la interdigitación de extensión larga no está permitida .

Necesariamente se requeriría de una expansión de la celda para configurarla de esta manera, junto con suponer que tal estructura cristalina es estable al dejar tanto espacio vacío en sí. Se considera sensato desestimar tal formación tan singular.

4.6.5 Sobre el apilamiento horizontal de la fase orgánica.

El empaquetamiento horizontal de las cadenas orgánicas en el compuesto con Zn difiere de la estructuración más densa posible, siendo esta última el ordenamiento hexagonal [55] la cual se encuentra en los cristales B y C del ácido esteárico prístino. En la estructura de hidrocincita sólo es posible una estructuración cuadrada ya que los ejes de la estructura cristalina de la hidrocincita son $5,42\text{\AA}$ y $6,30\text{\AA}$ (o una razón de 1:1,16). Forzar la estructuración hexagonal alteraría mayormente la fase inorgánica.

Un intento por forzar una configuración más cercana a una hexagonal-regular requeriría cambiar la razón Zn:estearato. Esto requiere disminuir la participación de la fase orgánica. Esto reduciría en demasía la densidad de la fase orgánica. A continuación se informa este análisis.

El apilamiento generado con una razón de Zn:estearato 1:1 se informa en la Figura 21. En ella la organización cuadrada de la matriz inorgánica determina una deformación de los lados de los hexágonos tal que el lado mayor es 53,3% más grande que el menor. Mediante la extracción de cadenas orgánicas es posible obtener otras dos razones. Estas son: 2:1 y 4:1 (ver Figura 22). Con una razón 2:1 es posible disminuir la diferencia entre las aristas mayor y menor al 30,4%. La razón 4:1 es aún mejor ya que la arista mayor es 26,5% más larga que la menor. La Tabla 14 recopila la longitud de las aristas en cada uno de estos hexágonos.

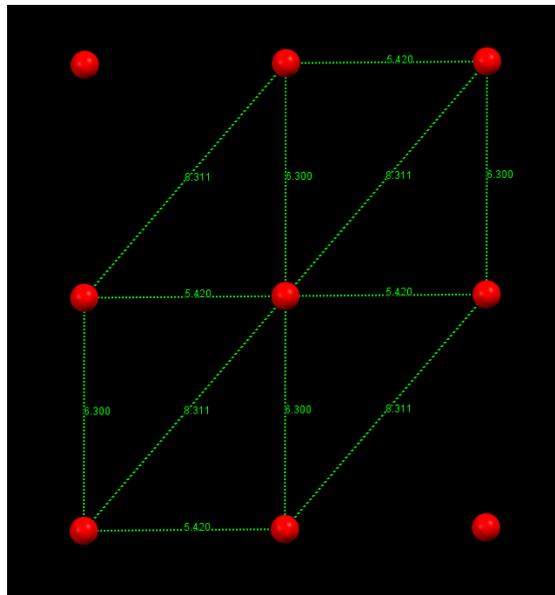


Figura 21: organización de la fase orgánica en el compuesto Zn-estearato. Razón 1:1.

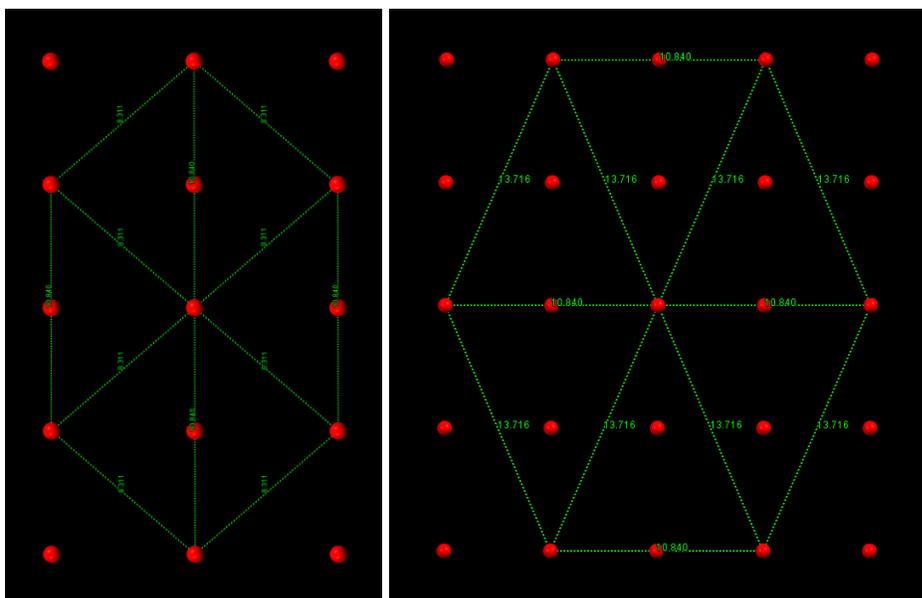


Figura 22: organización hexagonal sobre la hidrocincita con razones 2:1 (izquierda) y 4:1 (derecha).

Razón	Lado menor (Å)	Lado mayor (Å)	Razón mayor/menor
1:1	5,420	8,311	1,533
2:1	8,311	10,840	1,304
4:1	10,840	13,716	1,265

Tabla 14: recopilación del lado menor y mayor de los hexágonos para las diferentes razones analizadas.

Si bien la obtención de una estructura apilada hexagonalmente es ideal debido a la semejanza que se produciría entre el cristal y la fase orgánica del compuesto al mismo tiempo se produce un distanciamiento del ideal por otra causa. Al disminuir la participación de estearato en el compuesto, la densidad de la fase orgánica baja considerablemente. En la Tabla 15 se comparan las densidades de las fases orgánicas de las razones Zn:estearato consideradas con la del cristal tipo C. En ella es evidente que la densidad de las diferentes estructuras examinadas disminuye a medida que se retiran cadenas orgánicas. Desde la razón 1:1 a 2:1 la red se hace doblemente menos

densa, y de la 2:1 a 4:1 ésta resulta 4 veces desocupada. En consecuencia, es apropiado mantener la proporción inicial 1:1.

Estructura	Densidad (gr/Å ³)	Densidad cristal / Densidad fase orgánica
Cristal tipo C	1,0223 ×10 ⁻²⁴	-
Fase orgánica 1:1	9,5186 ×10 ⁻²⁵	1,0740
Fase orgánica 2:1	4,7593 ×10 ⁻²⁵	2,1480
Fase orgánica 4:1	1,1898 ×10 ⁻²⁵	8,5922

Tabla 15: recopila densidad de diferentes fases orgánicas y su relación con la del cristal tipo C.

4.6.6 Construcción del modelo

A continuación se relata la construcción del primer modelo del compuesto con Zn creado:

1. Primeramente se abre la estructura cristalina de la hidrocincita en *Mercury*. Se replica tridimensionalmente tal que se consiga una bilámina que se extienda por unos 600Å² aproximadamente. La estructura se guarda con formato y extensión PDB.
2. El archivo nuevo se abre en Gaussview en donde se duplica y se distancian según la distancia del plano cristalino 001, suponiendo una celda ortorrómbica sujeta a cambios posteriores.
3. Ahora se comienzan a asociar las cadenas de estearato. En el origen de la celda se coloca la cadena 1, y a media longitud del eje a se ubicará la cadena 2. Las cadenas 3 y 4 se posicionan invertidamente por el otro lado de la bilámina inorgánica.

4. Para configurar una estructuración similar a la del cristal tipo C el ángulo diedro formado por el plano 1-10 y la cadena 1 (oxígeno enlazado al Zn tetraédrico-C2-C1) se hace 180° (ver dirección amarilla en la Figura 23). Por otro lado, el ángulo diedro formado por el plano 110 y la cadena 2 (oxígeno enlazado al Zn tetraédrico-C2-C1) se hace 180° también (ver dirección verde en la Figura 23).
5. A continuación, se inclinan las cadenas 1 y 2 según el ángulo calculado anteriormente, de: $36,858^\circ$. La dirección en la que caen las colas es por el plano 4-10 (ver dirección celeste en la Figura 23). Análogamente para las cadenas 3 y 4 pero en el sentido contrario.
6. Finalmente, para que a distancia entre los metilos terminales tengan una distancia de $3,9\text{\AA}$ se debe desplazar una bilamina respecto de la otra por el eje *a*, ya que hasta ahora las cadenas de una lámina interactuaban con las opuestas una manera frontal. Una vez realizado el desplazamiento la red obtiene una interdigitación superficial de las cadenas.

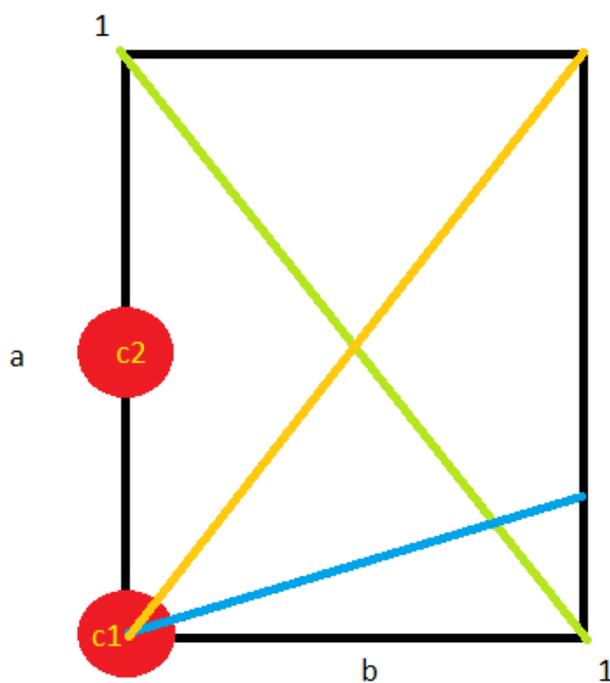


Figura 23: diagrama indicando direcciones de los planos relevantes durante la construcción del modelo del compuesto con Zn.

El resultado de la construcción realizada se enseña en la Figura 24. La estructura pertenece al grupo espacial P1. Sus parámetros de estructura se enseñan en la Tabla 16.

Parámetro	Valor
a	12,6Å
b	5,42Å
c	57,35Å
α	54,28°
β	71,72°
γ	90°

Tabla 16: Parámetros de estructura de la red del compuesto con Zn.

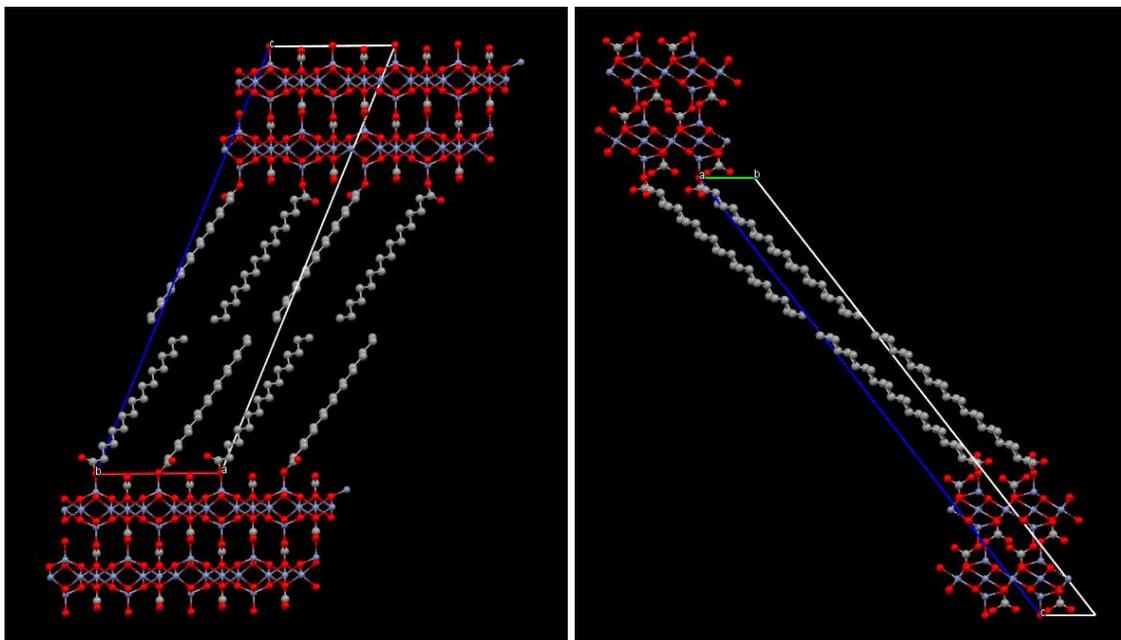


Figura 24: modelo construido para el compósito con zinc. Proyección a través del eje b (izquierda), y proyección a través del eje a (derecha).

La organización de las cadenas orgánicas se presenta en la Figura 25. A la izquierda se puede ver cómo se configura un zigzaguo natura en el cristal tipo C de los ácidos grasos. A la derecha se evidencia una mantención del hexágono hallado en la superficie inorgánica después de haber girado e inclinado a las cadenas.

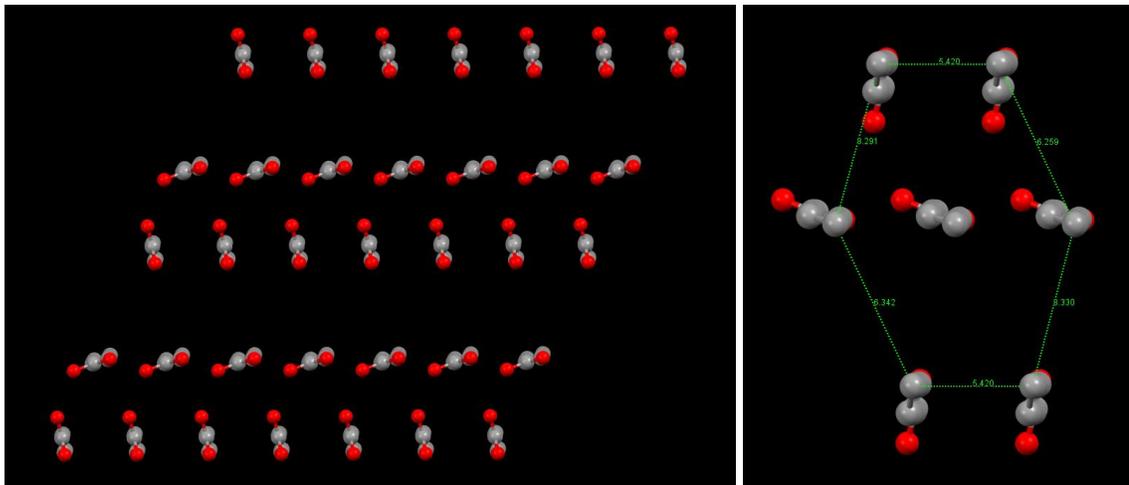


Figura 25: estructuración de las cadenas orgánicas. A la izquierda una proyección a lo largo de las cadenas. A la derecha el hexágono irregular formado por ellas.

4.6.7 Comparación de los PDRX del compuesto frente al primer modelo

La comparación de los PDRX que se enseñará comprende desde el ángulo $5,5^\circ$ hasta los $70^\circ 2\theta$. De esta forma es posible ver las señales de esta zona ya que al intentar conseguir un PDRX del modelo creado desde 0 en adelante, las señales 001 y 002 son tan intensas que no deja ver al resto.

Si bien la construcción hecha entrega una buena superposición de las señales 00l las intensidades no tienen la misma proporción entre sí. Por ejemplo: la señal 003 es más intensa que la 004 en el compuesto medido pero en el modelo creado esto se invierte. De una manera similar a lo ocurrido con el compuesto con Ti, esto se puede deber a una organización preferencial de los cristalitos en el portamuestra a la hora de medir y a la estructuración laminar propia de éstos.

La mejor característica del modelo está en la buena superposición de señales en $32,8^\circ 2\theta$. En el compuesto medido aquí se haya la cuarta señal más intensa (precisamente en $32,824^\circ$). En el modelo creado aquí se encuentran la señal 4-10,

posicionada en $32,874^\circ$ la 4-10. Este plano sigue de cerca la dirección de caída de las cadenas orgánicas.

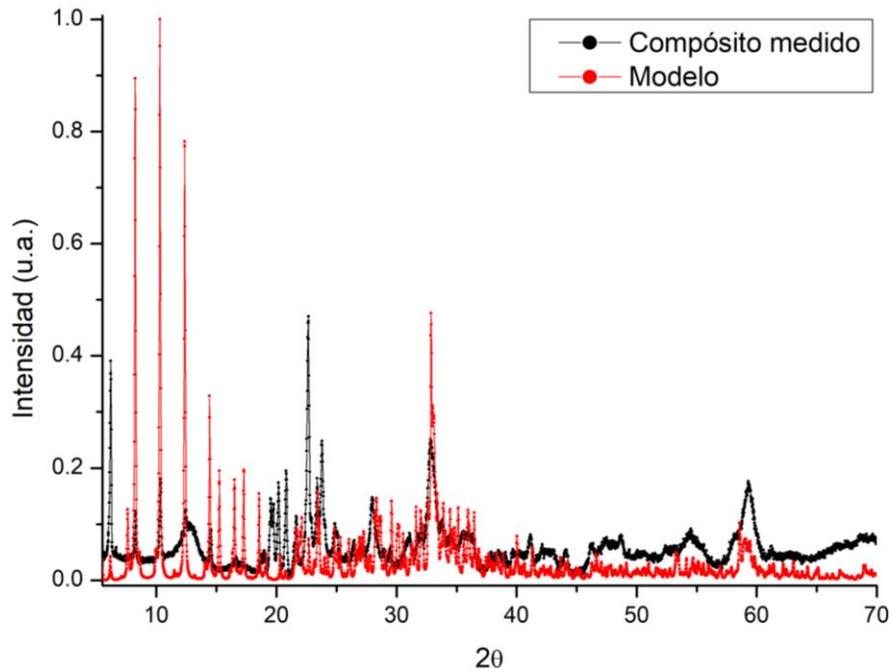


Figura 26: PDRX comparativo entre el compuesto medido y el modelo creado.

La segunda señal más intensa del PDRX del compuesto medido es la ubicada en $22,6467^\circ$ 2θ . Esta señal también se encuentra presente en el modelo creado, no obstante su intensidad es considerablemente menos intensa. El plano responsable de esta señal es 2-10, que aparece en $22,6856^\circ$.

La quinta señal más intensa del compuesto es la presente en $23,806^\circ$. En el modelo no existe una señal extremadamente cercana a ésta como ocurrió con las otras, pero sí hay una señal que potencialmente pueden corresponderse con ella, la: $23,5688^\circ$ del plano 01-2. Este plano sigue la caída natural de las cadenas orgánicas (ver Figura 27). Las alternativas para hacer calzar mejor esta señal tanto en posición como en intensidad son:

1. Las dos primeras alternativas modificarían tanto la intensidad como la posición de la señal:
 - a. Disminución del eje c: esto es complejo ya que cambiaría la posición de las señales 00l. Para contrarrestar este cambio se haría necesario la modificación (aumento) del ángulo alfa.
 - b. Disminución en el eje b: esto podría hacer calzar el plano con la señal observada, pero podría afectar a la señal 4-10.
2. Un cambio en el ángulo de inclinación de las cadenas podría modificar la intensidad (ver Figura 27). Para hacer esto se haría necesaria la modificación del largo de enlace de la cadena orgánica con el zinc tetraédrico y, potencialmente, el grosor de la matriz inorgánica, ya que si no se hace esto existe las cadenas de láminas diferentes impiden el cambio de ángulo de la cadena opuesta por impedimento estérico.
3. Un cambio en la organización horizontal de las cadenas, desde la perpendicular actual a una paralela (al eje a) haría más intensa la señal.

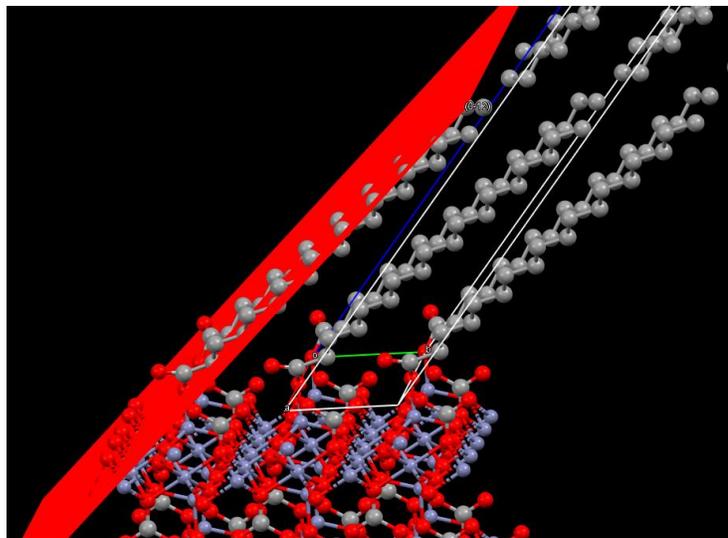


Figura 27: plano 0-12 de modelo para el compuesto con Zn.

4.6.8 Ajustes posteriores al modelo

La comparación del PDRX del primer modelo creado para el compósito con Zinc muestra que el modelo puede ser mejorado. Se intentó acercarse a la respuesta que enseña el compósito sintetizado mediante cambios en el modelo, entre los que se encuentran las siguientes modificaciones:

1. Aumentar y/o disminuir la extensión de los ejes a y b.
2. Cambios en la dirección de la inclinación de las cadenas orgánicas.
3. Cambios en la torsión en la cadena respecto a los ejes de la celda
4. Cambio de la subcelda orgánica. Desde una subcelda ortogonal por una paralela.
5. Un aumento y disminución del ángulo gama (coplanar con la extensión de la lámina).

De todas las modificaciones estudiadas el cambio del ángulo gama es el único cambio que no ayudó en la obtención de un mejor modelo. Por lo que se mantendrán los 90° .

Con el objetivo de una mejor obtención de las señales cristalográficas presentes en el compósito medido se realizaron las siguientes modificaciones:

1. Se alteró la longitud de los ejes coplanares a la lámina inorgánica. Se encontró que una expansión de un 6% del eje A y una contracción del 10,5% del eje B dan buenos resultados.
2. Las cadenas orgánicas caen en la dirección del plano -112 (ver Figura 28, izquierda).
3. El ángulo diedro formado por el plano de las cadenas orgánicas y el eje A es 180° (ver Figura 28, derecha).

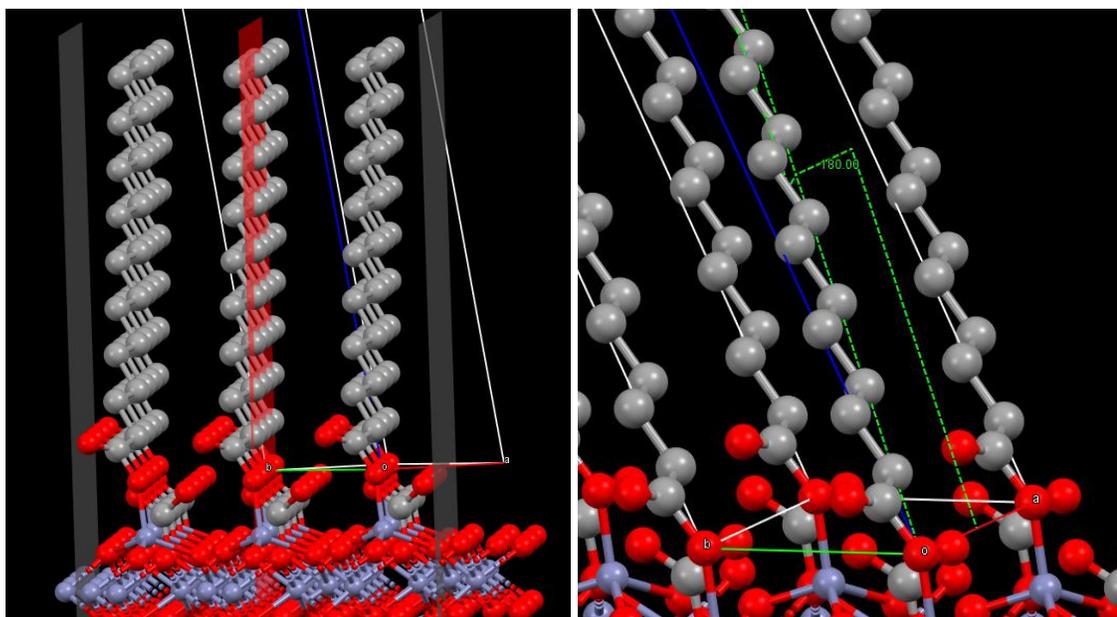


Figura 28: modificaciones al modelo. Plano -112 (izquierda) y ángulo diedro (derecha).

4.6.9 Comparativa entre el PDRX del medido y el segundo modelo creado

Esta segunda versión del modelo presenta una mejora en la correspondencia entre el PDRX del modelo respecto de la referencia medida. Esta comparación se enseña de dos maneras levemente diferentes: en la Figura 29 se muestra el rango desde 15 a $35^\circ 2\theta$ una comparación entre el PDRX medido frente al modelo creado completo; por otro lado, en la Figura 30 la comparación se realiza con un modelo dividido entre la fase orgánica e inorgánica, de tal forma se puede observar la correspondencia de cada fase con zonas particulares del PDRX. En tales figuras se puede ver que las señales cercanas a $33^\circ 2\theta$ se mantienen, junto con la presente en $28^\circ 2\theta$. Ahora en adición a éstas se hayan otras señales intensas que anteriormente no se consiguieron en el primer modelo. Éstas, principalmente son: la presente en $23,8^\circ 2\theta$, la de $23,3^\circ 2\theta$, y la $22,6^\circ 2\theta$. La Tabla 17 del anexo que señala cuidadosamente las similitudes presentes en las figuras previamente mencionadas.

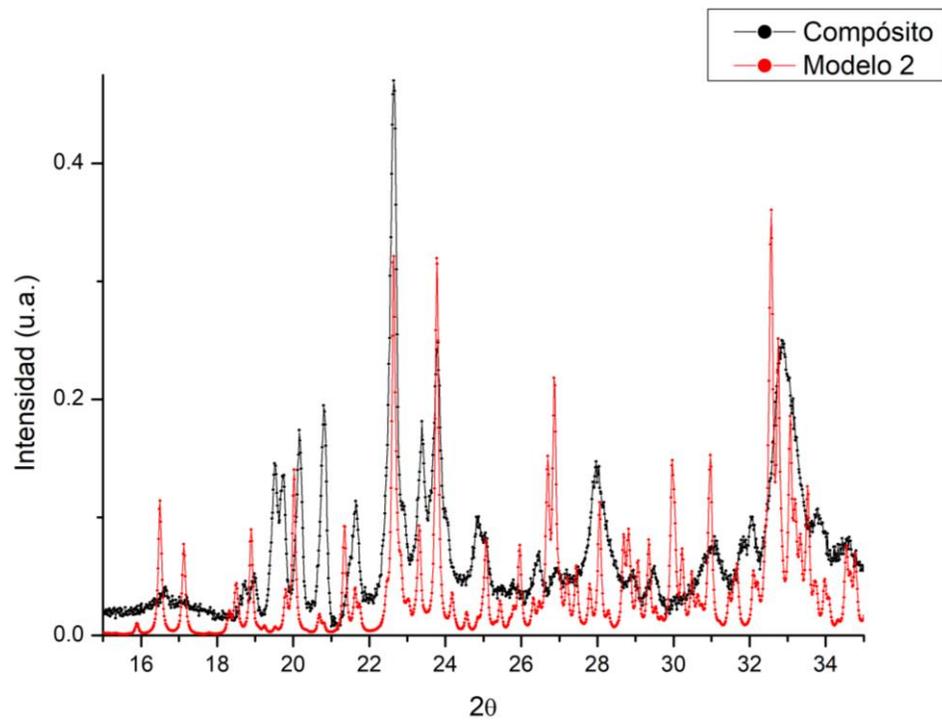


Figura 29: comparación de PDRX del compuesto medido frente al segundo modelo.

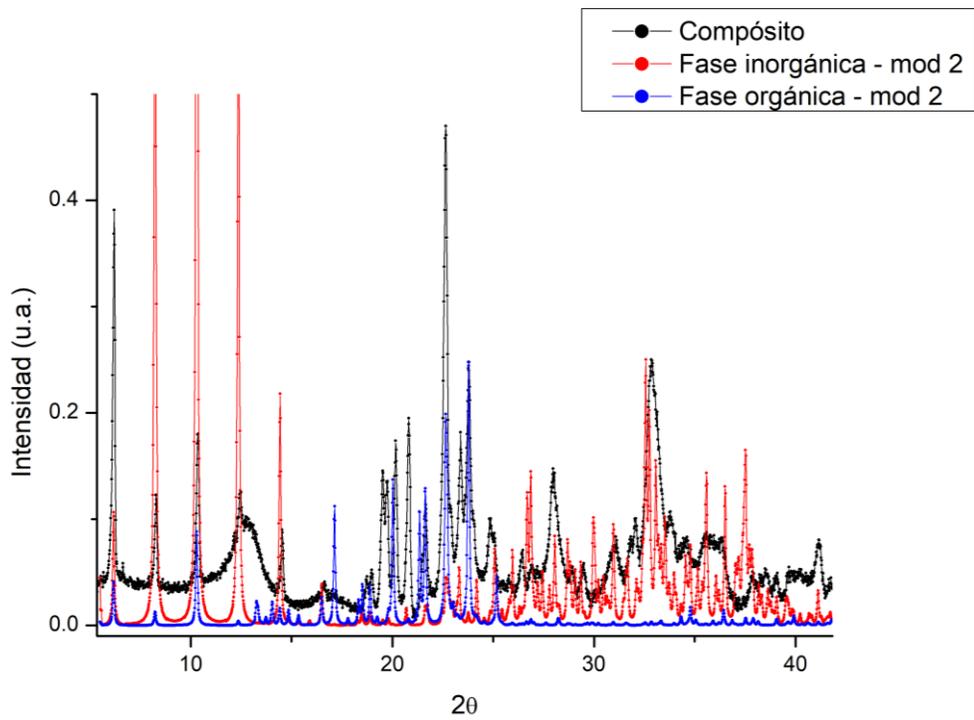


Figura 30: comparación de PDRX del compuesto medido frente al segundo modelo separado por fases.

4.6.10 Observaciones sobre el compósito

4.6.10.1 Diferenciación de señales de cada fase

Uno de los primeros comentarios que se pueden hacer respecto al compósito sintetizado gracias al análisis del PDRX del segundo modelo es respecto a la diferenciación de las señales de la fase orgánica frente a las inorgánicas. Para evidenciar de mejor manera la correspondencia entre las señales de cada fase éstas se han separado en la Figura 30. En tal figura se puede observar que la gran mayoría de las señales relativas a la fase orgánica se encuentran entre los 16° y $25^\circ 2\theta$, mientras que las señales de la fase inorgánica se hallan entre los 25° y $40^\circ 2\theta$.

Una diferencia importante entre estos grupos de señales es que las señales correspondientes a la fase orgánica tienen mejor resolución que las inorgánicas. Un ejemplo de esto se puede apreciar en la agudeza de las señales de $22,6457^\circ$ y $23,8060^\circ 2\theta$ las cuales pertenecen a la fase orgánica, las cuales si se comparan con la presente en $32,8488^\circ 2\theta$, que es de naturaleza inorgánica, se vislumbra una diferencia en la resolución de las señales. Esta última tiene muy baja resolución, pudiendo ser fácilmente una aglomeración de varias señales inorgánicas (ver sección 4.4.1.1). Este comportamiento indicaría un mayor orden en la fase orgánica que en la inorgánica.

4.6.10.2 Distorsión de la red

Con el objetivo de hacer calzar mejor el PDRX del modelo se modificó la extensión de los ejes *a* y *b*. El eje *a* aumenta en un 6%, mientras que el eje *b* disminuye su longitud en un 10,5%. Como consecuencia se debe también expandir el eje *c* para sí no generar una compactación mayor de la fase inorgánica que la presente en su cristal de Hidrocincita. En consecuencia, se calcula la expansión del eje *c* para mantener el volumen. Esto se realiza de la siguiente manera:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

(4)

Ecuación 4: ecuación para el cálculo del volumen de una red monoclinica.

El volumen cristalino para una lámina doble es de $462,661 \text{ \AA}^3$. Al reemplazar el valor de los parámetros cristalinos, en adición a los nuevos valores de los ejes se obtiene que:

$$462,6592 \text{ \AA}^3 = c (6,678 \text{ \AA})(4,8509 \text{ \AA})\sqrt{0,7663}$$

$$16,3147 \text{ \AA} = c$$

Este valor de $16,3147 \text{ \AA}$ para el eje c de sólo la fase inorgánica se corresponde con un aumento del 5,4074% respecto del valor cristalino ($15,478 \text{ \AA}$).

Un efecto producido por este aumento en el eje c de la fase inorgánica es el nuevo cálculo de la inclinación de las cadenas orgánicas. El nuevo grosor de la lámina es de $14,2828 \text{ \AA}$, y si se sigue el método ya puesto en práctica en la sección 4.4, ahora el ángulo debería ser de $35,9416^\circ$ (anteriormente $36,8581^\circ$). Una nueva comparación entre este nuevo modelo número 3 y el compuesto medido en la Figura 31. Tal cotejo indica que la modificación del ángulo de inclinación de las cadenas implica un retroceso respecto al modelo 2, ya que este nuevo modelo pierde señales intensas como las de: $22,6488^\circ 2\theta$, $23,7712^\circ 2\theta$ y el grupo cercano a $32,8388^\circ 2\theta$. Es por esto que el ángulo de inclinación de las cadenas orgánicas no sufrirá ninguna otra modificación desde los $36,8581^\circ$.

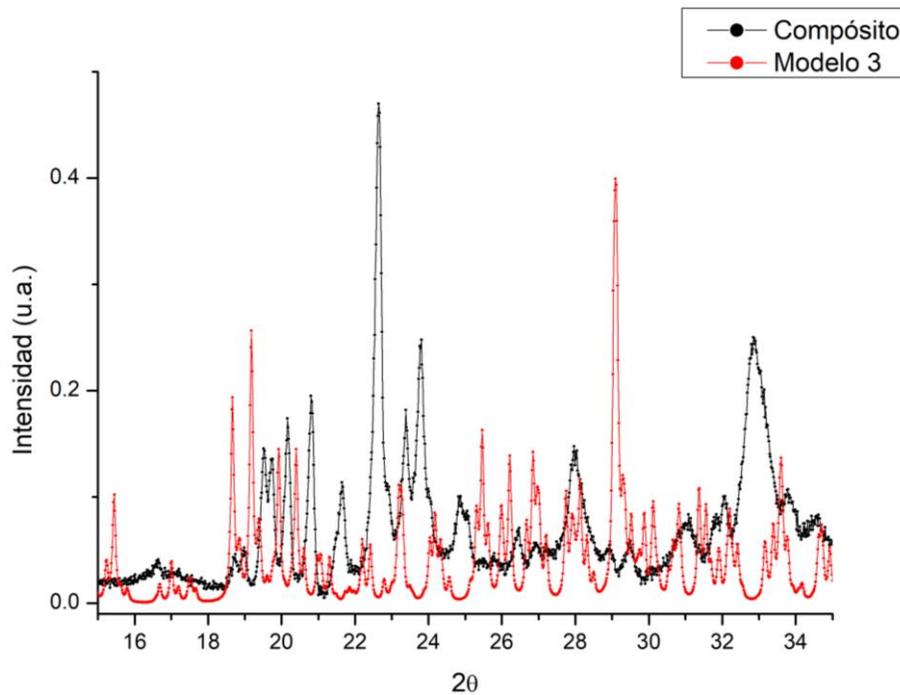


Figura 31: comparación de PDRX entre el compósito y el modelo 3, el cual tiene cadenas inclinadas en $35,9416^\circ$.

Ya que la modificación de la fase orgánica en el modelo 3 no permitió acercarse al PDRX compósito se procede a la creación de un modelo 4 el cual realiza la modificación de la matriz inorgánica en el eje c manteniendo el ángulo de las cadenas orgánicas previamente establecido. Tal modelo se presenta en la Figura 35. Ya que el cambio es pequeño respecto al modelo 2 las diferencias son mínimas.

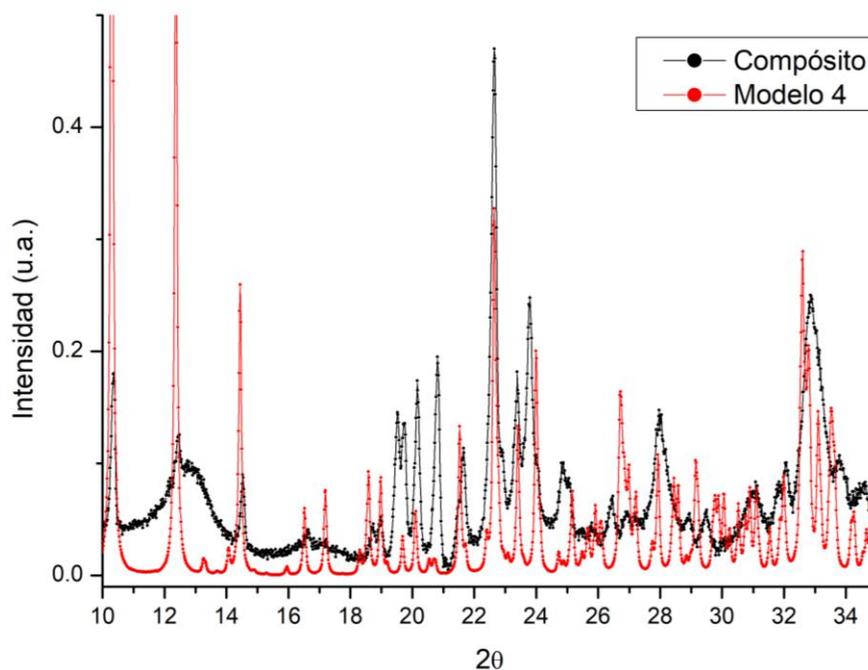


Figura 32: comparación de PDRX del compuesto frente al modelo 4.

4.6.10.3 Interdigitación de las cadenas orgánicas

La interdigitación empleada en el compuesto se corresponde con el orden superficial a lo largo de la mitad de la fase orgánica, donde se encuentran los metilos terminales de la capa inferior con la superior. Esta configuración se aplicó de manera natural desde el primer modelo, no obstante, la estructuración interdigitada en el compuesto puede ser total, parcial, o estar ausente.

Los otros casos estudiados fueron 3, en total 4. El primer caso, D1, se corresponde con la interdigitación general. El segundo caso posible, D2, es la interdigitación que sólo ocurre en el eje *a*. El tercer caso, D3, es similar a D2 con la diferencia que la interdigitación sólo se da en el eje *b*. El último caso, D4, se corresponde con la interacción metilo terminal-metilo terminal directa entre las cadenas orgánicas de diferentes láminas. En la Figura 33 se indica con ilustraciones las cuatro distribuciones.

Entiéndase que en tal figura cada vértice se corresponde con un metilo terminal una lámina inferior, y el metilo terminal de la lámina superior es la circunferencia roja.

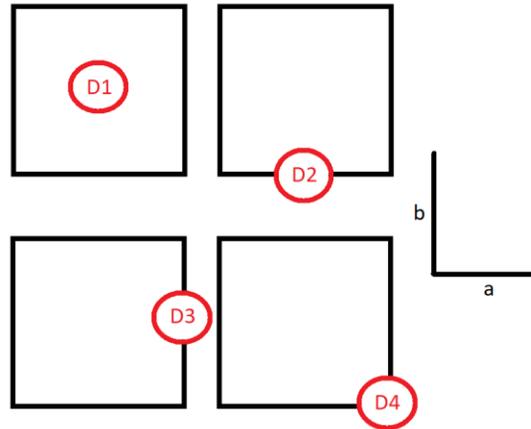


Figura 33: cuatro diferentes estructuraciones de la fase orgánica.

La comparación de los diferentes PDRX de las cuatro estructuras se presentan en las figuras Figura 34 y Figura 35. Se presentan en dos figuras por dos razones: la primera es por el bien de la legibilidad de los difractogramas. La segunda razón es que en cada figura se agrupan estructuras con un PDRX similar.

En la Figura 34 se agrupan las estructuras D2 y D4. Una particularidad de estas dos estructuras es que ninguna de éstas presenta una señal en $23,8^\circ 2\theta$. De manera opuesta, en la Figura 35, esta señal si se puede ver en las estructuras D1 y D3. Al ser ésta una señal característica del compósito se considera que estas dos estructuras son más apropiadas como candidatas para el compósito, desestimando así a las estructuras D2 y D4.

Se puede seguir discriminando entre las estructuras D1 y D3, ya que existen dos señales claves. La primera de ellas es la $23,3112^\circ 2\theta$ la cual es considerablemente más

intensa en la estructura D1 que en D3, y en el compuesto es casi tan intensa como la $23,8^\circ 2\theta$. La segunda señal importante que separa el PDRX de la estructuración D1 de D3 es la señal en $24,176^\circ 2\theta$. Esta señal sólo se halla en la configuración D1, la cual se presenta también en el compuesto medido como un hombro en $24,1927^\circ 2\theta$.

Si bien este análisis no puede discriminar entre una configuración en particular por sobre la otra, sí puede sugerir que la D1 es más probable que la D3, y en su conjunto conformarían el compuesto. Esto se debe a la presencia de la señal $22,8880^\circ 2\theta$ de la estructura D3. Esta señal en la estructura D3 se debe a dos planos: 1 1 15 y 10-3, los cuales sí aparecen en el PDRX del compuesto medido. Difícilmente esta señal intensa en el compuesto se deba a la señal $23,0352^\circ 2\theta$ (1-10) de la estructura D1, pero esto no menoscaba la validez de esta estructura ya que ésta posee la señal intensa en $23,3112^\circ 2\theta$.

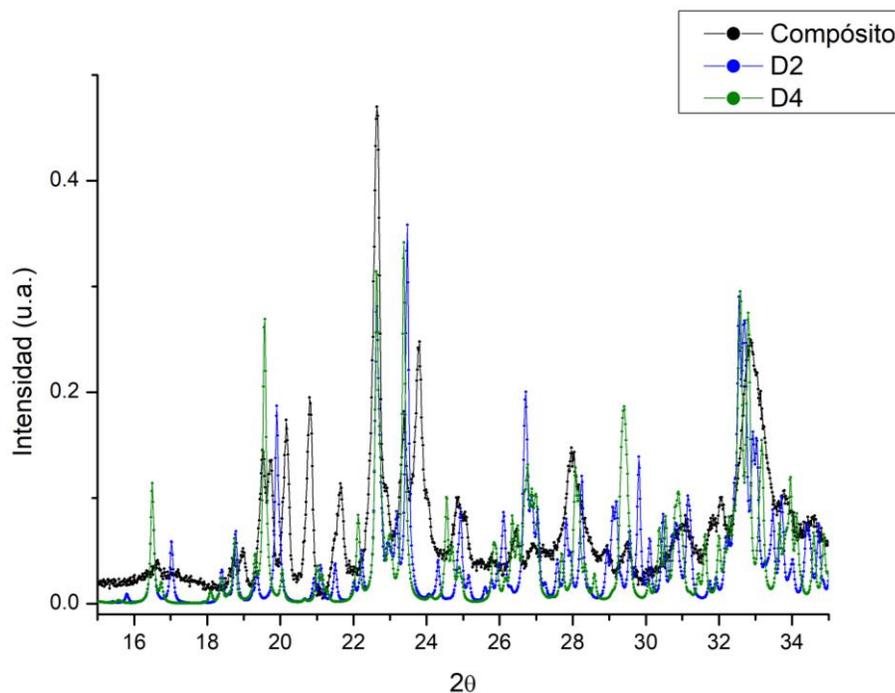


Figura 34: comparación de PDRX del compuesto frente a las estructuras D2 y D4.

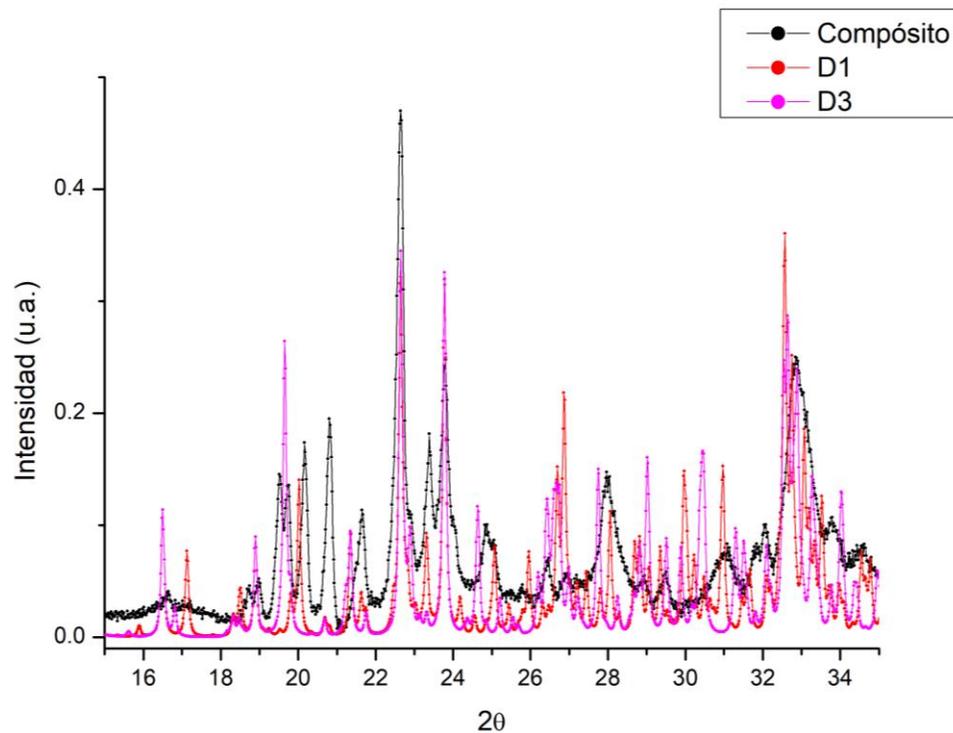


Figura 35: comparación de PDRX entre el compuesto y las estructuras D1 y D3.

4.6.11 Ajuste de la estructura vía *software*

El ajuste mediante el uso de Maud resulta complejo. Esto se debe a la gran línea base, ruido y baja resolución de las señales.

Se siguieron varias estrategias buscando la obtención de una estructura refinada que mejore el modelo 4. Las distintas opciones fueron:

1. Se refinaron los 6 parámetros de red simultáneamente.
2. Sólo se refinaron los ejes a, b y el ángulo gama.
3. Sólo se refinaron los ejes a y b.
4. Sólo se refinó el ángulo gama.

El método 1 se realizó por completitud y facilidad, pero no es muy lógico ya que las señales 00l calzan bastante bien por lo que el ajuste de los parámetros c , α y β deteriora el ajuste del PDRX.

El ajuste de los parámetros a , b y γ no altera las señales 00l, es por esto que es el método lógico para obtención de un modelo refinado. También se realizó un intento de ajuste sólo modificando los ejes, y sólo el ángulo.

Los resultados de las modificaciones de los parámetros por distintos métodos de ajuste se compilan en la Tabla 17.

Método	Parámetros					
	a	b	c	α	β	γ
Sin ajuste	6,678	4,8509	66,371968	56,893674	57,802441	90
1	6,755683	4,7577524	64,9046	58,11089	57,998665	90,64346
2	6,80299	4,748518	-	-	-	90,32468
3	6,797001	4,749921	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	90,14679

Tabla 17: compilación de los valores de los parámetros de celda refinados en Maud.

Todos los valores obtenidos para el eje a , b y el ángulo γ aumentan el valor establecido para el modelo 4. No obstante los PDRX que se consiguen con estos parámetros no son mejores que los del modelo 4. Se presentan los ajustes por el modelo 2, 3 y 4 en la Figura 36. En ella se puede ver que una de las señales más intensas del compósito, la cercana a $23,8^\circ 2\theta$ no se ajusta mejor que la presente en el modelo 4 sin refinar.

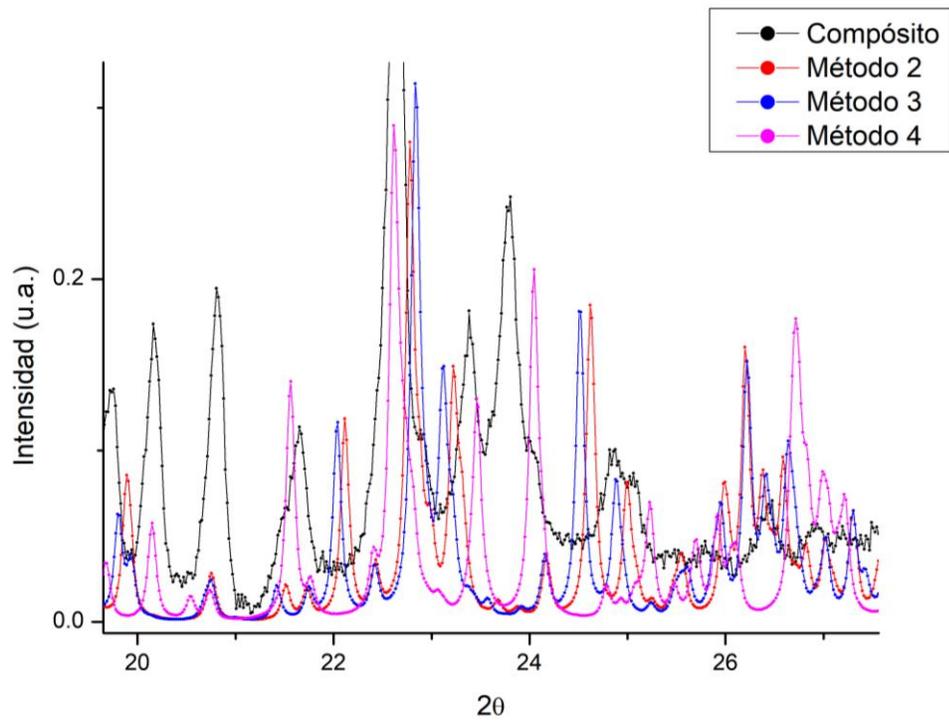


Figura 36: comparación de PDRX del compósito frente a las estructuras refinadas.

4.6.12 Modelo propuesto para el compósito con Zn

Ahora se presenta el modelo creado según la metodología de comparación de PDRX y análisis de volumen, así como también los parámetros de estructura. El archivo CIF creado se halla en el Anexo.

En la Tabla 18 se encuentran compilados los datos cristalográficos para la estructura propuesta. Tal configuración se clasifica como P-1, presentando una inversión como elemento de simetría, y un Z igual a 1. Un poco más abajo, en la Figura 37, se presentan dos imágenes de ésta.

Parámetro	Valor
α	56,893°
β	57,802°
γ	90,000°
a	6,678Å
b	4,851Å
c	66,372Å

Tabla 18: parámetros de estructura del modelo propuesto para el compósito con Zn.

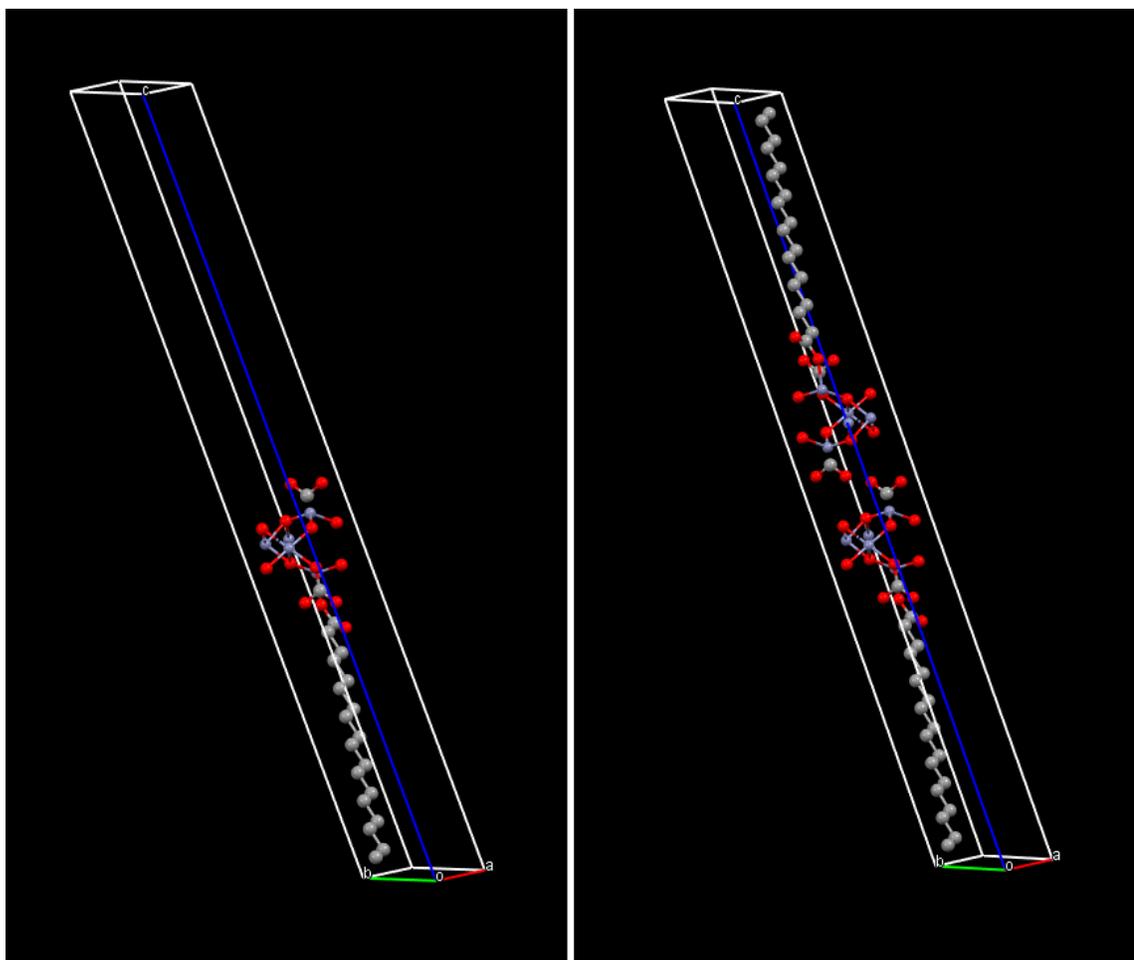


Figura 37: modelo propuesto para el compuesto con Zn. A la izquierda: la unidad mínima sin la inversión aplicada. A la derecha: la celda completa.

4.7 Construcción de modelos del compuesto con Titanio

Cuando se propone la construcción de modelos computacionales de los compósitos éstos deben estar en armonía con los resultados de los análisis previos e información referencial como lo son valores de parámetros cristalográficos y estructuras cristalinas conocidas.

4.7.1 Análisis de volumen de la fase orgánica

Anteriormente se determinó la proporción entre moles de titanio y cadenas orgánicas, la cual es igual a 1,178:1. Por simplicidad se tratará como 1:1 durante este análisis. Si se pretende poner en práctica esta razón y verificar así su validez al aplicarla en una estructura conocida de titanio se hace indispensable un análisis de las dimensiones de cristales de dióxido de titanio y del volumen determinado según su distancia del plano cristalino 001. Esto permite la comparación entre la densidad de la fase orgánica en las estructuras virtuales con la densidad de los cristales orgánicos reales. Este método de análisis es confiable ya que la densidad (o volumen) del cristal orgánico es un límite inferior para este valor. El valor calculado para la densidad de la fase orgánica compuesto necesariamente tiene que ser menor que la cristalina, o a lo más igual.

Las estructuras laminares de dióxido de titanio que se considerarán están interconectadas. Esto es decir que si se identifica una lámina que necesita salir del plano de ésta para lograr una conexión consigo misma entonces no se considerará. Por ejemplo: el caso de la cara AC de la celda de $\text{TiO}_2(\text{B})$ (ver Figura 38).

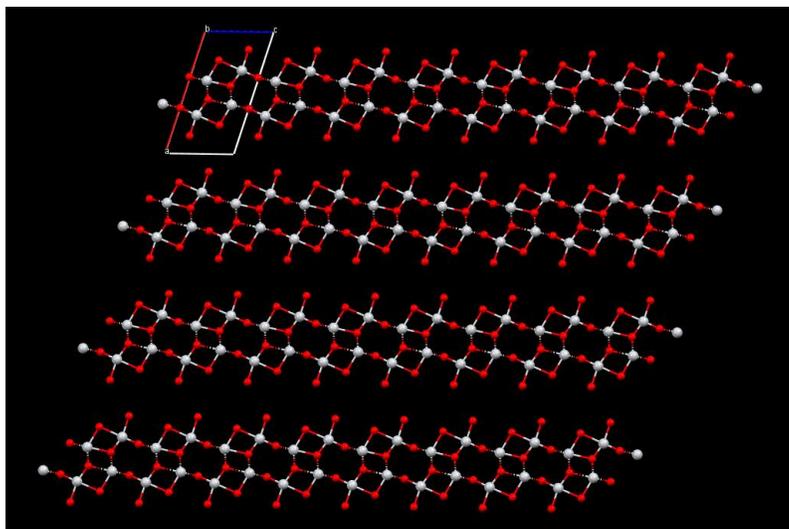
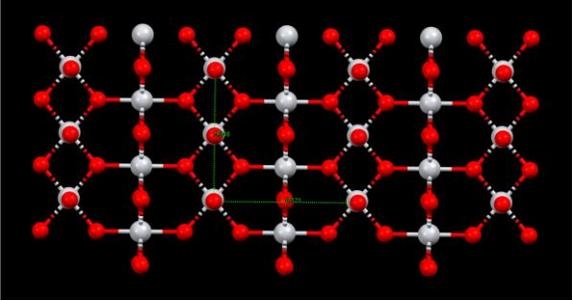
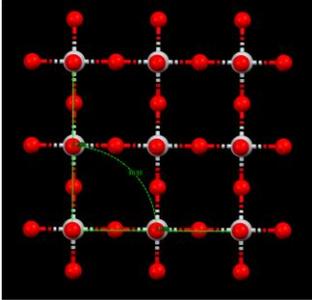
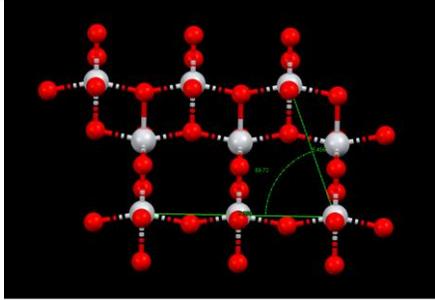
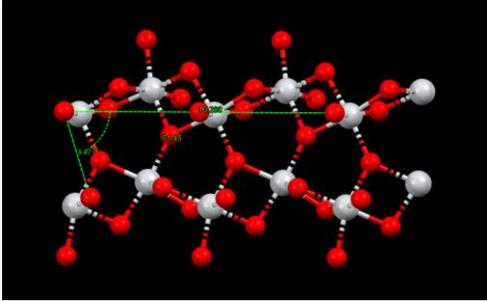
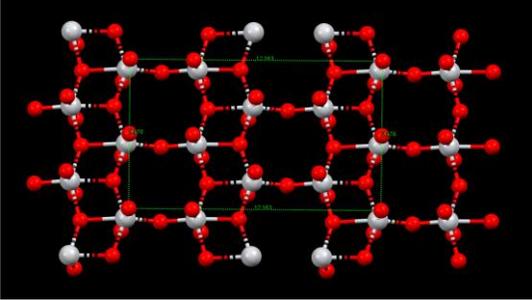


Figura 38: ejemplo de lámina no interconectada. Particularmente se enseña la cara AC del $TiO_2(B)$.

El análisis continuará considerando exclusivamente el compósito de titanio con estearato. En tal compósito la distancia del plano cristalino 001 es: 27,934Å. Adicionalmente se informa que el valor de volumen de celda del ácido esteárico tipo C es: 1848,3 Å³ [56].

A continuación, en la Tabla 19, se comunican todas las estructuraciones laminares que se identifican en las redes cristalinas de dióxidos de titanio. La mayoría de las estructuras referidas tienen 4 titanios en sí. Las excepciones son: la generada a partir de la cara 001 del $TiO_2(B)$, y el titanato que tienen 8. Por lo tanto, si se supone que cada uno de estos titanios tiene una cadena orgánica asociada según una razón 1:1 la comparación del volumen de la fase orgánica del compósito se ve facilitada ya que el volumen de la red de ácido esteárico tipo C se corresponde con cuatro cadenas coincidentemente. Para la estructura de 8 titanios solo basta considerar la mitad del volumen para la comparación.

Red	Plano cristalino	Ilustración
Rutilo	110 ó 1-10	
Anatasa	001	
Anatasa	011 ó 0-11	
Brookita	2-10 ó 210	
TiO2(B)	001	

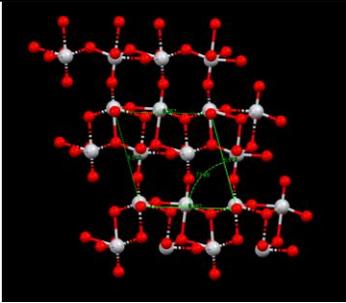
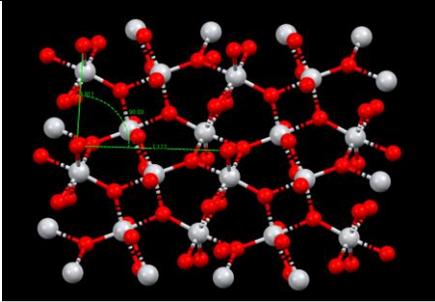
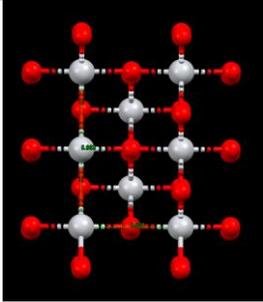
TiO ₂ (B)	120 ó -120	
TiO ₂ II	-110 ó 110	
Titanato	001	

Tabla 19: enseña la correspondencia entre la red, el o los planos y su ilustración.

Para la obtención de un valor de volumen del compuesto que se pueda comparar con el volumen del cristal tipo C del ácido esteárico se debe hacer lo siguiente: el primer paso se corresponde con la resta entre la distancia del plano cristalino 001 del compuesto de Ti-estearato con el grosor de las láminas. Posteriormente se multiplica el área de las distintas celdas laminares por el valor calculado en el primer paso. Tanto el grosor de las láminas, como el valor de las áreas y el volumen disponible para la fase orgánica está en la Tabla 20.

Red	Plano cristalino	Titanios por celda	Ángulo (°)	Grosor (Å)	Área (Å ²)	Volumen de fase orgánica (Å ³)
Rutilo	110 ó 1-10	4	90	3,260	38,77	956,7
Anatasa	001	4	90	3,959	57,29	1374
Anatasa	011 ó 0-11	4	69,72	5,734	38,75	860,3
Brookita	2-10 ó 210	4	71,45	4,742	33,92	786,7
TiO ₂ (B)	001	8	90	4,142	90,86	2161
TiO ₂ (B)	120 ó -120	4	73,49	4,913	39,73	914,6
TiO ₂ II	-110 ó 110	4	90	4,640	34,98	814,7
Titanato	001	4	90	4,177	20,78	493,6

Tabla 20: asocia el valor del grosor, área y volumen de la fase orgánica para las distintas redes laminares.

Este análisis volumétrico indica que existe una insuficiencia espacial para la fase orgánica causada por los ejes laminares, los cuales son más pequeños que los permitidos. Es posible calcular la expansión que deben sufrir estos para lograr el volumen mínimo. Para este propósito se supone un alargamiento de los ejes de forma proporcional. El resultado de este cálculo está en la Tabla 21. En ella se puede observar que la red que requiere la menor expansión es la lámina 001 de la anatasa, la cual necesita crecer un 16% en ambos ejes. Este aumento no parece ser excesivo, por lo que se considerará posteriormente.

Red	Plano cristalino	Eje menor (Å)	Eje mayor (Å)	Aumento porcentual	Eje menor expandido (Å)	Eje mayor expandido (Å)
Rutilo	110	5,946	6,521	39,0%	8,265	9,064
Anatasa	001	7,569	7,569	16,0%	8,780	8,780
Anatasa	011	5,458	7,569	46,6%	8,000	11,09
Brookita	210	3,477	10,29	53,3%	5,330	15,77
TiO ₂ (B)	001	7,470	12,16	28,1%	9,569	15,58
TiO ₂ (B)	120	6,362	6,513	42,2%	9,044	9,259
TiO ₂ II	110	4,911	7,123	50,6%	7,396	10,73
Titanato	001	5,963	3,821	84,8%	11,02	7,061

Tabla 21: asocia el largo de los ejes propios de las redes seleccionadas, el aumento necesario para que logren el volumen mínimo para la fase orgánica y el largo expandido de los ejes.

Sin realizar una expansión de la celda el análisis por volumen de fase orgánica del compuesto no permite la deducción una estructura inorgánica en particular de forma certera, pero sí da una garantía que permite la eliminación de la razón del 1:1 del titanio frente al estearato, ya que los volúmenes conseguidos para la fase orgánica están muy por debajo del mínimo requerido. Algunos de ellos están cerca de la mitad del valor requerido. Es por esto que, como alternativa, se desarrolla el cálculo volumétrico de la fase orgánica considerando dos celdas laminares. La excepción a esto es la estructura 001 de TiO₂(B) que ya da cuenta de 8 titanios. En la Tabla 22 se informa el valor del volumen según el doble del área mínima.

Red	Plano cristalino	Titanios por celda	Área (Å ²)	Volumen de la fase orgánica(Å ³)
Rutilo	110	8	77,54	1913
Anatasa	001	8	114,6	2747
Anatasa	011	8	77,50	1721
Brookita	210	8	67,84	1573
TiO ₂ (B)	001	8	90,86	2161
TiO ₂ (B)	120	8	79,46	1829
TiO ₂ II	110	8	69,96	1630
Titanato	001	8	45,57	1082

Tabla 22: cálculo del volumen de la fase orgánica considerando 8 titanios por celda.

Esta operación entrega valores del volumen para la fase orgánica que son más cercanos al mínimo (considerado como el presente en la estructura C del ácido graso). De todas estas estructuras 3 generan un volumen superior: rutilo (110), anatasa (001), TiO₂(B) (001); y 1 queda muy cerca del límite: TiO₂(B) (120). Sin embargo, se debe tener presente que estas matrices inorgánicas deben asociarse a 4 cadenas de estearatos para que un modelo construido con ellas esté permitido en base al volumen de éstos. Ya

que ellas contienen 8 Titanios los modelos seguirían una razón Ti:estearato = 2:1, y por esto es que se requiere un nuevo estudio de su análisis termogravimétrico (véase la siguiente sección). Así el cambio conformacional de las cadenas sobre la superficie deber ser el que se presenta en la Figura 39.

Un caso diferente es el del titanato, el cual aun con una razón 2:1 no puede satisfacer la densidad mínima de la red orgánica. Esto se debe a la alta compactación de esta red, ya que cada octaedro interactúa con otros 8 cercanos. Sólo cuando se calcula una red con una razón de 4:1 es que esta estructuración puede soportar la red orgánica en su superficie. Evidentemente este caso se aleja bastante del 1:1 inicial, por lo que se desestima la formación de esta estructura laminar en el compósito.

Una particularidad del caso del titanato es que hubiera sido la única estructura en presentar a las cadenas orgánicas compartidas entre octaedros ya que no existen oxígenos no compartidos (a excepción de los presentes en los bordes de la lámina).

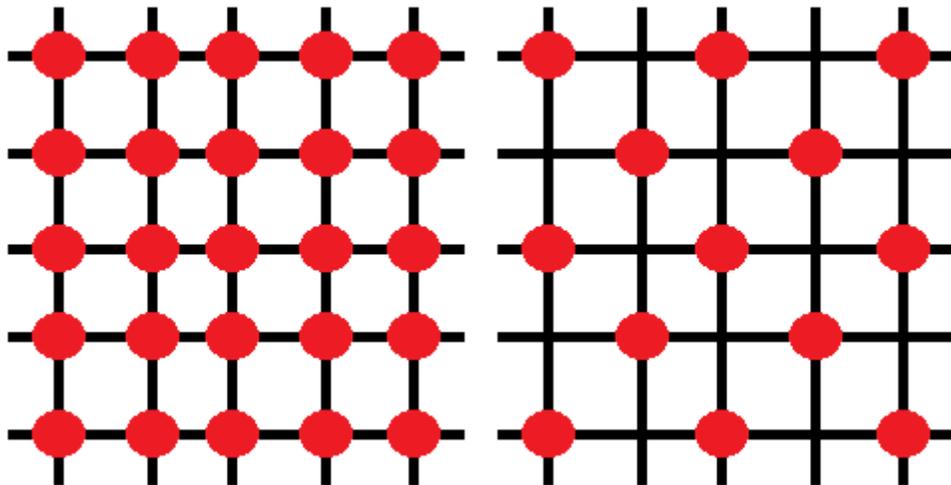


Figura 39: alternación de las cadenas en la superficie del compuesto al pasar de una razón Ti:estearato 1:1 (izquierda) a 2:1 (derecha).

Si se fuera extremadamente estricto se debería eliminar la estructura laminar seleccionada del plano 120 del TiO₂(B) ya que su volumen es levemente inferior al límite que fija el cristal de ácido esteárico tipo C, pero el cálculo de la expansión que debe sufrir esta red es de 0,5%. Como este cambio es mínimo es sensato considerar a esta estructura como una posibilidad.

4.7.2 Segundo análisis del TGA del compósito con Ti

Tomando en consideración la razón Ti:estearato determinada mediante el análisis volumétrico ahora se hace necesario volver al análisis TG de este compósito para así encontrar una solución para este desacuerdo entre ambos análisis.

El cálculo de la razón entre Ti:estearato tomó en consideración el total de la masa orgánica para su comparación porcentual frente al titanio, no obstante, es posible realizar las operaciones tomando en cuenta sólo una componente de las descomposiciones. El 60,16% de masa orgánica está compuesto por una primera calcinación del 35,58% más una posterior de 25,06%. La aplicación del mismo procedimiento realizado anteriormente (ver sección 4.2.2) para el cálculo de razones molares entre el titanio y estearato tomando en consideración estos dos últimos porcentajes da como resultado lo siguiente:

$$\frac{19,6445\%}{35,5779\%} = 0,552155 ; \frac{1\text{mol TiO}_2}{0,51014\text{mol estearato}} = 1,9602$$

$$\frac{19,6445\%}{25,0625\%} = 0,783820 ; \frac{1\text{mol TiO}_2}{0,35936\text{mol estearato}} = 2,7827$$

El análisis volumétrico determinado por las estructuras inorgánicas candidatas sugiere que la proporción Ti:estearato puede ser a lo menos 2:1. Esta proporción se

acerca mucho a la calculada con la primera descomposición de la fase orgánica, por lo que apresuradamente se podría considerar que esta es la opción correcta. No obstante, la proporción 1,9602 indicaría una relación perfecta entre la matriz y las cadenas orgánicas, lo que no sería posible si se considera que existe un exceso de otro 25,0625% que se calcina posteriormente. Sino que se establece que la relación más probable es la igual a 2,7827. Ésta da cuenta de vacancias generadas de estearato por la presencia de los 35,5779% de masa orgánica en exceso dentro de la red ejerciendo desorden.

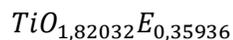
Es bastante seguro establecer que toda la fase orgánica, asociada o no a titanios, se encuentra protegida por la fase inorgánica. Esto es porque la calcinación del ácido esteárico puro enseña un pico de descomposición a los 270°C aproximadamente según la publicación de Tang et al. [40], mientras que las muestras analizadas enseñan un pico de descomposición, primero, a 369°C, y luego el resto a 418°C. Adicionalmente este comportamiento descarta que la muestra sea una mezcla.

En función de lo anterior el estado de ocupación de cada estearato en una celda unitaria que contiene 8 titanios y 4 cadenas es de 0,71873, ya que:

$$\frac{8 \text{ TiO}_2}{4 \times 0,71872 \text{ estearato}} = 2,7827$$

Este ejemplo es apropiado para los modelos que se construirán posteriormente.

Finalmente, la fórmula calculada para el compuesto según el análisis termogravimétrico es:



Como consecuencia de este análisis termogravimétrico y volumétrico se tienen 5 estructuras candidatas como posibles matrices inorgánicas del compuesto Ti-estearato.

Éstas son:

- Anatasa 001: ésta mantiene la razón 1,1501:1, pero debe sufrir una expansión de un 16% de sus ejes para que genere un volumen mínimo para la fase orgánica.
- Rutilo 110: con una razón Ti:ácido graso igual a 2,7827:1.
- Anatasa 001: con una razón Ti : ácido graso igual a 2,7827:1.
- $\text{TiO}_2(\text{B})$ 001: con una razón Ti : ácido graso igual a 2,7827:1.
- $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120: con una razón Ti : ácido graso igual a 2,7827:1, y una expansión de los ejes de 0,5%.

4.7.3 Análisis de la señal asociada a las cadenas orgánicas

Como lo informa Itoh, en 2003 [57], el orden que toman las cadenas orgánicas en compósitos, al igual que en sus cristales puros, es el de un empaquetamiento hexagonal. En tal publicación se enseña un diagrama hexagonal (ver Figura 40). En tal estructura se generan tres planos que se pueden ver como líneas amarillas o más abajo como un diagrama en la misma figura. Dependiendo de la regularidad del hexágono el PDRX puede enseñar 2 ó 3 señales, ya que la distancia entre los distintos pares de planos podría ser la misma. Siendo éstos los planos 111, -111 y 101.

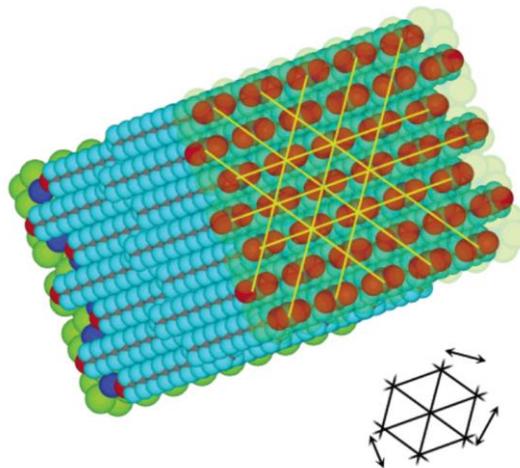


Figura 40: representación del ordenamiento hexagonal e indicación de los tres planos de los hexágonos (Itoh [57]).

En los PDRX de todos los compósitos analizados se puede ver que existe una señal intensa cerca de los $20^\circ 2\theta$ que se correspondería con las señales 111/-111, ya en una red monoclinica ambas tienen la misma distancia asociada. La posición exacta, y distancia respectiva, para cada compósito se informa en Tabla 23. Un gráfico que reúne las cuatro muestras enseñada esta zona ampliada se corresponde con la Figura 41.

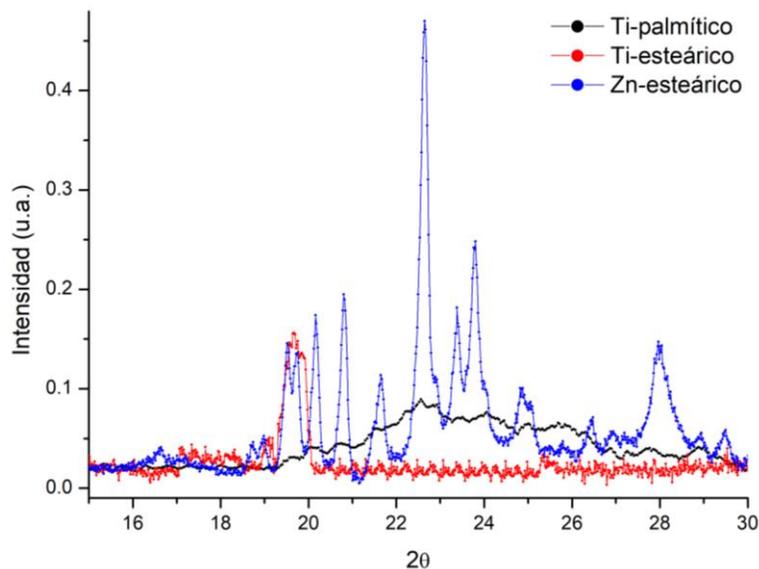


Figura 41: zona ampliada cercana a los 20° 2theta.

Muestra	Ángulo (2θ)	Distancia (Å)
Ti-palmitato	22,5615	3,93770
Ti-estearato	19,6621	4,51133
Zn-estearato	22,6457	3,92325

Tabla 23: se indica la posición de la señal intensa cerca de los 20° 2theta de varios compósitos, y su distancia correspondiente.

Es llamativo que de las tres muestras la Ti-palmitico resalta claramente por poseer un pico menos definido que las demás. Se puede inferir de esto que su causa sea un mayor desorden particular de esta muestra cuyo origen puede ser una precipitación acelerada, lo que no la hace representativa del mismo compósito pero con mayor cristalinidad. Lo que lleva a comentar esto es que la posición de esta señal no debería cambiar entre compósitos de la misma naturaleza (que tengan la misma fase inorgánica) ya que la ubicación de esta señal no debería alterarse por el largo de la cadena, sólo por la identidad de la fase inorgánica. Debido al mayor definición de la señal del compósito

Ti-estearato es que esta es una mejor candidata para la creación de un modelo computacional.

La determinación de la señal 100 es más complicada, incluso para la muestra Ti-estearato que presenta una mejor resolución de sus señales. Esta muestra presenta una serie de señales desde 8° hasta los $30^\circ 2\theta$. El registro completo se presenta en la Tabla 24. Es un rango amplio ya que se busca la presencia de la señal de rango 1 ó 2. Es sensato pensar que la señal con menor distancia interplanar ($25,3530^\circ 2\theta$) en realidad se corresponda con la señal de orden 2, cuya difracción fundamental no es claramente observable en el PDRX. No obstante no se tomó una posición al respecto.

Señal ($^\circ$)	Distancia interplanar (Å)
8,6670	10,194
10,4551	8,4545
11,7427	7,5302
14,5789	6,0710
14,9473	5,9222
17,1205	5,1750
19,1096	4,6406
25,3530	3,5101

Tabla 24: Ubicaciones posibles de la señal 101 en el compósito Ti-estearato.

Hay dos problemas mayores con esta señal: el primero es que es naturalmente menos intensa que la 111/-111, lo que ya por sí solo dificulta la identificación. Esto se puede observar claramente en la publicación de Itoh [57], donde se enseña un PDRX de muy buena calidad en el cual la señal 110 es 4,5 veces más intensa que la 001. En segundo lugar el PDRX del compósito medido tiene mucho ruido. Si se busca una señal con 4,5 veces menos intensa que la señal 110 se llega a la línea base ruidosa. Es debido

a estas dificultades que no se puede asignar con mucha seguridad la ubicación de la señal 101.

4.7.4 Hexágonos formados en una red monoclinica

La red monoclinica que puede describir a los compósitos tiene en su base un área rectangular. Ahora se indicarán los planos presentes en las redes y su correspondencia con la longitud de la base rectangular de las celdas. En la Figura 42 se enseña la formación del hexágono. También se señalan, con amarillo, los tres planos correspondientes a las tres señales anteriormente mencionadas. El origen se ha coloreado celeste. De éste los ejes se indican con rojo el a , y verde el b . El hexágono se ha destacado en rosa.

Ya que el ángulo entre los ejes a y b es de 90° (una característica de la red monoclinica) la distancia de los planos 111 y -111 es la misma. Esto se puede comprobar al utilizar la ecuación que permite el cálculo de la distancia interplanar. Esta ecuación para celdas monoclinicas es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (5)$$

Ecuación 5: ecuación para el cálculo de la distancia cristalina asociada a un plano cristalino de una red monoclinica.

Ahora, si se reemplazan los índices para calcular la distancia de los planos 111 y -111 se puede observar con facilidad que ambos dan el mismo resultado ya que los índices se elevan al cuadrado.

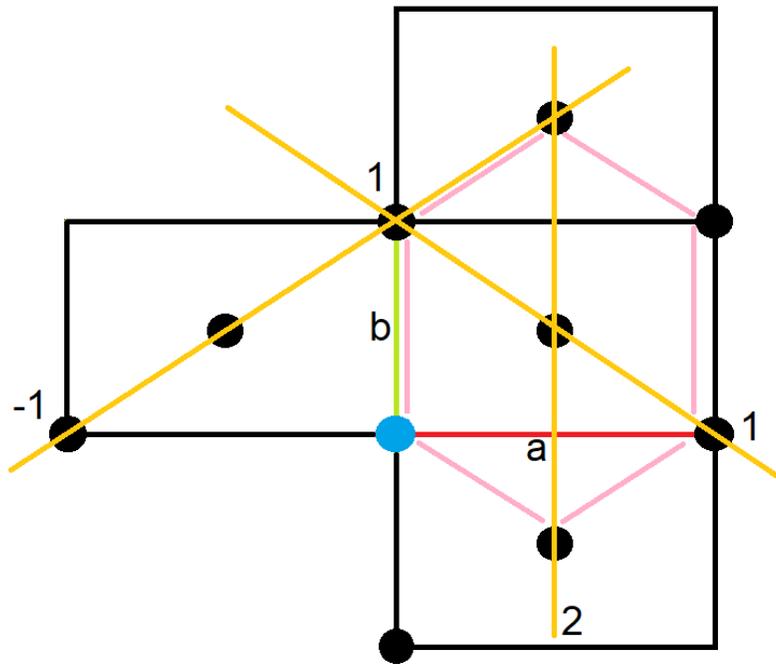


Figura 42: formación de hexágono en red monoclinica.

En un hexágono regular los tres planos, 111 , -111 y 101 , tienen la misma distancia asociada. Sin embargo la señal 101 (ó 202) se ve afectada diferentemente por el ángulo de inclinación lo que hace que la distancia de este plano sea diferente a las otras dos aun cuando el hexágono basal sea perfectamente regular.

Lo anterior entrega otra información: para realizar análisis sobre la regularidad de los hexágonos en los compósitos medidos se requiere de un ángulo beta el cual no está en el plano de los ejes a-b, si no que es el comprendido entre a-c. Es esperable que este ángulo sea cercano al ángulo de inclinación. Temporalmente se fijará β como el ángulo de inclinación calculado previamente, igual a: $28,0^\circ$. Es esperable que al crear el modelo este ángulo aumente debido a un desplazamiento de una lámina respecto de otra, pero se espera que su variación sea pequeña.

4.7.5 Obtención de β inicial para cada estructura

Para obtener el ángulo de inclinación de la red cristalina se podría calcular una estimación realizando una aproximación matemática, no obstante se decide construir cada modelo, ya que el resultado es más preciso. El ángulo de inclinación de la celda unitaria a construir está determinado por la distancia del plano cristalino 100, la inclinación de las cadenas, grosor de la lámina y el largo del eje a . La distancia interlaminar y la inclinación de las cadenas es la misma en cada modelo, por lo que éstos se diferencian en el grosor de la lámina y, principalmente, en la longitud del eje a .

Se necesita de una proyección bidimensional de la celda. Ya que en la construcción del modelo se imitará la cristalización de la fase orgánica en su cristal natural se requiere de una proyección de la cara AC. Esto es porque es en esta dirección en la que se inclinan las cadenas orgánicas en su compactación hexagonal en la dirección del eje a (ver Figura 43).

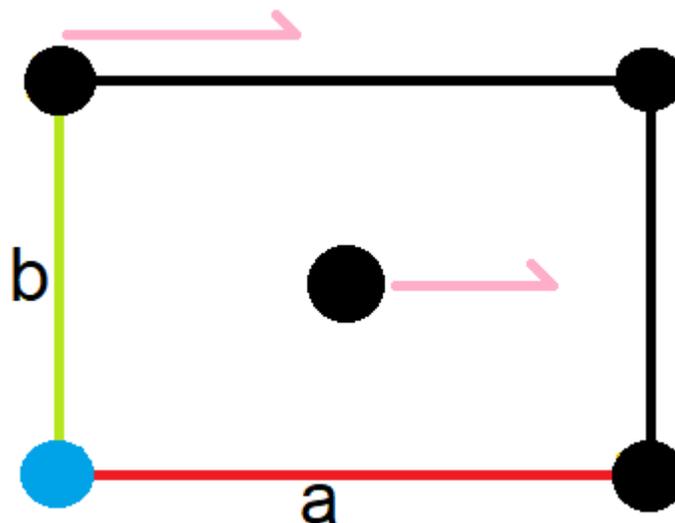


Figura 43: dirección de la inclinación de las cadenas orgánicas. Las flechas rosas indican la dirección.

El ángulo beta calculado para cada una de las celdas se informa en la Tabla 25. También se incluye el suplemento de este ángulo ya que tiene una cercanía con el ángulo de inclinación de la cadena orgánica. Lo de mayor importancia aquí es la ubicación de la señal más intensa. Se puede apreciar que tres estructuras dan bastante cerca de la señal observada en el compuesto.

Estructura	β (°)	Suplemento (°)	Señal 111 (2 θ)	Δ frente a compuesto (2 θ)
Rutilo 110	142,05	37,95	20,261	-0,5989
Anatasa 001	140,54	39,46	14,265	5,3971
TiO ₂ (B) 001	143,13	36,87	19,069	0,5931
TiO ₂ (B) 120	143,36	36,64	20,593	-0,9309

Tabla 25: ángulo beta de cada celda y la ubicación de la señal 111 de éstas.

De acuerdo con este resultado no tan sólo es posible descartar el modelo con anatasa debido a la lejanía de la señal 111, si no que esta estructuración enseña un pico aún más intenso que la señal 111 perteneciente a la señal 020, el cual no es observable en el compuesto medido.

Con estos datos es posible calcular la modificación de las estructuras. Para esto es necesario la fijación de algunas variables. En este caso será la longitud del eje c y el ángulo ya que éstas repercuten directamente en la señal 100 la cual ya se consiguió correctamente.

4.7.6 Hexágonos en la lámina inorgánica de dióxido de Titanio

A continuación, se comunica la inspección de las estructuras que dice relación con la potencial formación de una compactación hexagonal en el plano inorgánico. Esto es esencial para formar una compactación densa, natural de los cristales de ácidos grasos.

Para esto se informa sobre la formación hexagonal presente en los cristales tipo B y C del ácido esteárico. En la Tabla 26 se informan los largos de los ejes y el ángulo de inclinación de ambas celdas. Si bien el cristal tipo C es ortogonal se puede formar una red laminar semejante a la monoclinica la cual se realiza por el bien de la comparación. Adicionalmente se informa sobre la regularidad de los hexágonos formados en cada celda informando sobre los largos de los lados y ángulos internos. Esto último se puede observar en la Tabla 27 y Figura 44. Cada uno de los hexágonos exhibe tres pares de lados, pero se diferencian en la cantidad de ángulos internos diferentes. El tipo B tiene dos pares de ángulos menores y dos ángulos mayores diferentes, mientras que el tipo C tiene tres pares de ángulos internos.

Cristal	Eje A (Å)	Eje B (Å)	β (°)
Tipo B	5,591	7,404	117,22
Tipo C	9,406	4,949	128,66

Tabla 26: largo de ejes y ángulo beta de las formas cristalinas B y C del ácido esteárico.

Cristal	Lados (Å)	Ángulo (°)
Tipo B	4,879	50,62
	5,591	55,04
	4,406	69,92
		78,76
Tipo C	4,949	54,93
	4,966	54,50
	5,777	71,27

Tabla 27: largo de los lados y ángulos internos de los hexágonos en las estructuras B y C del ácido esteárico.

El hexágono presente en la estructura B es claramente más regular que el tipo C, pero no hay una forma de medir el grado de regularidad objetivamente. Sin embargo, el

empaquetamiento de las cadenas orgánicas es evidentemente hexagonal, y no cuadrado. Es en este sentido que se buscará qué estructuras laminares pueden soportar tal organización ya que las cadenas orgánicas no tan sólo actuarían como un agente estructurador vertical, sino que también horizontalmente en el plano.

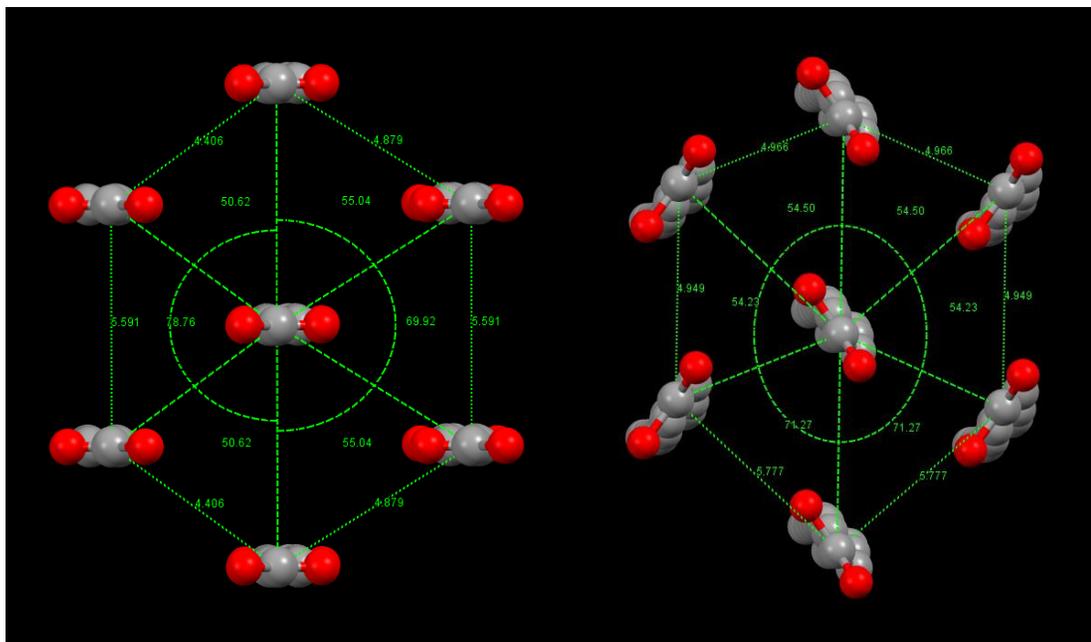


Figura 44: estructuración hexagonal del cristal tipo B (izquierda), y tipo C (derecha) del ácido esteárico.

A continuación, se inspeccionarán las 5 redes previamente seleccionadas. En la Tabla 28 se compila la información correspondiente. Adicionalmente se incluyen ilustraciones de cada una de las formaciones hexagonales de las estructuras en las Figura 45, Figura 46, y Figura 47. La información entregada permite realizar un nuevo filtro entre las estructuras en base a los ángulos presentes. Las dimensiones de los lados de los hexágonos se dan por el bien de la completitud de examen de las estructuras.

Estructura	Lados (Å)	Ángulo (°)
Anatasa Expandida	6,208	45
	8,780	90
Rutilo 110	5,946	65,49
	7,166	49,02
Anatasa 001	8,462	63,43
	7,549	53,13
TiO ₂ (B) 001	6,362	47,35
	7,470	59,72
	8,269	72,93
TiO ₂ (B) 120	6,362	52,35
	6,513	54,15
	7,704	73,49

Tabla 28: dimensiones de los lados y ángulos internos de los hexágonos en las estructuras candidatas.

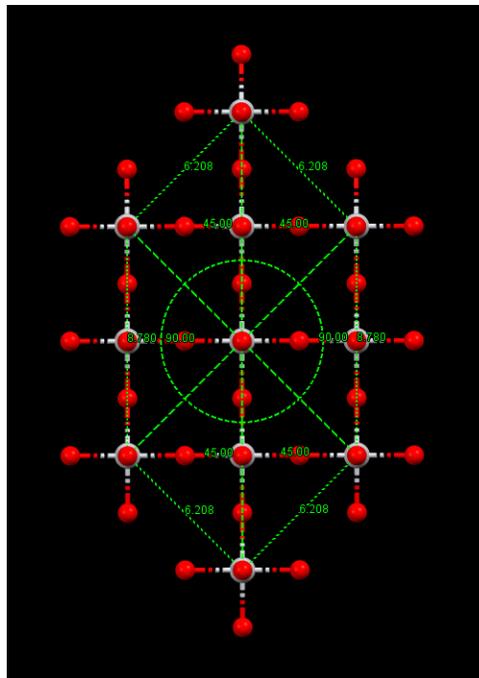


Figura 45: formación hexagonal en la anatasa expandida.

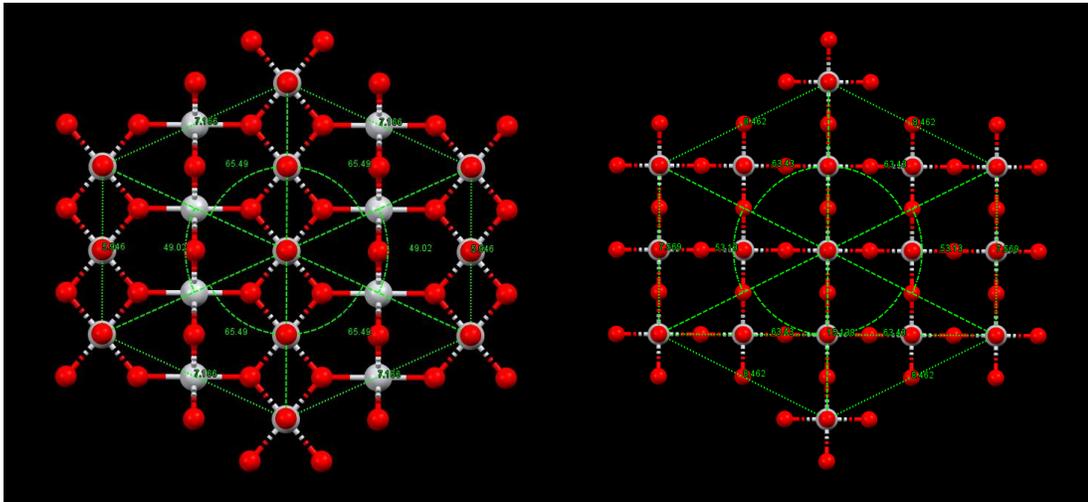


Figura 46: formación hexagonal en el rutilo 110 (izquierda) y anatasa 001 (derecha).

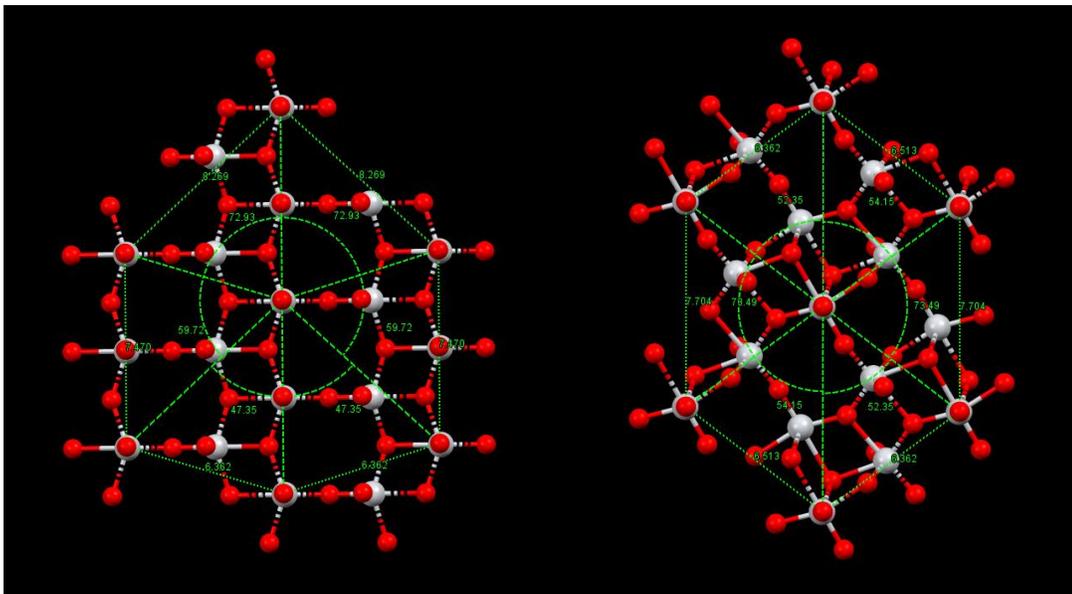


Figura 47: formación hexagonal en el $\text{TiO}_2(\text{B})$ 001 (izquierda) y 120 (derecha).

De entre las estructuras estudiadas mediante el análisis del hexágono formado en ella se puede eliminar la anatasa expandida, ya que ésta genera una compactación cuadrada. Esta estructuración está configurada con ángulos internos que van más allá del rango delimitado por las estructuras cristalinas. Unos ángulos de 45° y 90° generan

una distorsión muy significativa en la compactación de las cadenas respecto a los 60° que debería haber en una organización hexagonal.

La estructura de $\text{TiO}_2(\text{B})$ 001 es llamativa debido a que la cadena central del hexágono no se haya del todo centrada, lo cual la acerca estructuralmente al cristal tipo C, porque presenta un orden similar.

4.7.7 Sobre la señal 111 y la modificación necesaria para su obtención correcta

Con la información del largo de los ejes cristalinos, más el ángulo β de cada estructura (ver Tabla 25) es posible realizar el cálculo de la modificación de la red para que la señal 111 calce correctamente con el valor del PDRX medido. En la misma tabla se halla la distancia del plano 111 de cada estructura sin modificar, junto con la diferencia frente a la señal del compuesto medido.

Según este cálculo hay una estructura que presenta la señal 110/-110 muy cercanas al observado en el compuesto medido: ésta es $\text{TiO}_2(\text{B})$ 001. La modificación que requiere es mínima para la obtención correcta de la señal. No obstante, tanto la estructura de rutilo y la de $\text{TiO}_2(\text{B})$ no están muy alejadas del valor real. La estructura de anatasa se queda a $5,3971^\circ 2\theta$ del valor medido y requiere de una modificación mayor de los ejes para hacer calzar esta señal.

Se puede calcular la longitud de los ejes necesaria según el ángulo beta definido, mediante el uso de la ecuación 5. En esencia se trata de un problema de doble variable, que requiere de un gráfico tridimensional para visualizar las soluciones. El rango de variables que se consideró para el cálculo fue de +15% respecto del lado a mayor y un -15% respecto del lado a menor. Análogo para el eje b. En la Figura 48 se muestra el conjunto de resultados obtenidos para la estructura de rutilo. La banda roja se

corresponde con el par de ejes que determinan una distancia correcta para el plano 111 observado. Se hizo el mismo cálculo para las estructuras de $\text{TiO}_2(\text{B})$

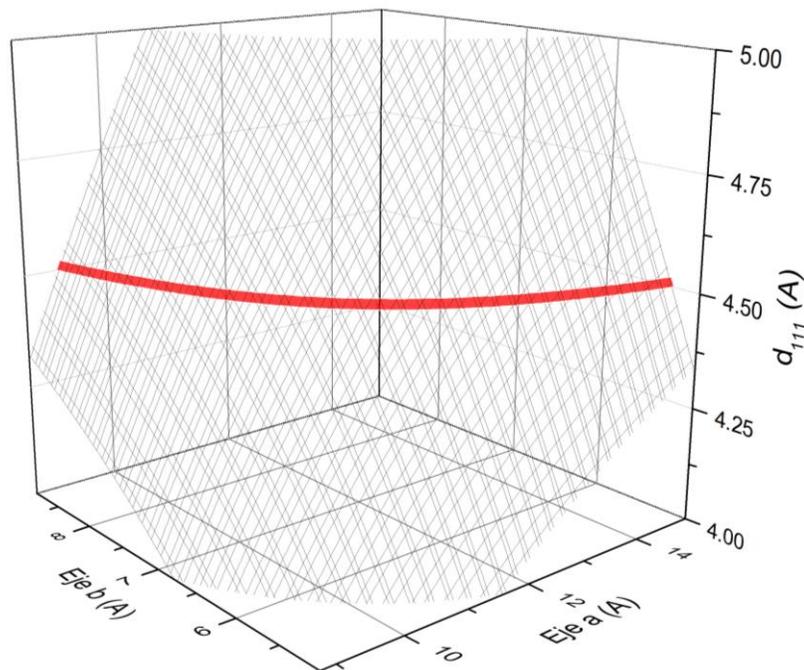


Figura 48: cálculo de pares de longitud de ejes a y b para obtener correctamente la distancia d_{111} para la estructura de rutilo.

Lo que se hace necesario ahora es la determinación de los pares de ejes a - b que involucran la menor modificación de los ejes originales de cada estructura. Es importante recordar que de las estructuras consideradas presentes en la Tabla 25 la única con limitaciones para sus ejes es $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120, la cual debe expandirse como mínimo un 0,5% (ver Tabla 22). En el caso del $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120 el área mínima es de $83,33\text{\AA}^2$.

El análisis cuidadoso de los valores contenidos dentro de la banda roja de cada análisis para las tres estructuras estudiadas permite la obtención de la menor expansión/contracción proporcional posible para cada una de ellas. Los resultados se

hayan en la Tabla 29. Una expansión no proporcional de los ejes no es posible, ya que para esto se necesita una segunda condición que satisfacer, la cual se carece. Por ejemplo: el pico de la señal 100/200.

Estructura	Modificación de ejes (%)
Rutilo 110	+3,329
TiO ₂ (B) 001	-3,380
TiO ₂ (B) 120	+5,293

Tabla 29: expansión y contracción de las diferentes estructuras para la correcta obtención de la señal 110.

Anteriormente se comentó sobre el volumen para la fase orgánica que determinan cada una de estas estructuras. Tres de ellas le entregaban a la fase orgánica más del volumen necesario (1848,3Å³), y la asociada a TiO₂(B) era levemente menor. Ahora luego de las modificaciones todas estructuras inorgánicas configuran un volumen para la fase orgánica suficiente para contener a las 4 cadenas de estearato.

Estructura	Eje a modificado (Å)	Eje b modificado (Å)	Área modificada (Å ²)	Volumen de fase orgánica modificado (Å ³)
Rutilo 110	13,475	6,144	82,79	2043
TiO ₂ (B) 001	11,752	7,216	84,80	2018
TiO ₂ (B) 120	10,863	8,111	88,11	2028

Tabla 30: se compilan los ejes modificados, área y volumen nuevos para cada estructura.

Los volúmenes de la fase orgánica que determinan las diferentes estructuras candidatas son bastante parecidos entre sí. La fase orgánica que genera la estructura de rutilo es 10,5% mayor que la mínima, la de TiO₂(B) 001 es 9,18%, y la de TiO₂(B) 120

es 9,72%. Son tan parecidos que no permiten la realización de una conclusión mediante su uso.

4.7.8 Elección de matriz inorgánica para el compósito con Ti

Es necesario tomar una decisión respecto a la matriz inorgánica participante en el compósito con dióxido de titanio. Llegado a este punto se tienen tres candidatas. Éstas son: el rutilo 110, $\text{TiO}_2(\text{B})$ 001, y $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120. En vista de que el análisis por rayos X no brinda información sobre la configuración de la matriz inorgánica, y el estudio espectroscópico vibracional no resulta útil para discriminar entre las distintas formas alotrópicas del dióxido de titanio se debe, en consecuencia, realizar una decisión considerando sólo el estudio comparativo-bibliográfico.

La estructura elegida para la creación del modelo es $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120. Las razones son: porque esta candidata requiere de una expansión de sus ejes para hacer calzar la señal 111, lo cual es más probable que una contracción. Esto es porque la estructura laminar no es estable y los octaedros tendrían exceso de carga. Con un exceso de carga la contracción de la red no parece sensata. En segundo lugar, la comparación de $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120 frente a la estructura de rutilo, $\text{TiO}_2(\text{B})$ resulta ser una mejor candidata debido a que el hexágono formado por las cadenas orgánicas se asemeja mucho mejor al presente en la estructura tipo B del ácido esteárico. Los tres ángulos internos característicos del hexágono difieren en un 3,4%, 1,6% y 5,1% en el caso de $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120. Por otro lado el rutilo tiene diferencias porcentuales mayores: 3,3%, 6,8% y 12,3%. En consecuencia, si la fase orgánica actúa como agente estructurador de la fase inorgánica ésta prefería la formación de $\text{TiO}_2(\text{B})$ 120 frente a rutilo 110.

4.7.9 Modelos propuestos para el compósito con Ti

Se crearon cuatro modelos para el compósito con Ti con el objetivo de comparar las señales entre ellos. Ambos modelos tratan de hacer calzar las señales 001 y la que aparece en $19,66^\circ 2\theta$. La diferencia entre ellos está en que un primer par presenta interdigitación superficial de las cadenas orgánicas, mientras que el segundo hace que las cadenas de láminas diferentes interactúen de frente por los metilos terminales (como la cristalización natural de los cristales orgánicos). La diferencia interna de cada par está en la subcelda orgánica, uno siendo paralela y el otro ortogonal. Los modelos, junto a sus características y etiquetas, son los siguientes:

1. Modelo 1: presenta interdigitación superficial y una subcelda paralela.
2. Modelo 2: presenta interdigitación superficial y una subcelda ortogonal
3. Modelo 3: no presenta interdigitación superficial y una subcelda paralela.
4. Modelo 4: no presenta interdigitación superficial y una subcelda ortogonal.

La construcción comienza por la creación de un bloque inorgánico formado por $\text{TiO}_2(\text{B})$. Particularmente se necesita una extensión del plano 120 de esta red por lo que se requiere extender el cristal original en las tres dimensiones para poder generar la matriz inorgánica del cristal. Esto se desarrolla en *Mercury* y guarda como archivo PDB, el cual posteriormente se abre en *Gaussview* para su posterior modificación. Las modificaciones que debe sufrir el modelo son:

1. La eliminación de los octaedros superiores e inferiores de la lámina requerida.
2. La expansión de los ejes *a* y *b* en función de la señal $19,66^\circ 2\theta$.

Respecto a esto último, sobre la modificación de los ejes, se requiere realizar una expansión cercana a los 5,2% en cada eje para sí hacer calzar bien la señal en $19,66^\circ$

20. Específicamente se expande el eje a un 5,138%, y el eje y un 5,292%. En consecuencia, el eje a pasa desde los 10,316Å a los 10,863Å, y el b desde los 7,704Å a los 8,111Å. Esta modificación se calculó suponiendo una red monoclinica. En el caso de los modelos propuestos sólo 1 y 2 son monoclinicos, no obstante esta expansión es válida para los modelos 3 y 4 ya que la desviación hacia lo triclinico es leve.

Como se calculó anteriormente, las cadenas orgánicas caen con una inclinación de 28,0°, siguiendo la dirección del eje a. Por último, la torsión del plano de la cadena respecto al eje b es de 45°.

Los cuatro modelos propuestos se clasifican en el grupo espacial P-1, como ya ocurriera con el modelo propuesto para el compuesto con Zn. Sus Z es igual a 4. Los ejes, a y b, paralelos a la extensión de la lámina son iguales para todos los modelos, siendo diferente sólo el restante eje c. Todos los parámetros de estructura se compilan en la Tabla 31.

Modelo	Eje a (Å)	Eje b (Å)	Eje c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
1	10,863	8,111	55,907	90	29,977	90
2	10,863	8,111	55,907	90	29,977	90
3	10,863	8,111	54.030	91,803	31,196	90
4	10,863	8,111	54.030	91,803	31,196	90

Tabla 31: compilación de los parámetros de estructura de los modelos para el compuesto con Ti.

A continuación, se enseña en la Figura 49 y Figura 50 una mirada a través de eje a de los cuatro modelos propuestos. En ellas se puede ver las diferentes configuraciones de las cadenas orgánicas y diferencias en el sistema cristalino.

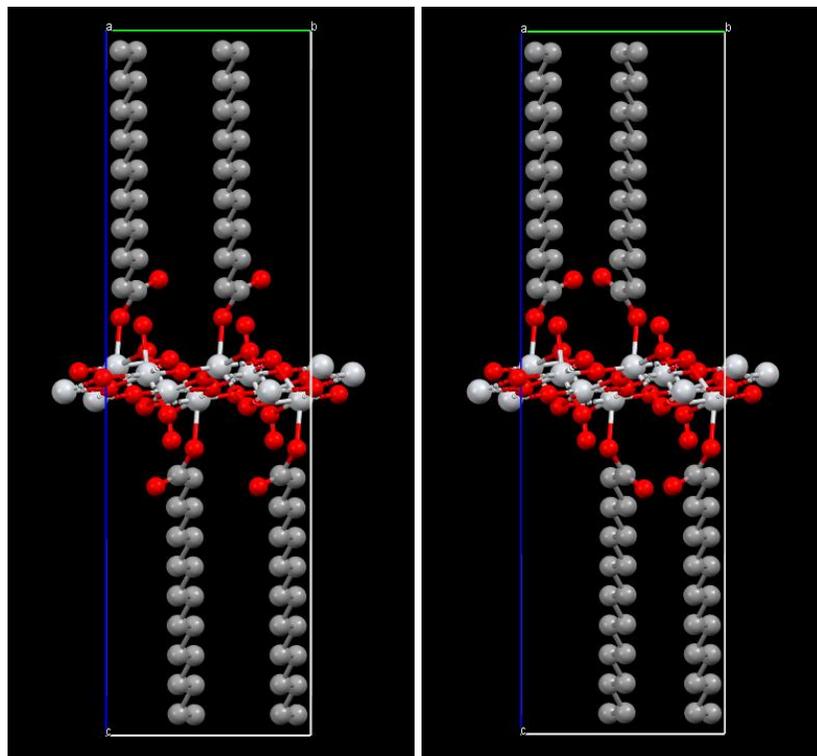


Figura 49: modelos 1 y 2 propuestos para el compósito con Ti.

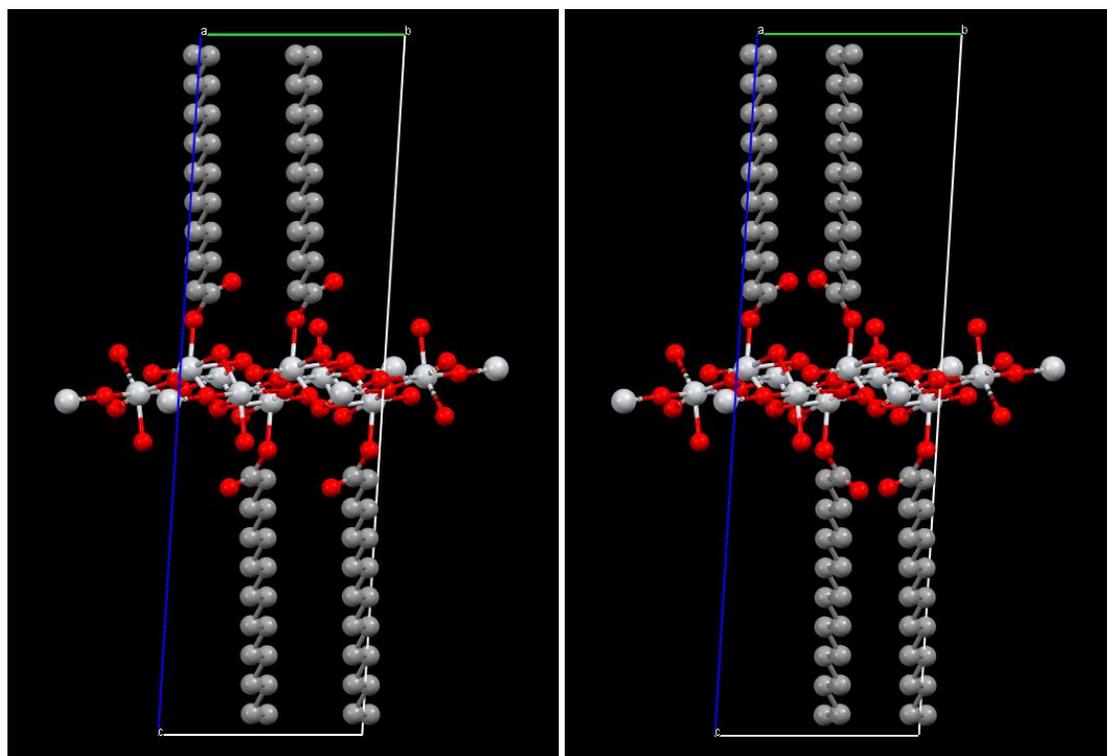


Figura 50: modelos 3 y 4 propuestos para el compósito con Ti.

4.7.10 Comparación del PDRX del compuesto con Ti frente a los modelos.

Ahora se realiza una comparativa entre el patrón de difracción de la muestra y los modelos creados. Primeramente se enseña una imagen donde se muestra el ajuste de la señal 001 (ver Figura 51), posteriormente se halla un gráfico comparativo en la zona ampliada alrededor de la señal $19,66^\circ 2\theta$ (ver Figura 52), la cual se trata de la señal 110 según los modelos. Esta última figura se presenta con la señal 110 normalizada para todos los XRDP.

El PDRX virtual de los modelos creados se ajustan bastante bien a las señales 001, como se muestra en la Figura 51. No es apreciable una diferencia entre los cuatro modelos propuestos. Todos se superponen entre sí de una manera muy cercana.

Por otro lado, el gráfico comparativo cercano a la señal 110 enseña las diferencias presentes entre los modelos. Como se ve en la Figura 52 todos los modelos dan explicación para la señal en $19,66^\circ 2\theta$, pero se diferencian en que ellos muestran otras señales cristalinas con diferentes intensidades entre ellas, y que el compuesto medido no posee.

Entre las señales intensas de los modelos no presentes en el compuesto se pueden destacar las siguientes:

1. El modelo 1 tiene un plano cristalino intenso en $22,129^\circ 2\theta$, perteneciente a la señal 021. Una segunda señal evidentemente intensa y cercana a la 110 se halla en $17,500^\circ 2\theta$, producto del plano 111. La señal 021 tiene más de 2:3 de la intensidad de la 110, mientras que la señal 111 tiene poco menos de la mitad.
2. El modelo 2 tiene una señal cristalina intensa en $22,129^\circ 2\theta$, la cual se debe a los planos 11-1 y 021. La segunda señal intensa está en $17,500^\circ 2\theta$, la cual se

corresponde con la señal 111. Ambas señales son tan intensas como la 110 ajustada.

3. El modelo 3 tiene dos señales intensas a ángulos mayores que la señal 110. La primera está en $21,061^\circ 2\theta$, debido al plano 11-1. La segunda, más intensa que la anterior, está en $21,976^\circ 2\theta$, la cual se relaciona con la señal 02-1. La señal 11-1 es un 3:10 de la señal 110, mientras que la señal 02-1 tiene una intensidad poco más de la mitad que la señal 110.
4. El modelo 4, a diferencia de las anteriores presenta cuatro señales cercanas a la ajustada señal 110. La primera de estas está en $17,512^\circ 2\theta$, debido al plano 1-11. La segunda aparece en $18,734^\circ 2\theta$ y que proviene del plano 110. La señal ajustada en $19,66^\circ 2\theta$ se corresponde con el plano 1-10. En $21,061^\circ 2\theta$ se observa el plano cristalino 11-1. Por último la señal en $21,938^\circ 2\theta$ tiene su fuente en el plano 020. Estas cuatro señales tendrían una intensidad cercana a la mitad de la señal más intensa 1-10.

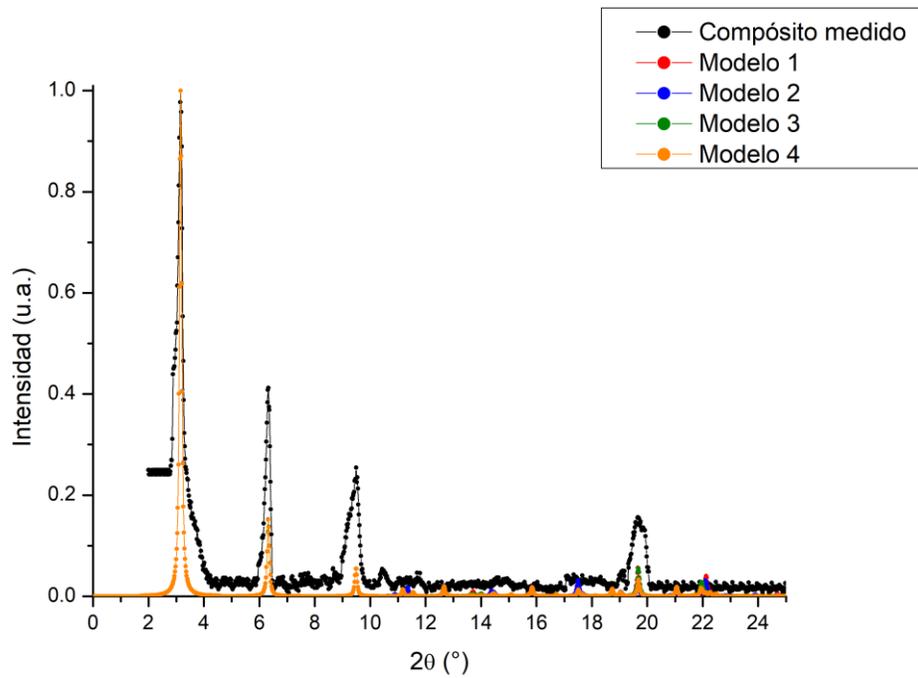


Figura 51: comparación de PDRX entre el compósito con Ti medido y los modelos creados.

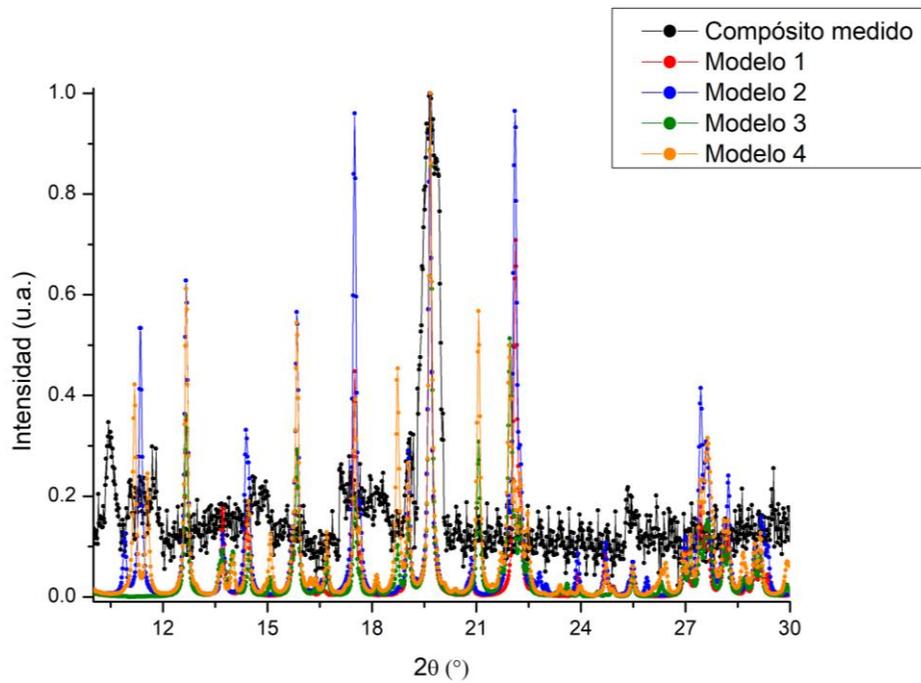


Figura 52: comparación de PDRX del compósito con Ti medido frente a los modelos. Se enseña una zona ampliada desde 10° a 30° 2θ. Se ajustó la intensidad de la señal 110 de cada PDRX.

Basándose sólo en las señales intensas del compósito (sólo dos: las 00l y 110) no es posible indicar con una seguridad absoluta una preferencia por uno de los cuatro modelos creados. Una característica sí es clara: el compósito presenta una cristalinidad vertical dada su apilamiento laminar. Contrariamente, de manera horizontal existe un gran grado de imperfecciones en la red lo que hace que las señales que se extienden a través del plano de extensión de la lámina no aparezcan en el PDRX. En este sentido se puede indicar que la red no presenta una interacción característica entre los metilos terminales de la fase orgánica, ni tampoco en adyacentemente entre las cadenas de una misma lámina. Si se tuvieran más señales presentes en el PDRX del compósito medido se podría realizar una decisión. Las señales extras deberían ser de la fase orgánica ya que la fase inorgánica, por su baja participación porcentual en la red, no presentaría tantas señales. En consecuencia, el PDRX del compósito medido habla sobre un alto grado de desorden de la fase orgánica.

5 Conclusiones

Los objetivos establecidos inicialmente fueron parcialmente logrados. Lo que marca la diferencia entre haber alcanzado o no los objetivos fue la identidad del compósito del cual se hable. El estudio superficial y conformacional del compósito con Zinc se consideran logrados. Asimismo, la descripción superficial del compósito con Titanio se logró, no obstante, el análisis conformacional de este compósito resultó ser problemático, por lo que los resultados asociados a este tópico son una proposición más débil que los del compósito con Zinc.

La caracterización textural establecida como uno de los objetivos comprometió la obtención del área superficial BET, una distribución de poros BJH y la medición del índice fractal. Tanto la medición como clasificación de las isothermas se realizó sin dificultad. El uso de método Neimark-Kiselev tuvo un ajuste muy bueno. La etapa del cálculo de la distribución de poros requiere de un comentario, ya que en estricto rigor no se debería hacer uso de la ecuación de Kelvin para la obtención de una distribución para las isothermas obtenidas. Esto se debe a la inexistencia de una presión de saturación.

Debido a sus estructuras laminares y una fase orgánica idéntica en ambas estructuras se podría suponer que las respuestas por fisisorción deberían ser similares, y si bien hay similitudes, también se hallaron diferencias. Las isothermas se clasificaron de manera parecida, mientras que el compósito con Zn es tipo IIb, el compósito con Ti es IIa. Ninguna de ellas es capaz de presentar una condensación en sus poros suficiente como para producir una saturación, debido a que su porosidad se debe a rendijas grandes entre cristalitos. Ambos compósitos resultan ser bastante rugosos superficialmente, siendo el más rugoso de ambos el compósito con Zn. Esto resulta ser

muy beneficioso desde el punto de vista catalítico. Un exceso de estearato en el compósito con Ti podría estar reduciendo su rugosidad.

Por otro lado, respecto a la creación de los modelos: los trabajos de análisis de las estructuras conformacionales de los compósitos contrastan bastante entre sí. Primeramente, está la estructura con zinc, la cual presenta muchas más señales cristalinas que el compósito con titanio. Esto ayudó a: primero, identificar la fase inorgánica, algo que no se pudo hacer con un 100% de seguridad en el caso del titanio; y segundo, establecer la interacción de las cadenas orgánicas en la mitad de la fase orgánica, algo que, nuevamente, no se puede establecer con claridad en el caso del compósito con Ti.

La diferencia en la cantidad de información que se pudo sacar de los PDRX se puede deber a dos razones. La facilidad en la determinación de la fase inorgánica en el caso de la hidrocincita se da debido a la mayor participación porcentual del Zn en la matriz de este compósito y a su mayor densidad electrónica. Esto repercute en la existencia de mayores planos cristalográficos asociados con esta fase. Por otro lado, la diferencia en la fase orgánica puede estar asociada a dos causas: la primera está en el exceso de estearato en el caso del compósito con Ti. El análisis TG indica que porcentualmente el estearato no asociado a titanios es mayor que el que sí lo está, lo cual puede estar otorgando una pérdida de cristalinidad, debido a que se considera que está bien incluido en el compósito. Es decir, no está como una mezcla, ya que su calcinación posteriormente respecto de la calcinación del ácido. La segunda es la formación de una monolamina inorgánica, la cual es considerablemente más inestable que la bilamina de hidrocincita del otro compósito. La inestabilidad de la monolamina puede dar lugar errores en la red como dislocaciones o ausencias. La formación de una

monolamina de dióxido de titanio puede estar enlazada igualmente con la cinética rápida de la reacción.

Independientemente de la dificultad que se tuvo en el análisis del compuesto con titanio el estudio de las diferentes fases inorgánicas permite sugerir que la matriz de este compuesto está compuesta por una formación de dióxido de titanio presente en su cristalización tipo $\text{TiO}_2(\text{B})$. Particularmente la extensión del plano cristalino 120 de esta forma alotrópica del dióxido de Titanio permite la generación de un orden hexagonal de las cadenas bastante semejante el presente en la cristalización tipo B del ácido orgánico si la razón entre el Ti al ácido orgánico es 2:1 aproximadamente. Y no tan solo es una buena candidata por este aspecto, sino que requiere de una expansión de 2,87% de los ejes de este plano para que la señal 111 del compuesto calce correctamente. Los dos modelos creados pertenecen al grupo espacial P-1.

La situación con el compuesto con Zinc, como ya se indicó, fue diferente. La identificación de la fase fue rápida, no obstante, hubo que determinar su grosor. Para la determinación de este grosor se realizó el análisis volumétrico resultante para la fase orgánica según la cantidad de capas de hidrocincita. Una capa determina una fase orgánica poco densa, tres capas repercute en una densidad superior al cristal natural, dos capas causan que la fase orgánica tenga una densidad similar a su cristal, con una razón de 1:1 aproximadamente entre los Zn superficiales y las cadenas orgánicas. Adicionalmente el PDRX del compuesto con Zn permitió sugerir que las cadenas orgánicas se interdigitan, algo que no se pudo hacer con el compuesto con titanio. Al igual que los demás modelos con Ti, éste se corresponde con el grupo espacial P-1.

Inicialmente se consideró, preliminarmente, la posibilidad la refinación de los modelos con la utilización del software Maud, sin embargo, este propósito

complementario no fue posible de cumplir. Se intentó aplicar el método de refinación a tanto los parámetros de red como a las coordenadas atómicas, pero este procedimiento no fue fructífero. La razón principal se debe a que el método requiere de muy buenos PDRX de partida, los cuales no se disponen. Por un lado, el PDRX de la muestra con Zn, si bien tiene varios picos, contiene considerables aglomeraciones de señales. Por otro lado, el compuesto con Ti carece de señales, lo que también dificulta el trabajo de ajuste. Es por esto que las modificaciones a las celdas se realizaron manualmente. Se considera que el ajuste realizado entre el modelo creado y los difractogramas es bastante cercano.

6 Referencias

- [1] T. Sasaki y M. Watabe, «Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degree of hydration of a layered titanate,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, nº 9, pp. 4682-4689, 1998.
- [2] D. L. Bish y J. E. Post, «The 00l series and strain broadening,» de *Modern Powder Diffraction*, Washington D.C., The Mineralogical Society Of America, 1989, pp. 159-163.
- [3] V. Petkov, V. Parvanov, P. Trikalitis, C. Malliakas, T. Vogt y M. G. Kanatzidis, «Three-dimensional structure of nanocomposites from atomic pair distribution function analysis: study of polyaniline and (polyaniline)_{0.5} V₂O₅-1.0H₂O,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, nº 24, pp. 8805-8812, 2005.
- [4] X. Wang y H. Wang, «Structural analysis of interstratified illite-smectite by the Rietveld method,» *Crystals*, vol. 11, nº 3, p. 244, 2021.
- [5] M. Meyn, K. Beneke y G. Lagaly, «Anion-exchange reactions of layered double hydroxides,» *Inorganic chemistry*, vol. 29, nº 26, pp. 5201-5207, 1990.
- [6] R. Allmann, «The crystal structure of piroaurite,» *Acta crystallographica section B: structural crystallography and crystal chemistry*, vol. 24, nº 7, pp. 972-977, 1968.
- [7] H. A. Lowenstam y S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
- [8] A. Sellinger, P. Weiss, A. Nguyen, L. Yunfeng, R. Assink, W. Gong y J. Brinker, «Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre,» *Nature*, vol. 394, pp. 256-260, 1998.
- [9] Kistler y S. S. Kistler, «Coherent Expanded Aerogels And Jellies,» *Nature*, vol. 127, p. 141, 1931.
- [10] S. S. Kistler, «Coherent Expanded Aerogels,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, pp. 52-64, 1932.
- [11] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda y C. Kato, «The preparation of alkyltrimethylammonium-Kanemite complexes and their conversion to microporous materials,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, pp. 988-992, 1990.
- [12] H. Ichiura, T. Kitaoka y H. Tanaka, «Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheet containing TiO₂ and a metal compound,» *Chemosphere*, vol. 51, pp. 855-860, 2003.
- [13] E. Benavente, C. Maldonado, S. Devis, L. Díaz, H. Lozano, C. Sotomayor-Torres y G. González, «Hybrid organic-inorganic layered TiO₂ based nanocomposite for sunlight photocatalysis,» *RSC Advances*, vol. 6, nº 22, pp. 18538-18541, 2016.

- [14] M. Alegría, J. Aliaga, L. Ballesteros, C. Sotomayor-Torres, G. González y E. Benavente, «Layered nanocomposite 2D-TiO₂ with Cu₂O nanoparticles as an efficient photocatalyst for 4-chlorophenol degradation and hydrogen evolution,» *Topics in Catalysis*, vol. 64, nº 1, pp. 167-180, 2021.
- [15] H. Lozano, S. Devis, J. Aliaga, M. Alegría, H. Guzmán, R. Villaroel, E. Benavente y G. González, «Two-dimensional titanium dioxide-surfactant photoactive supramolecular networks: synthesis, properties, and applications for the conversion of light energy,» *International journal of molecular sciences*, vol. 23, nº 7, p. 4006, 2022.
- [16] L. Díaz, S. Devis, C. Sotomayor, G. González y E. Benavente, «Synthesis and photocatalysis activity of hybrid layered ZnO(myristic acid)/Ag nanoparticles,» *Materials letters*, vol. 181, pp. 8-11, 2016.
- [17] M. Segovia, M. Alegría, J. Aliaga, S. Celedón, L. Ballesteros, C. Sotomayor-Torres, G. González y E. Benavente, «Heterostructured 2D ZnO hybrid nanoparticles sensitized with cubic Cu₂O nanoparticles for sunlight photocatalysis,» *Journal of materials science*, vol. 54, nº 21, pp. 13523-13536, 2019.
- [18] Z. López-Cabaña, D. Navas, E. Benavente, M. A. Santa Ana, V. Lavayen y G. González, «Hybrid laminar organic-inorganic semiconducting nanocomposites,» *Molecular crystals and liquid crystals*, vol. 554, nº 1, pp. 119-134, 2012.
- [19] J. Aliaga, N. Cifuentes, G. González, C. Sotomayor-Torres y E. Benavente, «Enhancement photocatalytic activity of the heterojunction of two-dimensional hybrid semiconductors ZnO/V₂O₅,» *Catalysis*, vol. 8, nº 9, p. 374, 2018.
- [20] E. Benavente, F. Durán, C. Sotomayor-Torres y G. González, «Heterostructured layered hybrid ZnO/MoS₂ nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity,» *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 113, pp. 119-124, 2018.
- [21] V. Sánchez, E. Benavente, M. A. Santa Ana y G. González, «High electronic conductivity molybdenum disulfide-dialkylamine nanocomposites,» *Chemistry of materials*, vol. 11, nº 9, pp. 2296-2298, 1999.
- [22] C. O'Dwyer, D. Navas, V. Lavayen, E. Benavente, M. A. Santa Ana, G. González, S. B. Newcomb y C. Sotomayor Torres, «Nano-urchin: the formation and structure of high-density spherical clusters of vanadium oxide nanotubes,» *Chemistry of materials*, vol. 18, nº 13, pp. 3016-3022, 2006.
- [23] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S. B. Newcomb, M. A. Santa Ana, E. Benavente, G. González y C. Sotomayor Torres, «Vanadate conformation variations in vanadium pentoxide nanostructures,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 154, nº 8, pp. K29-K35, 2007.
- [24] C. O'Dwyer, V. Lavayen, D. A. Tanner, S. B. Newcomb, E. Benavente, G. González y C. Sotomayor Torres, «Reduced surfactant uptake in three dimensional

assemblies of VOx nanotubes improves reversible Li+ intercalation and charge capacity,» *Advance funtional materials*, vol. 19, pp. 1736-1745, 2009 .

- [25] H. Kopka, K. Beneke y G. Lagaly, «Anionic surfactant between double metal hydroxide layers,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 123, nº 2, pp. 427-436, 1988.
- [26] M. Meyn, K. Beneke y G. Lagaly, «Anion-exchange reactions of hydroxy double salts,» *Inorganic chemistry*, vol. 32, nº 7, pp. 1209-1215, 1993.
- [27] N. Nhlapo, T. Motumi, E. Landman, S. M. C. Verryn y W. W. Focke, «Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxides,» *Journal of materials science*, vol. 43, nº 3, pp. 1033-1043, 2008.
- [28] K. S. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984),» *Pure and applied chemistry*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1984.
- [29] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol y P. Llewellyn, «8 - Assessment of Mesoporosity,» de *Adsorption bt Powders and Porous Solids (second edition)*, Oxford, U.K., Academic Press, 2014, pp. 269-302.
- [30] M. H. Razali, N. A. Ismail, U. M. Osman, M. Z. H. Rozaini y M. Yusoff, «Characterization data of titanate compounds synthesized using hydrothermal method at various temperature,» *Data in brief*, vol. 28, p. 104992, 2020.
- [31] N. Yao, S. Cao y K. L. Yeung, «Mesoporous TiO₂-SiO₂ aerogels with hierarchal pore structures,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 117, nº 3, pp. 570-579, 2009.
- [32] P. Sun, W. Zhao, Y. Cao, Y. Guan, Y. Sun y G. Lu, «Porous SnO₂ hierarchial nanosheets: hydrothermal preparation, growth mechanism, and gas sensing properties,» *Crystengcomm*, vol. 13, nº 11, pp. 3718-3724, 2011.
- [33] M. Zarei, F. Mashkani y M. Rezaei, «Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni-MgAl₂O₄ catalyst by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction,» *Advanced Powder Technology*, vol. 27, nº 5, pp. 1963-1970, 2016.
- [34] N. A. Bashah, A. Luin, I. A. Jalaluddin, I. A. Shahhaizad, N. F. Ismail y W. W. Kamis, «Characteristics of chromium based mixed oxide catalyst in biodiesel production,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1349, nº 1, 2019.
- [35] S. Bordère, P. L. Llewellyn, F. Rouquerol y J. Rouquerol, «Multiple features of a porous structure as assessed from the hysteresis of nitrogen adsorption-desorption: case study of UO₃ from UO₂(NO₃)₂·6H₂O,» *Langmuir*, vol. 14, nº 15, pp. 4217-4221, 1998.

- [36] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol y P. Llewellyn, «1 - Introduction,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Oxford, U.K., Academic Press, 2014, pp. 1-24.
- [37] S. J. Gregg y K. S. W. Sing, «The physical adsorption of gases by nonporous solids: the type II isotherm,» de *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London, Academic Press, 1982, pp. 41-110.
- [38] H. A. Lara-García, D. G. Araiza, M. Méndez-Galván, S. Tehuacanero-Cuapa, A. Gómez-Cortés y G. Díaz, «Dry reforming of methane over nickel supported on Nd-ceria: enhancement of the catalytic properties and coke resistance,» *RSC advances*, vol. 10, nº 55, pp. 33059-33070, 2020.
- [39] M. Włodarczyk-Stasiak y J. Jamroz, «Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data,» *Journal of Food Engineering*, vol. 93, nº 4, pp. 379-385, 2009.
- [40] F. Tang, L. Cao y G. Fang, «Preparation and thermal properties of stearic acid/titanium dioxide composites as shape-stabilized phase change materials for building thermal energy storage,» *Energy and buildings*, vol. 80, pp. 352-357, 2014.
- [41] S. Musić, S. Popović, M. Maljković y Đ. Dragčević, «Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 347, nº 1-2, pp. 324-332, 2002.
- [42] R. Sanna, G. De Giudici, A. M. Scorciapino, C. Floris y M. Casu, «Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy,» *American Mineralogist*, vol. 98, nº 7, pp. 1219-1226, 2013.
- [43] M. Stomp, J. Huisman, L. J. Stal y H. C. Matthijs, «Colorful niches of phototrophic microorganisms shaped by vibrations of the water molecule,» *The ISME journal*, vol. 1, nº 4, pp. 271-282, 2007.
- [44] S. Ghose, «The crystal structure of hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$,» *Acta crystallographica*, vol. 17, nº 8, pp. 1051-1057, 1964.
- [45] L. J. F. C. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Springer Science & Business Media, 1975.
- [46] A. Filipoulou, S. Vlachou y S. C. Boyatzis, «Fatty acids and their metal salts: a review of their infrared spectra in light of their presence in cultural heritage,» *Molecules*, vol. 26, nº 19, p. 6005, 2021.
- [47] D. Stoilova, V. Koleva y V. Vassileva, «Infrared study of some synthetic phases of malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$)-Hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) series,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 58, nº 9, pp. 2051-2059, 2002.

- [48] M. C. Hales y R. L. Frost, «Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite,» *Polyhedron*, vol. 26, nº 17, pp. 4955-4962, 2007.
- [49] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. A. Dar y H. S. Shin, «Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles,» *Journal of alloys and Compounds*, vol. 461, nº 1-2, pp. 66-71, 2008.
- [50] M. Goto y E. Asada, «The Crystal Structure of the B-form of Stearic Acid,» *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, vol. 51, nº 9, pp. 2456-2459, 1978.
- [51] V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti y A. F. Martelli, «Crystal structure of the c form of Stearic acid,» *Journal of the chemical society B: physical organic*, pp. 548-553, 1971.
- [52] F. Papa, D. Berger, G. Dobrescu, R. State y N. I. Ionescu, «Correlation of the Sr-dopant content in La_{1-x}Sr_xCoO₃ with catalytic activity for hydrogen peroxide decomposition,» *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 63, nº 5-6, pp. 447-453, 2018.
- [53] G. Dobrescu, F. Papa, M. Raciuete, D. Berger, I. Balint y N. I. Ionescu, «Modified catalyst and their fractal properties,» *Catalyst*, vol. 11, nº 12, p. 1518, 2021.
- [54] J. Contreras-Ruiz, S. Martínez-Gallegos, J. García-Rivas, J. Illescas, J. González-Juárez, G. Macedo Miranda y E. Ordonez Regil, «Influence of the textural parameters of LDH-TiO₂ composites on phenol adsorption and photodegradation capacities,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2019, 2019.
- [55] H. C. Chang y L. C. Wang, «A simple proof of Thue's theorem on circle packing,» *arXiv*, vol. 1009, nº 4322, 2010.
- [56] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig y H. A. J. Oonk, «Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid,» *New Journal of Chemistry*, vol. 31, nº 6, pp. 947-957, 2007.
- [57] T. Itoh, N. Shichi, T. Yuo y K. Takagi, «The self-assembling properties of stearate ions in hydrocalcite clay composites,» *Langmuir*, vol. 19, nº 22, pp. 9120-9126, 2003.
- [58] J. S. Beck. U.S. Patente 5 057 296, 1991.
- [59] A. Khan, J. E. Szulejko, P. Samaddar, K. Kim, W. Eom, S. B. Ambade y T. H. Han, «The effect of diverse metal oxides in graphene composite on the adsorption isotherm of gaseous benzene».
- [60] M. M. Rahman, M. R. Rahman, S. Hamdan, M. F. Hossen, J. C. H. Lai y F. K. Liew, «Effect of silicon dioxide/nanoclay on the properties of jute fiber/polyethylene biocomposites,» *Journal of vinyl and additive technology*, vol. 23, nº E, pp. 107-112, 2017.

- [61] Quantachrome Instruments, *Nova-e Series Models 20e and Highers NovaWin/NovaWin-CFR Gas Sorption System Operating Manual*, Boynton Beach, Florida, 2017.
- [62] V. C. Farmer, *Mineralogical Society Monograph 4: the infrared spectra of minerals*, Mineral society of Great Britain and Ireland, 1974.
- [63] W. Zabinski, «The problem of stacking order in natural hydrozincite,» *The Canadian Mineralogist*, vol. 8, nº 5, pp. 649-652, 1964.
- [64] R. Sanna, G. De Giudici, A. M. Scorciapino, C. Floris y M. Casu, «Investigation of the hidrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy,» *American Mineralogist*, vol. 98, nº 7, pp. 1219-1226, 2013.
- [65] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol y P. Llewellyn, «7 - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Oxford, U.K., Academic Press, 2014, pp. 237-268.

Universidad de Chile
Facultad de Ciencias



Anexo de tesis
Estudio estructural sobre
compósitos a base de hidrocincita y
dióxido de titanio.

Hernán Felipe Guzmán Carrasco
Director de tesis: Guillermo Antonio Alberto González Moraga
Julio, 2023

Índice de contenido

1	Anexo de introducción	1
1.1	Carbonatos de zinc.....	1
1.1.1	Smithsonita.....	1
1.1.2	Hidrocincita.....	2
1.2	Dióxido de titanio	7
1.2.1	Rutilo	7
1.2.2	Anatasa	9
1.2.3	Brookita	10
1.2.4	TiO ₂ (B)	11
1.2.5	Otras estructuras	12
1.3	Ácidos grasos.....	16
1.3.1	Subceldas.....	18
1.3.2	Polimorfos	19
1.3.3	Estabilidad termodinámica de las estructuras cristalinas	25

1.3.4	FTIR	26
1.4	Fisorción	30
1.4.1	Tipos de Isotermas	30
1.4.2	Tipos de histéresis.....	32
1.4.3	BET	33
1.4.4	BJH	33
1.4.5	Dimensión fractal.....	34
1.5	Rayos X y modelos computacionales	35
1.5.1	Ley de Bragg.....	35
1.5.2	Codificación CIF	36
1.5.3	<i>Mercury</i>	37
1.5.4	<i>Maud</i>	37
2	Anexo de resultados	38
2.1	Tabla de fisorción de nitrógeno sobre el compósito con Zn.....	38
2.2	Tablas de fisorción de nitrógeno sobre el compósito con Ti	39
2.2.1	Medición #1	39
2.2.2	Medición #2.....	40
2.2.3	Medición #3.....	40
2.3	Señales infrarrojas del compósito con Zn	41
2.4	Señales infrarrojas del compósito con Ti	42
2.5	Señales intensas en patrón de difracción del compósito con Zn.....	43

2.6	Señales intensas en patrón de difracción del compuesto con Ti.....	43
2.7	Tabla comparativa entre el PDRX medido y el segundo modelo creado.....	44
3	Archivos CIF	47
3.1	Archivo CIF del compuesto con Zn.....	47
3.2	Archivos CIF del compuesto con Ti.....	48
4	Referencias	51

Índice de figuras

Figura 1: estructura de la red de smithsonita. Zn coloreado con aciano, C con gris, y O con rojo.....	2
Figura 2: estructura de la red de hidrocincita. Zn coloreado con aciano, C con gris, O con rojo. No se indican los hidrógenos.	3
Figura 3: distinción de láminas en la red de hidrocincita. Zn coloreado con aciano, C con gris, O con rojo. No se indican los hidrógenos.	3
Figura 4: espectrograma FTIR de la hidrocincita Wahab (2008) [10].	5
Figura 5: estructura del rutilo. Ti coloreado con blanco, O con rojo.....	8
Figura 6: estructura de la anatasa. Ti coloreado con blanco, O con rojo.....	9
Figura 7: estructura de la red de brookita. Ti coloreado con blanco, O con rojo.	11
Figura 8: estructura de la red de TiO ₂ (B). Ti coloreado con blanco, O con rojo.	12
Figura 9: estructura de TiO II (izquierda), y estructura de TiO ₂ (H) (derecha). Ti coloreado con blanco, O con rojo.	13
Figura 10: lámina de titanato frecuentemente hallada en compuesto laminares de TiO ₂	15
Figura 11: dos recreaciones de la estructura laminar de titanatos. Representación con bolas y varas arriba, con poliedros abajo. Ti coloreado con blanco, O con rojo.	15

Figura 12: estructura similar al titanato presente en la anatasa. Representación con bolas y varas arriba, con poliedros abajo.	16
Figura 13: subcelda $O \perp$ (izquierda) y $T \parallel$ (derecha).	19
Figura 14: representa las diferentes estructuras que presentan el ácido palmítico y esteárico. (a) forma A', (b) forma C, (c) forma B, (d) forma E.	24
Figura 15: representa los dos politipos que posee la estructura B: Bm (a), y Bo (b). ...	24
Figura 16: FTIR de ácido esteárico medido.	28
Figura 17: espectrograma FTIR de la serie C8, C9, C10, C12, C14, C16, C18 y C24. ...	29
Figura 18: clasificación de isotermas (izquierda), e histéresis (derecha).	32

Índice de tablas

Tabla 1: parámetros de estructura de la red de smithsonita.....	1
Tabla 2: parámetros de estructura de la red de hidrocincita.....	2
Tabla 3: parámetros de celda de la red de rutilo.	8
Tabla 4: parámetros de celda de la red de anatasa.	9
Tabla 5: parámetros de celda de la brookita.	10
Tabla 6: distancias titanio-oxígeno en la brookita.....	10
Tabla 7: distancias de enlace en la red de TiO ₂ (B).....	12
Tabla 8: ácidos grasos saturados desde n=12 a 18 y la cantidad de formas polimórficas respectivas.	21
Tabla 9: valores de presión parcial y volumen adsorbido de la isoterma de la muestra Zn-estearato.	39
Tabla 10: primera isoterma medida para el compósito con Ti.	39
Tabla 11: segunda isoterma medida para el compósito con Ti.....	40
Tabla 12: tercera isoterma medida para el compósito con Ti.	41
Tabla 13: picos más intensos presentes en el espectro FTIR del compósito con Zn....	41
Tabla 14: picos más intensos presentes en el espectro FTIR del compósito con Ti.	42

Tabla 15: enumeración de las señales más intensas del PDRX de la muestra de Zn-estearato.	43
Tabla 16: enumeración de las señales más intensas de los PDRX de los compósitos de titanio y distintas cadenas orgánicas.....	43
Tabla 17: comparación de las señales del compósito medido frente al segundo modelo, indicándose el/los plano(s) correspondientes y observaciones relevantes.....	46
Tabla 16: archivo CIF del modelo construido para el compósito con Zn.	47
Tabla 17: archivos CIF de los modelos construidos para el compósito con Ti.....	50

1 Anexo de introducción

1.1 Carbonatos de zinc

El Zinc tiene un estado de oxidación común 2+. Se encuentra comúnmente asociado a carbonatos (CO_3^{2-}). Dentro de los carbonatos de Zinc puros, es decir, sin estar asociados a otros metales, se pueden distinguir distintas especies como las que se comunican a continuación:

1.1.1 Smithsonita

La Smithsonita (ZnCO_3) fue estudiada por Graf en 1961 [1], pero luego no se han hecho otros análisis cristalográficos de la estructura. Es una estructura trigonal que se encuentra naturalmente en el medio ambiente y puede ser considerada una forma de reservorio natural de carbono en las profundidades de la tierra aunque no sea el carbonato más común [2]. Posee grupo espacial R-3c, y es isomórfica con otros carbonatos como los son la calcita (CaCO_3) y dolomita (MgCO_3). Una ilustración de la smithsonita se encuentra en la Figura 1. Los parámetros de estructura se encuentran en la Tabla 1.

Parámetro	Valor
a	4,6528Å
b	4,6528Å
c	15,025Å
α	90°
β	90°
γ	120°

Tabla 1: parámetros de estructura de la red de smithsonita.

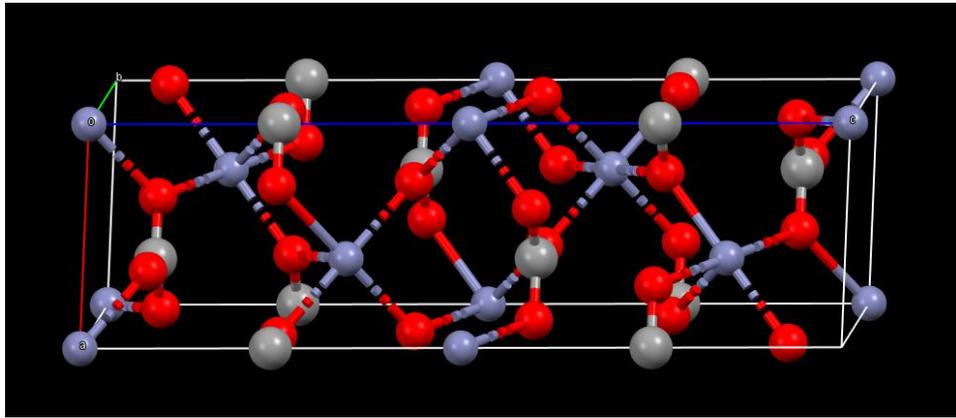


Figura 1: estructura de la red de smithsonita. Zn coloreado con aciano, C con gris, y O con rojo.

1.1.2 Hidrocincita

1.1.2.1 Estructura cristalina

La hidrocincita, con fórmula $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, fue estudiada por Ghose en 1964 [3]. Es un carbonato hidratado monoclinico, con grupo espacial $C2/m$ y Z igual a 2. Tiene una mezcla de zinc en posiciones centrales de octaedros y tetraedros en una proporción 3:2. Ilustraciones de esta red se puede observar en las Figura 2 y Figura 3. Si bien el hábito de crecimiento de este cristal no es laminar, sino como costras, estructuralmente se puede entender como láminas de $Zn_5(OH)_6$ separadas por un zigzag de carbonatos que interactúan tanto con la lámina inferior como superior (ver Figura 3). Los parámetros de celda de esta estructura se encuentran en la Tabla 2.

Parámetro	Valor
a	13,62Å
b	6,30Å
c	5,42Å
α	90°
β	95,50°
γ	90°

Tabla 2: parámetros de estructura de la red de hidrocincita.

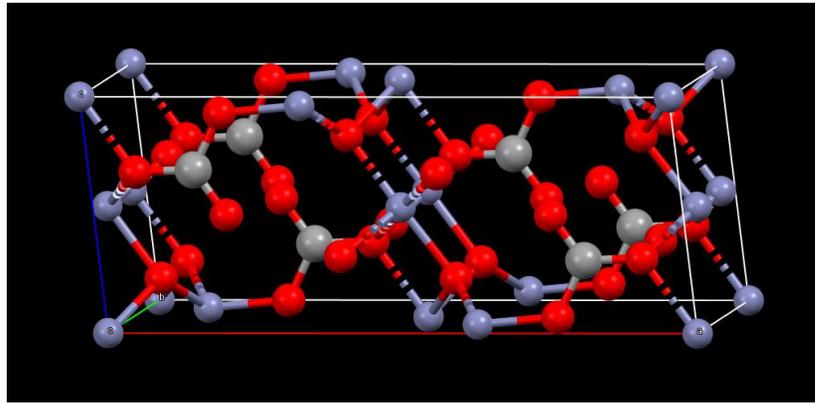


Figura 2: estructura de la red de hidrocincita. Zn coloreado con aciano, C con gris, O con rojo. No se indican los hidrógenos.

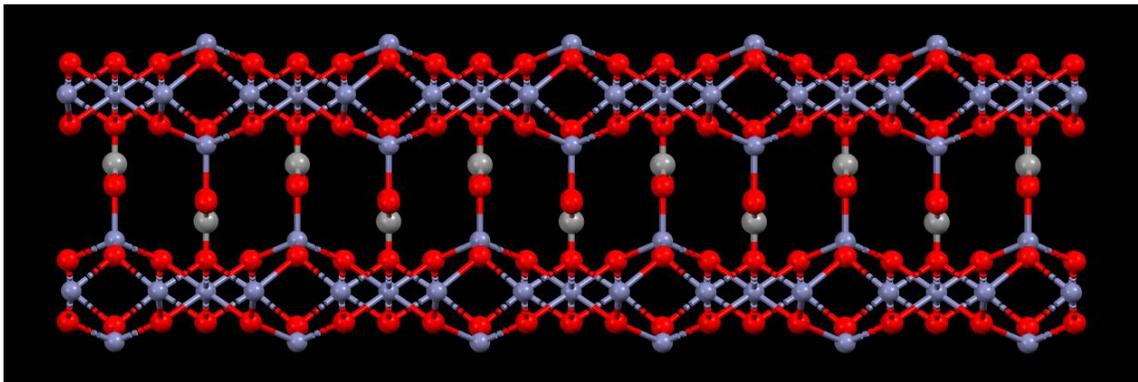


Figura 3: distinción de láminas en la red de hidrocincita. Zn coloreado con aciano, C con gris, O con rojo. No se indican los hidrógenos.

1.1.2.2 FTIR

Varias publicaciones que hablan sobre el espectro infrarrojo de la hidrocincita, no obstante, hay una variabilidad en la posición de las señales. Sobre todo esta se hace notar en la señal del hidroxilo, ya que, como lo menciona Zabinski [4], la gran banda de señales asociadas a la vibración del grupo OH^- se debe al desorden de apilación de las láminas del material. La diferencia en la frecuencia de vibración de las otras señales reportadas también es evidente. A continuación se comparten los diferentes números-

de-onda para las señales del espectro completo según varias publicaciones. Primeramente se comienza comunicando las frecuencias de vibración para los hidróxidos, las cuales pueden tener un pico máximo desde 3420 a 3225 cm^{-1} .

1. En 1966 Zabinski [4] identifica las señales, de distintas muestras, en: 3420 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , 3290 cm^{-1} , 3230 cm^{-1} y 3225 cm^{-1} . Acusa al desorden en la apilación de las láminas como la causante de esta variación energética.
2. En 1974 Farmer [5] establece que las señales OH^- de la hidrocincita aparecen en 3300 cm^{-1} y 3260 cm^{-1} .
3. En 2002 Musić et al. [6] informa varias señales en cuatro muestras diferentes. Los diferentes picos aparecen en: 3391 cm^{-1} , 3376 cm^{-1} , 3363 cm^{-1} , 3303 cm^{-1} y 3238 cm^{-1} .
4. También en 2002 Stoilova et al. [7] estudiaron dos muestras: una a temperatura ambiente y otra a 77°K. A temperatura ambiente las señales aparecen en 3377 y 3313 cm^{-1} . El descenso de la temperatura hace que éstas se desplacen a 3374, y 3306 cm^{-1} respectivamente. La dualidad de esta señal los lleva a decir que se trata de vibraciones de OH^- no equivalentes dentro de la estructura. Junto con concluir que la diferencia en su frecuencia de vibración habla sobre un puente de hidrógeno fuerte donde participa el oxígeno libre de los carbonatos.
5. En 2007 Hales y Frost [8] analizaron hidrocincita sintética. Tal estudio enseñó tres señales en esta zona, en: 3291 cm^{-1} , 3063 cm^{-1} y 2895 cm^{-1} .
6. Wahab et al. (2008) [9] menciona la aparición de estas señales con máximos en 3455 y 3358 cm^{-1} .(ver Figura 4). Tales máximos los relacionan a agua

presente en la muestra, no obstante, la señal ancha yuxtapuesta se corresponde con los hidróxidos.

7. En 2013 Sanna et al. [10], investigó cuatro muestras distintas. En el sector del espectro FTIR donde aparece la señal del hidróxido se identificaron una serie de señales con distinto máximo. Éstos fueron: 3363cm^{-1} , 3303cm^{-1} y 3234cm^{-1} .

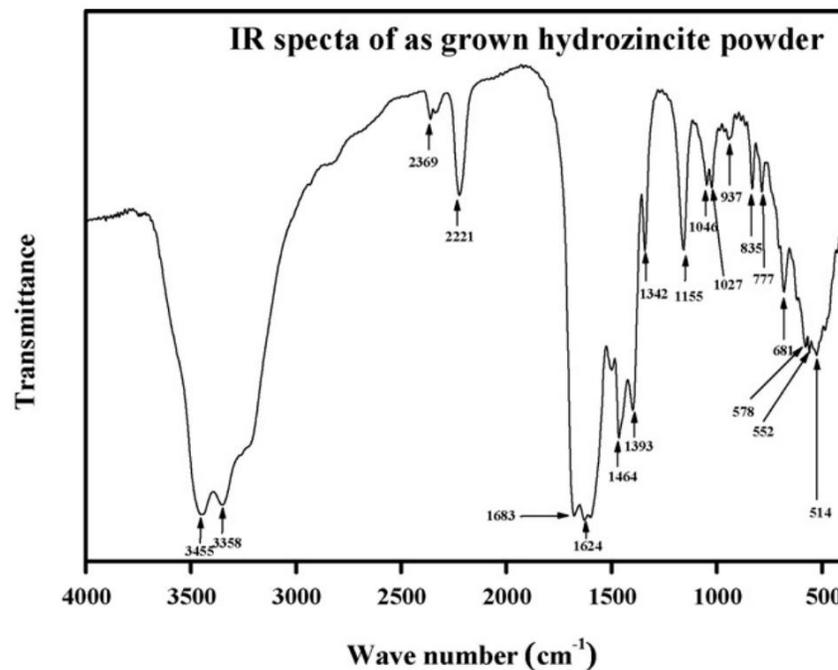


Figura 4: espectrograma FTIR de la hidrocincita Wahab (2008) [9].

En seguida de las señales del hidróxido se pueden hallar el segundo grupo de señales intensas de la hidrocincita, las cuales se asocian a el grupo carbonato. La variación en su frecuencia de vibración expresada en publicaciones previas es la siguiente:

1. Musić et al. (2002) [6]: la vibración ν_3 aparece en dos posiciones 1502 y 1387 cm^{-1} . Ambas tienen hombros adyacentes.
2. Stoilova et al. (2002) [7]: distinguen cuatro señales las que asocian a la vibración ν_3 del carbonato. Ellas aparecen en 1552 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} , y 1396 cm^{-1} .
3. Wahab et al. (2008) [9]: este grupo distingue señales a números-de-onda más altos que los demás (ver Figura 4). Las primeras aparecen en 1683 y 1624 cm^{-1} , las cuales atribuyen a las vibraciones de CO_2 estructural, siendo éstas C=O y C-O respectivamente. Las propias del grupo carboxilo están en 1464 y 1393 cm^{-1} .
4. Hales y Frost (2007) [8]: en el espectrograma hallado en su publicación se distinguen tres señales que asocian a la vibración ν_3 asimétrica del carbonato. La primera en 1505, luego otra a 1383, y por último una a 1338 cm^{-1} .
5. Sanna et al. (2013) [10]: en esta publicación distinguen cuatro picos entre 1520 y 1390 cm^{-1} asociados a la vibración ν_3 asimétrica del carbonato. Dos señales se comunican con especificidad: una a 1515 cm^{-1} , y otra 1435 cm^{-1} .

Respecto a las señales entre 1250 y 400 cm^{-1} las publicaciones consultadas dicen lo siguiente:

Musić et al. (2002) [6]: 1102 cm^{-1} , 1071 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} la cual asignan al modo ν_1 del carbonato, 954 cm^{-1} , 896 cm^{-1} , 837 cm^{-1} atribuida al modo ν_2 , 738 cm^{-1} , 710 cm^{-1} asociada al modo ν_4 , 692 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 333 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 267 cm^{-1} . Las presentes en una muestra menos ordenada son: 1047 cm^{-1} , 837 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 633 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 282 cm^{-1} .

Stoilova et al. (2002) [7]: 1095cm⁻¹ atribuida al modo ν_1 (B_u) del CO₃²⁻, 1064cm⁻¹, 1048cm⁻¹, 960m⁻¹, 887cm⁻¹, 834cm⁻¹ asignada al modo ν_2 del CO₃²⁻, 765cm⁻¹, 739cm⁻¹, 709cm⁻¹, 692cm⁻¹. Las señales en 739 y 709 se asocian a las componentes A_u y B_u del modo ν_4 del CO₃²⁻.

Wahab et al. (2008) [9]: 1155cm⁻¹, 1046cm⁻¹ del modo vibracional ν_1 del carbonato, 1027cm⁻¹, 937cm⁻¹, 835cm⁻¹ del modo ν_2 , 777cm⁻¹ del ν_4 , 681cm⁻¹, 578cm⁻¹, 552cm⁻¹, 514cm⁻¹. Estas últimas tres señales indican la presencia de óxido de Zinc (ver Figura 4).

Las señales que Hales y Frost (2007) [8] distinguen para la hidrocincita en el rango 1250 a 400cm⁻¹ son: 1060cm⁻¹, 1042cm⁻¹, 949cm⁻¹, 888cm⁻¹, 832cm⁻¹, 799cm⁻¹, 737cm⁻¹, 707cm⁻¹, 693cm⁻¹, 626cm⁻¹.

Sanna et al. (2013) [10]: 1050cm⁻¹ asignada a ν_1 mode CO₃²⁻, 834cm⁻¹ y 705cm⁻¹ fueron asociadas a ν_2 *bending* fuera del plano, y al ν_4 *bending* antisimétrico del carbonato.

1.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio, de fórmula TiO₂, tiene diversas formas alotrópicas. Está formado por titanio en estado de oxidación 4+ y oxígenos en 2-. Dentro de las estructuras comunes se destacan:

1.2.1 Rutilo

Esta estructura fue descrita en detalle por Cromer y Herrington en 1955 [11]. Es un sistema tetragonal con grupo espacial P4₂/mnm. Los parámetros de celda del sistema se hallan en la Tabla 3.

Parámetro	Valor
a	4,5929 ± 0,0005Å
b	4,5929 ± 0,0005Å
c	2,9591 ± 0,0003Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Tabla 3: parámetros de celda de la red de rutilo.

Como todas las estructuras de dióxido de titanio ésta está conformada por octaedros, y su Z es 2 y tiene una densidad de 4,13 gr cm⁻³ [12]. Con un titanio central rodeado por 6 oxígenos. Se diferencian dos distancias Ti-O: la corta, se haya 4 veces y es de: 1,946 ± 0,003Å; la larga es de 1,984 ± 0,004Å, la cual se haya dos veces (las posiciones trans). Una ilustración de la estructura se corresponde con la Figura 5.

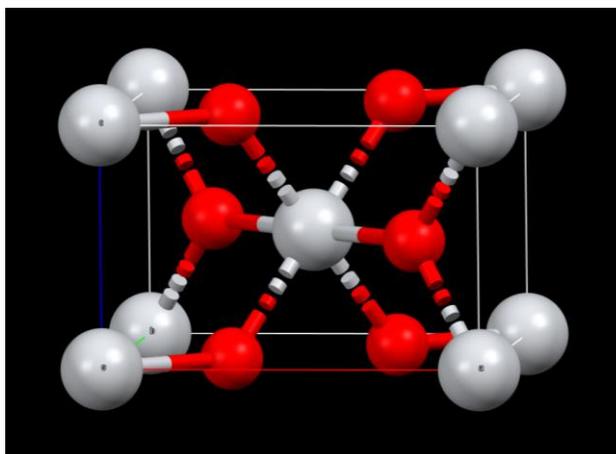


Figura 5: estructura del rutilo. Ti coloreado con blanco, O con rojo.

1.2.2 Anatasa

Al igual que el rutilo, la anatasa fue descrita en detalle por Cromer y Herrington en 1955 [11]. Es un sistema tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$. Sus parámetros de celda se encuentran en la Tabla 4.

Parámetro	Valor
a	$3,785 \pm 0,001 \text{ \AA}$
b	$3,785 \pm 0,001 \text{ \AA}$
c	$9,514 \pm 0,006 \text{ \AA}$
α	90°
β	90°
γ	90°

Tabla 4: parámetros de celda de la red de anatasa.

De forma similar al rutilo, en esta red se pueden encontrar dos distancias de enlace titanio-oxígeno: la corta, que se repite 4 veces es de $1,937 \pm 0,003 \text{ \AA}$; la larga es de $1,964 \pm 0,009 \text{ \AA}$, que se repite dos veces. Su Z es 4 y tiene una densidad de $3,79 \text{ gr cm}^{-3}$ [12]. Una ilustración de esta estructura se encuentra en la Figura 6.

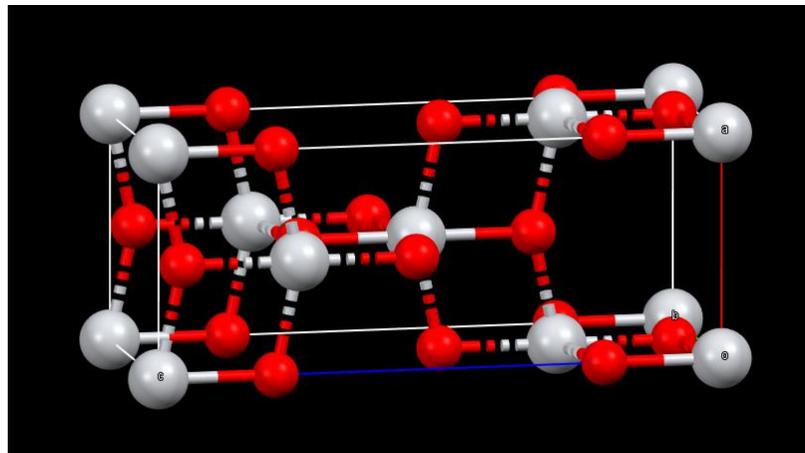


Figura 6: estructura de la anatasa. Ti coloreado con blanco, O con rojo.

1.2.3 Brookita

La estructura de brookita fue analizada por Baur, en 1961 [13]. Es un sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pbca$, el cual tiene un Z igual a 8 y una densidad de $3,99 \text{ gr cm}^{-3}$ [12]. Sus parámetros de celda se enseñan la Tabla 5.

Parámetro	Valor
a	9,184Å
b	5,447Å
c	5,145Å
α	90°
β	90°
γ	90°

Tabla 5: parámetros de celda de la brookita.

A diferencia de la anatasa o rutilo los enlaces titanio-oxígeno en los octaedros de la brookita no tienen dos distancias características sino que tienen todas distancias diferentes. Las distancias se muestran en Tabla 6. Una ilustración de la estructura se corresponde con la Figura 7.

Enlace	Longitud de enlace (Å)
Ti-O 1	1,87 ± 0,02
Ti-O 2	1,92 ± 0,02
Ti-O 3	1,94 ± 0,02
Ti-O 4	1,99 ± 0,02
Ti-O 5	2,00 ± 0,02
Ti-O 6	2,04 ± 0,02

Tabla 6: distancias titanio-oxígeno en la brookita.

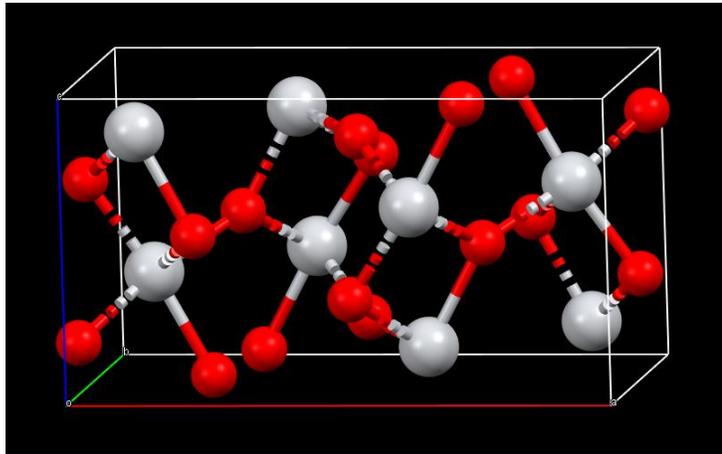


Figura 7: estructura de la red de brookita. Ti coloreado con blanco, O con rojo.

1.2.4 TiO₂(B)

Posteriormente a las estructuras mencionadas en 1980 se analizó esta forma diferente del dióxido de Titanio. Marchand et al. [14] detalla una estructura monoclinica, con grupo espacial C2/m, Z = 12 y densidad igual a 3,64 gr cm⁻³ [12], la cual es similar a la que presenta el VO₂(B). Siendo esta la razón de su denominación «(B)». En el caso de este ordenamiento son dos los titanios que se replican seis veces más en la celda (ver Figura 8). Ambos octaedros determinados por estos dos titanios tienen distancias de enlace titanio-oxígeno diferentes, poseyendo 5 distancias únicas cada uno. La sexta es la posición trans respecto al oxígeno 1. Estos se detallan en la Tabla 7.

Enlace	Distancia (Å)
Ti 1 – O 1	1,977
Ti 1 – O 2	1,683
Ti 1 – O 3	1,812
Ti 1 – O 4	2,073
Ti 1 – O 5	2,373
Ti 2 – O 1	1,967
Ti 2 – O 2	1,705

Ti 2 – O 3	1,796
Ti 2 – O 4	2,230
Ti 2 – O 5	2,291

Tabla 7: distancias de enlace en la red de $TiO_2(B)$.

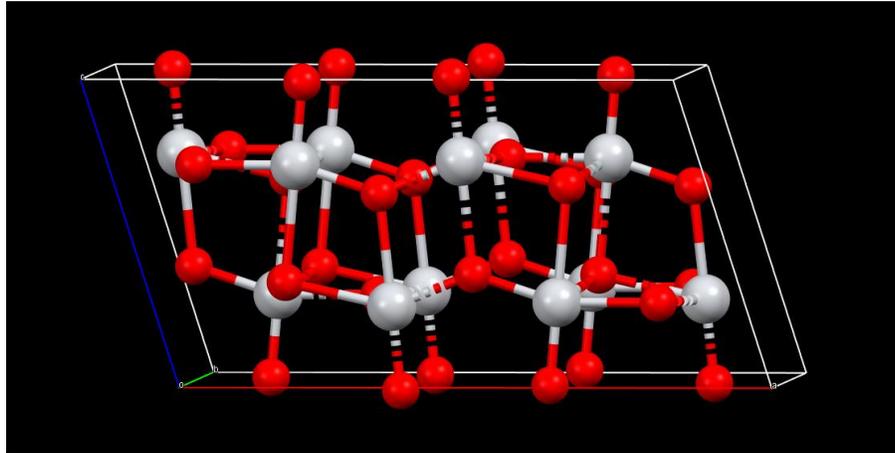


Figura 8: estructura de la red de $TiO_2(B)$. Ti coloreado con blanco, O con rojo.

1.2.5 Otras estructuras

El TiO_2 II es una estructura del dióxido de titanio generada a altas temperaturas. Fue descrita en detalle por Simons y Dachielle en 1966 [15]. Es una estructura ortorrómbica similar a α - PbO_2 , con grupo espacial $Pbcn$, su Z es 4 y tiene una densidad igual a $4,33 \text{ gr cm}^{-3}$ [12], lo que la convierte en la fase más densa. Lo que es natural siendo una fase de presiones altas [16]. Se diferencian dos distancias de enlace: la corta es de $1,91 \pm 0,07 \text{ \AA}$ que se repite, y una larga de $2,05 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Una ilustración de la red se puede observar en la Figura 9 (izquierda).

El $TiO_2(H)$ es una estructura metaestable del dióxido de titanio. El adjetivo (H) proviene de la Hollandita ($Ba(Mn^{4+}_6Mn^{3+}_2)O_{16}$) ya que estructuralmente son similares. En el caso de $TiO_2(H)$ se ha estudiado que el potasio se halla en los canales internos del

material como contra ion, como lo informa Latroche et al. [17]. Es una estructura tetragonal, con grupo espacial $I4/m$, un Z igual a 8 y una densidad de $3,46 \text{ gr cm}^{-3}$ [12]. Una ilustración de esta estructura se encuentra en la Figura 9 (derecha).

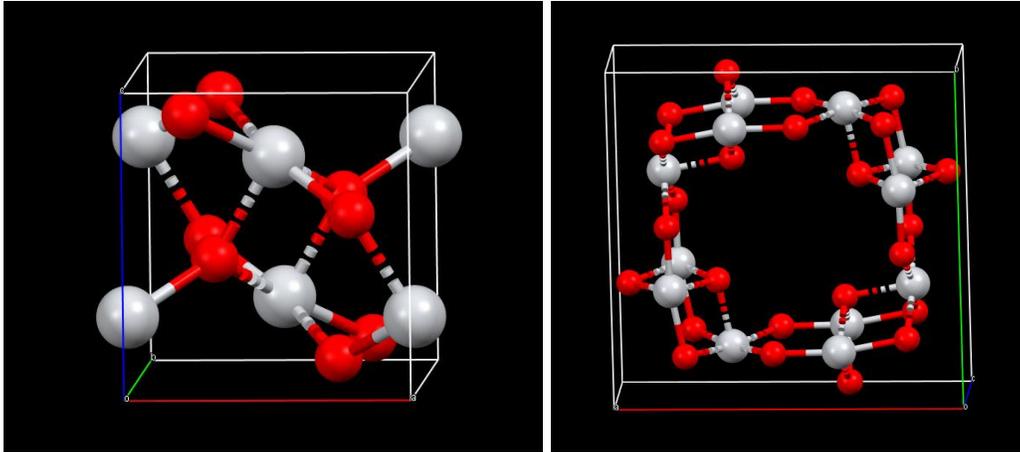


Figura 9: estructura de TiO II (izquierda), y estructura de $\text{TiO}_2(\text{H})$ (derecha). Ti coloreado con blanco, O con rojo.

Adicionalmente se puede considerar como una forma alotrópica extra la usual en la formación de láminas, la cual, si bien puede no ser una forma alotrópica como tal, es *ad hoc* al tema tratado. En este respecto cabe mencionar la comentada por Ma [18], indicada ilustrativamente en la Figura 10. Si bien en la publicación no se desarrolla una descripción en profundidad de esta estructura, ésta se corresponde con la común de titanatos. En ella se presentan los típicos octaedros que conforman las diversas formas alotrópicas del dióxido de titanio. Se podría describir la estructura como una doble lámina, en la que se distinguen octaedros superiores e inferiores. La bilamina se encuentra conectada en el plano y entre las láminas por puentes triples de oxígeno, mientras que los superficiales se comparten entre dos octaedros.

La Figura 11 se recreó en Mercury mediante el uso de una estructura cristalina de un titanato previamente subida a Crystallography Open Database y publicada por Groult [19]. La correspondencia entre ésta y la Figura 10 es absoluta. Adicionalmente se comenta que tal estructuración se podría considerar como una acomodación de la formación presente en la anatasa.

Un análisis de la estructuración en forma de titanato del dióxido de titanio permite establecer que su estructura cristalina más familiar es la anatasa, ya que al recrear una extensión del plano 001 de este cristal junto con limitar su crecimiento por el eje c a sólo dos octaedros se consigue una lámina estructurada muy similarmente a la de la Figura 10. Esta recreación se presenta en la Figura 12. Esta lámina generada con anatasa se diferencia de la del titanato por la presencia de 3 tipos de oxígenos: están los compartidos entre 3 octaedros, entre 2, y los no compartidos. La transformación ocurre al hacer que el uno de los oxígenos compartidos entre 2 octaedros pase a compartirse entre 3, mientras que el oxígeno no compartido pase a compartirse con un octaedro adyacente. Tal modificación requiere de una leve rotación de los octaedros, ladeándose respecto del plano de extensión de la lámina. De esta forma, cada octaedro interactúa con 8 iguales adyacentes, en vez de los 6 de la lámina de anatasa sin modificar.

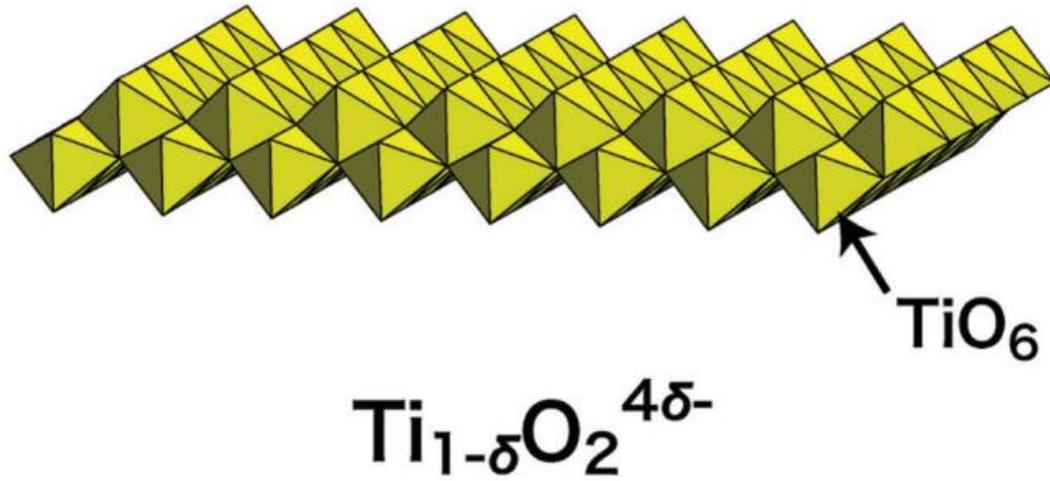


Figura 10: lámina de titanato frecuentemente hallada en compuesto laminares de TiO_2 .

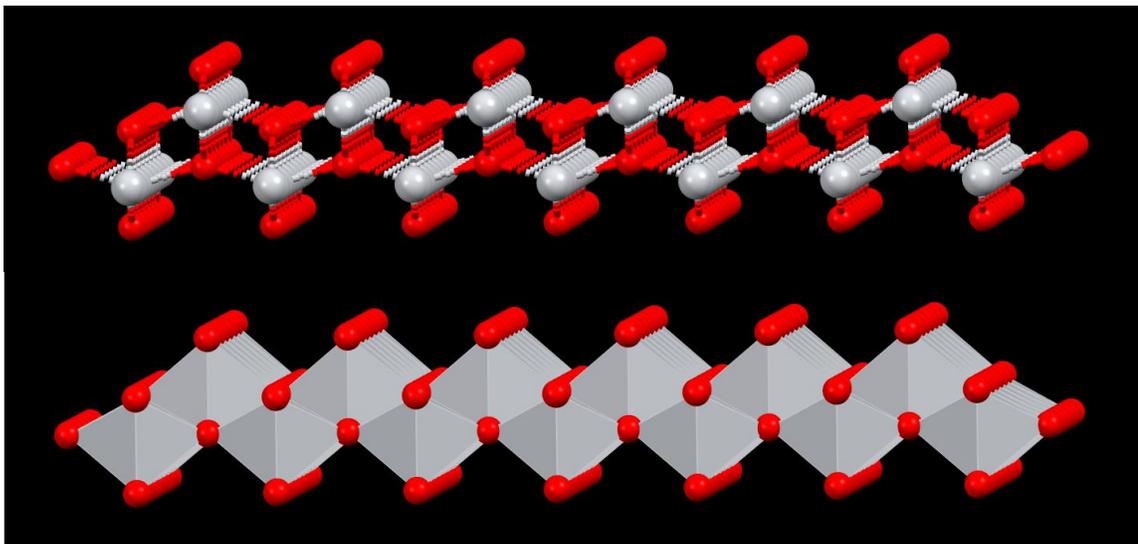


Figura 11: dos recreaciones de la estructura laminar de titanatos. Representación con bolas y varas arriba, con poliedros abajo. Ti coloreado con blanco, O con rojo.

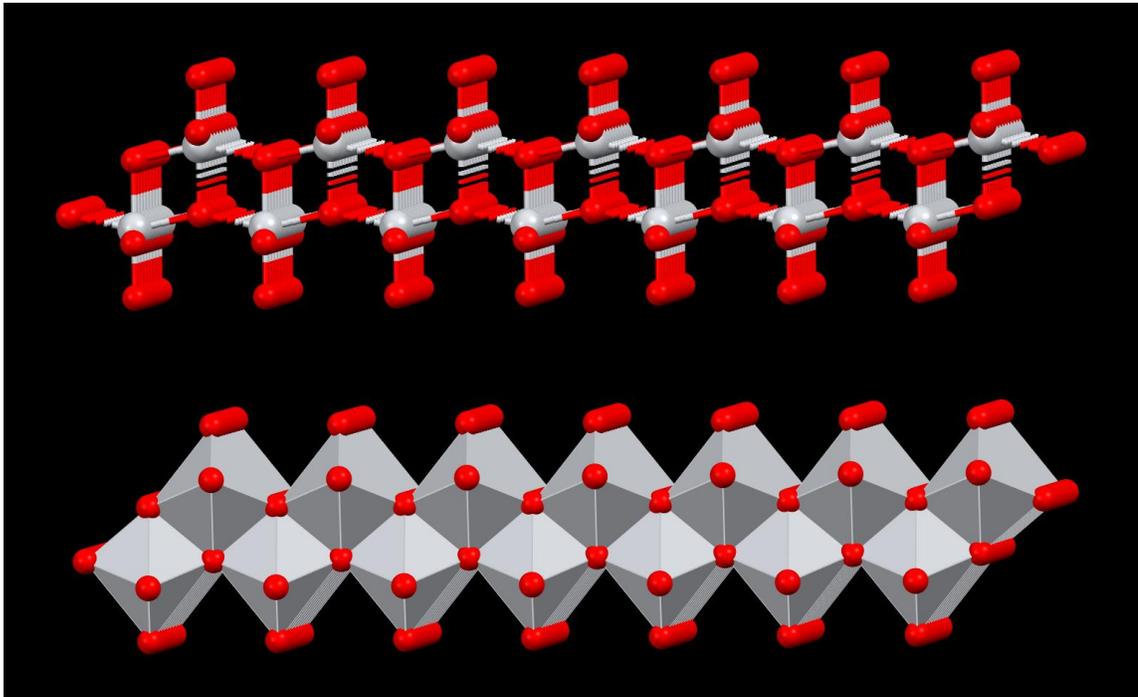


Figura 12: estructura similar al titanato presente en la anatasa. Representación con bolas y varas arriba, con poliedros abajo.

1.3 Ácidos grasos

Los ácidos grasos son compuestos comunes de origen natural. Pueden ser hallados frecuentemente tanto en productos cosméticos, farmacéuticos e incluso comida. Actualmente se estudia la utilización de estos compuestos como almacenadores de energía y como protección térmica.

Este trabajo sólo hace uso de las versiones alifáticas saturadas de cadenas largas, es decir, moléculas que siguen la fórmula: $C_nH_{2n}O_2$ con n igual a 14, 16 y 18. La nomenclatura común e IUPAC (entre paréntesis) de éstas son: ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico).

Ya que el objetivo de este trabajo es el modelamiento de estructuras que involucran el uso de ácidos grasos, o más bien las bases conjugadas de éstos, se hace necesario el estudio de sus estructuras cristalinas. Los modelos construidos en este trabajo incluyen la participación de las bases conjugadas de: ácido esteárico (ácido octadecanoico) tanto para el compuesto de carbonato de zinc como para el de dióxido de titanio.

Las cadenas cortas con una cabeza polar en un extremo presentan una estructuración establecida solo en el extremo del grupo funcional [20]. Contrariamente, las cadenas largas de carbonos saturados cristalizan de manera laminar, aunque no lo hacen de una manera única sino que presentan un polimorfismo y politipismo.

Si bien las estructuras cristalinas de estas moléculas presentan un polimorfismo existen características que se comparten en entre los distintos ordenamientos. Éstas son: interacción entre láminas mediante metilo-terminal / metilo-terminal ($-\text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C}-$), interacción entre láminas mediante grupo carboxílico / grupo carboxílico ($-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-$), e interacción intralaminar mediante la formación de planos formados por hidrocarburos adyacentes. El polimorfismo se relaciona con la modificación de las interacciones previamente mencionadas. La determinación de la fase polimórfica involucrada en procesos sintéticos tiene un gran valor ya que repercute directamente en las características del producto obtenido.

Por otro lado, está el politipismo que particularmente se relaciona sólo con las diferentes apilamientos que puede presentar un material, es decir, modificaciones ocurridas a lo largo del eje ortogonal a la formación de las láminas (el eje colineal con la dirección de las cadenas).

La caracterización de las estructuras cristalinas se dificulta por diversos motivos que repercuten en la obtención de patrones de rayos X de baja calidad, tales como:

- Organizaciones estructurales diferentes
- Hábitos de crecimientos diferentes
- Condiciones de cristalización

La clasificación de las variaciones estructurales que determinan el polimorfismo y politipismo de estas diversas organizaciones llevan como nombre: A, B, C, D y E, y la formación de éstas va a estar determinada por:

- Largo de la cadena,
- Temperatura [21],
- Medio de reacción,
- Molienda,
- Y velocidad de cristalización.

1.3.1 Subceldas

Una forma de visualizar mejor las diferencias entre las distintas estructuraciones es la generación de una subcelda. Por subcelda se entiende una proyección bidimensional sobre el plano de extensión de la lámina. Existen 8 tipos de subceldas. 6 de ellas son fundamentales, y dos son híbridas, ya que se pueden entender como una mezcla de otras subceldas fundamentales. Sus nombres son:

- Ortorrómbica perpendicular, O_{\perp} (ver Figura 13, izquierda).
- Ortorrómbica prima perpendicular, O'_{\perp} .
- Ortorrómbica paralela, O_{\parallel} .
- Ortorrómbica prima paralela, O'_{\parallel} .

- Tetragonal paralela, T II (ver Figura 13, derecha)
- Hexagonal paralela, H II.
- Híbrida 1 (ver Figura 13, izquierda).
- Híbrida 2 (ver Figura 13, derecha).

La subcelda T II resulta ser la configuración más compacta de todas las subceldas conocidas hasta el momento. Por otro lado la configuración O \perp es la configuración ortorrómbica más frecuente.

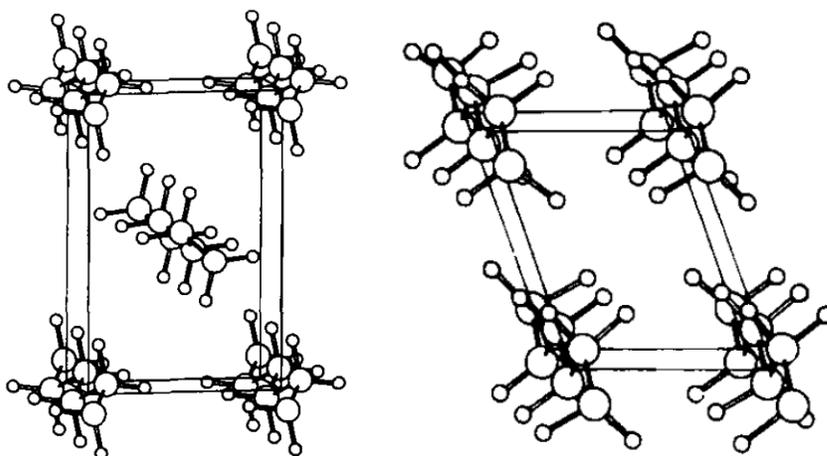


Figura 13: subcelda O \perp (izquierda) y T II (derecha).

1.3.2 Polimorfos

La variación polimórfica de las distintas especies orgánicas alifáticas tiene un patrón definido, el cual está definido según la paridad del número de carbonos en la cadena. Las especies con n par tienen más variaciones polimórficas que las especies impares. La descripción completa está en la Tabla 8. En tal tabla se indican todas las formas polimórficas de los ácidos con n desde 12 a 18 carbonos. De acuerdo con lo indicado anteriormente, en la tabla se evidencia que los ácidos con n= 12 y 14 tienen

más estructuraciones cristalinas que el ácido tridecanoico $n=13$. Así mismo se halla que los ácidos con $n=16$ y 18 tienen más estructuraciones que el ácido pentadecanoico ($n=15$) y heptadecanoico ($n=17$). Esto tiene particular relevancia ya que en este trabajo se trabajó con las especies pares, por lo que, en principio, los compósitos sintetizados poseen más estados probables.

Los múltiples estados polimórficos de los ácidos grasos se explican por diferencias tanto en la interacción del grupo terminal, el empaquetamiento lateral y la configuración del grupo polar. En particular esta última razón es la causal de la mayor variabilidad de estructuras polimórficas en los ácidos grasos pares. Los grupos carboxílicos en un extremo de las cadenas son responsables de la formación de dímeros. En ellos los carboxilos pueden adoptar dos configuraciones distintas: cis y trans, y es aquí donde la paridad es responsable de la mayor cantidad de formas polimórficas en moléculas con $n=2x$, ya que estabiliza tanto la configuración cis, trans del carboxilo y cambios en la cadena cercanos al carboxilo, no obstante ningún modelo ha interpretado satisfactoriamente las estabilidades de los polimorfos [22].

n	Nombre	Cantidad de formas polimórficas	Formas polimórficas	Referencias
12	Ácido Láurico	3	A1	[22]
			C	[22]
			A-super	[22]
13	Ácido tridecanoico	2	A'	[22]
			C'	[22]
14	Ácido mirístico	3	A2	[22]
			B	[22]
			C	[22]
15	Ácido pentadecanoico	3	A'	[22]
			B'	[22]

			C'	[22]
16	Ácido palmítico	9	A1	[23]
			A2	[22, 24]
			A3	[24]
			A-super	[23]
			B	[22], [23],
			B _m	[23]
			C	[22]
			E	[22]
			E _m	[23]
17	Ácido heptadecanoico	3	A'	
			B'	
			C'	
18	Ácido esteárico	8	A1	[22], [23]
			A ₂	[23, 24]
			B	[22], [23]
			B _m	[23]
			B _o	[23]
			C	[22]
			E	[22], [23]
			E _m	[23]

Tabla 8: ácidos grasos saturados desde n=12 a 18 y la cantidad de formas polimórficas respectivas.

Las estructuras cristalinas de los ácidos grasos tipo A son triclinicas, con subceldas triclinicas. Por otro lado las estructuras B, C y E son monoclinicas, con subceldas ortorrómbicas [24].

Se identifican 9 y 8 estructuraciones diferentes para el ácido palmítico y ácido esteárico respectivamente. Todas estas se encuentran indicadas en la Tabla 8. Ambos ácidos comparten un gran número de estructuraciones similares. Los únicos estados únicos son: el A-super y A₃ para el palmítico y el B_o para el esteárico. Las características que diferencian e individualizan estas estructuras son:

- Estructuras tipo A (ver Figura 14, (a)): todas las formas pertenecientes a esta categoría comparten la clasificación de la subcelda interna, siendo esta T II. Las celdas del tipo A pueden dejar todos los carboxilos hacia la misma lámina de forma exclusiva o pueden participar metilos terminales de forma alternada.
 - La forma A1 es de tipo triclinica, con grupo espacial P-1, posee subceldas tipo T II, Z igual a 2 y cadenas *all-trans*. Los carboxilos de los dímeros se hallan rodeados por metilos terminales de las cadenas adyacentes a través del eje b [25].
 - La forma A2, es monoclinica, posee subceldas T II, y cadenas *all-trans*. Es similar a la estructura A-super, pero existe una rotación en 90 grados de un dímeros por medio por el eje a, pudiendo o no mantenerse esta configuración en el eje b. No está del todo estudiada [24]. Es similar a la forma A' de estructuras con n impar, pero en este caso los carboxilos tienen la misma dirección.
 - La forma A3, es similar a la estructura A2. La diferencia principal es causada por un cambio en los grupos carboxilos. Un cambio de configuración reversible desde A2 a A3 es visible por IR a 140°K [24].
 - La forma A-super se encuentra relacionada con la estructuración A1. Es de tipo triclinica, pertenece al grupo P-1, posee subceldas tipo T II, cadenas *all-trans* y tiene un Z igual a 12. En vez de haber una alternación por el eje b entre un carboxilo – metilo terminal, se da una agrupación triple de cada uno de estos extremos de las cadenas. El carboxilo intermedio de estas agrupaciones está rotado en 180 respecto a los adyacentes [26].

- Estructuras tipo B (ver Figura 14, (c)): La forma tipo B es monoclinica, tiene una subcelda tipo O_{\perp} , se desmarca de las estructuras tipo A y C al poseer una conformación gauche entre los carbonos 2 y 3 de la cadena [27]. El subíndice m y o indican dos tipos de politipos, m corresponde con el monoclinico, y el o con el ortorrómbico. Las dimensiones a_s y b_s entre B_m y B_o son prácticamente las mismas, pero C_s de B_o es 2 C_s de B_m (ver Figura 15).
- Estructuras tipo C (ver Figura 14, (b)): las estructuras tipo C tienen una subcelda O_{\perp} , con cadenas *all-trans*, y un Z igual a 2 [22]. En comparación a la estructura B, C tiene las cadenas más inclinadas.
- Estructuras tipo E (ver Figura 14, (d)): es otra estructura perteneciente al grupo espacial monoclinico. Es similar a la estructuración tipo B pero *all-trans*. Rara vez se obtiene [22, 28].

Una diferencia importante entre las estructuras B/E respecto a forma C es da respecto a la inclinación de las cadenas. En B y E las cadenas están inclinadas hacia el eje corto de la subcelda (b_s), mientras en C éstas se inclinan hacia el eje largo (a_s).

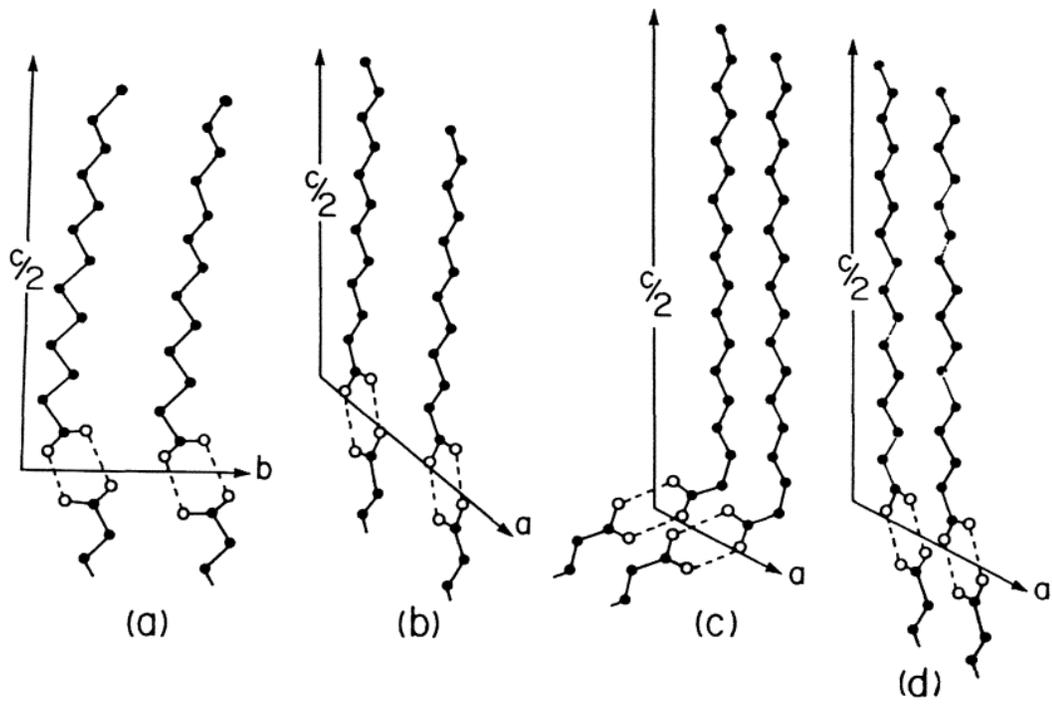


Figura 14: representa las diferentes estructuras que presentan el ácido palmítico y esteárico. (a) forma A', (b) forma C, (c) forma B, (d) forma E.

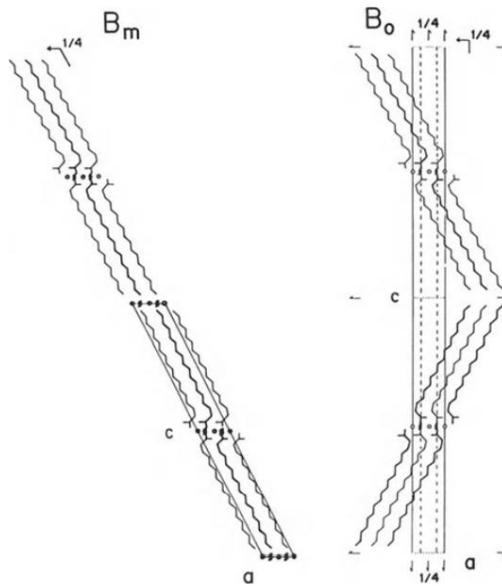


Figura 15: representa los dos politipos que posee la estructura B: B_m (a), y B_o (b).

La discriminación entre estructuras similares, es decir entre B, C y E se puede realizar mediante un análisis vibracional. Evidentemente la distinción de la forma A también se puede realizar por este método. El método consiste en el análisis de las señales propias del dímero carboxílico y el OH de éste.

La forma C es la más estable a altas temperaturas. Esta forma permite la rotación del grupo carboxilo, produciendo así dos señales del enlace C=O: una a 690cm^{-1} y otra a 670cm^{-1} , la primera de la configuración cis, y la segunda de la configuración trans. Por lo tanto la forma C permite ambas configuraciones. Por otro lado la señal propia del -OH del carboxilo puede informar acerca de su configuración, si es que es trans o cis. El -OH en configuración cis se asocia a una señal a 965cm^{-1} y la configuración trans a 976cm^{-1} . A medida que disminuye la temperatura la configuración trans es más estable que la cis.

Las estructuras B y E no poseen el doblete proveniente de la rotación del -C=O, por lo que se considera que la señal 641cm^{-1} de la estructura B y la de 684cm^{-1} son ambas generadas por una configuración cis.

1.3.3 Estabilidad termodinámica de las estructuras cristalinas

La estabilidad termodinámica de las diferentes estructuraciones de los ácidos grasos se ha estudiado mediante la solubilidad. Particularmente se ha analizado la solubilidad de la forma A, B y C del ácido esteárico [29]. Erróneamente se creyó que la forma C es la más estable de estas formas debido a que en estado sólido se consigue llevar a tanto a la forma A como a la forma B hasta la estructura C al calentarlas, no obstante, esto es parcialmente correcto.

Los ácidos grasos cristalinos presentan diferente estabilidad dependiendo de la temperatura. El ácido palmítico por ejemplo presenta un equilibrio termodinámico a 24°C .

A esta temperatura la forma B y C son igualmente estables. A temperaturas menores la estructura B es más estable y a temperaturas mayores es más estable C [22]. Para el caso del ácido esteárico se da algo similar pero la temperatura de equilibrio es 29°C [29]. La forma A es menos estable que las otras en todo el rango de temperaturas.

1.3.4 FTIR

El análisis por espectroscopía infrarroja nos permite, para ambos compósitos, distinguir entre la presencia del ácido graso y su base conjugada en las muestras sintetizadas. Esta distinción se hace en función de distintas bandas de absorción infrarrojas sólo presentes ya sea en su forma protonada o desprotonada.

El grupo carboxilo de los ácidos, es decir, en su estado protonado, presenta las siguientes señales características [30]:

1. *Stretching* O-H: que aparece cerca de los 3500cm^{-1} (monómero), y entre 3000 y 2500cm^{-1} (dímero).
2. *Bending* O-H (en el plano): que aparece entre 1300 y 1200cm^{-1} .
3. *Bending* O-H (fuera del plano): que aparece en 920cm^{-1} .
4. *Stretching* C=O: que aparece entre 1780 y 1700cm^{-1} .

Por otro lado las señales particulares del grupo COO^- de la base conjugada se corresponden con [30]:

1. *Stretching* COO^- asimétrico: entre 1610 y 1550cm^{-1} .
2. *Stretching* COO^- simétrico: entre 1420 y 1300cm^{-1} .

En función de esta información a continuación se hará una búsqueda de estas señales en los espectros infrarrojos de los compósitos analizados.

A las señales presentadas precedentemente se deben agregar las de la cadena alifática, evidentemente. Éstas señales son las siguientes:

1. *Stretching* CH₂: en 2926 (simétrico) y 2853 (asimétrico), ± 10 cm⁻¹.
2. *Bending* -CH₂-: en 1465 ± 20 cm⁻¹.
3. *Stretching* -CH₃: en 2962 (asimétrico) y 2872 (simétrico), ± 10 cm⁻¹.
4. *Bending* C-CH₃ asimétrico: en 1450 ± 20 cm⁻¹.
5. *Bending* C-CH₃ simétrico: entre 1380 y 1370 cm⁻¹.
6. -(CH₂)₄- : entre 750 y 720 cm⁻¹.
7. -(CH₂)₄-R: entre 742 y 734 cm⁻¹.

Adicionalmente se midió experimentalmente un espectrograma FTIR de ácido esteárico puro e información de literatura para realizar una comparación entre los compósitos que tiene su base conjugada. El resultado del análisis experimental se enseña a continuación en la Figura 16. Las señales más intensas de tal análisis son las siguientes: 3099,63cm⁻¹, 3037,91cm⁻¹, 2953,04cm⁻¹, 2918,32cm⁻¹, 2848,89cm⁻¹, 2646,36cm⁻¹, 1705,09cm⁻¹, 1467,84cm⁻¹, 1433,12cm⁻¹, 1415,76cm⁻¹, 1352,11cm⁻¹, 1298,10cm⁻¹, 1219,02cm⁻¹, 1195,88cm⁻¹, 1103,29cm⁻¹, 941,27cm⁻¹, 891,12cm⁻¹, 723,31cm⁻¹, 684,74cm⁻¹, 547,79cm⁻¹.

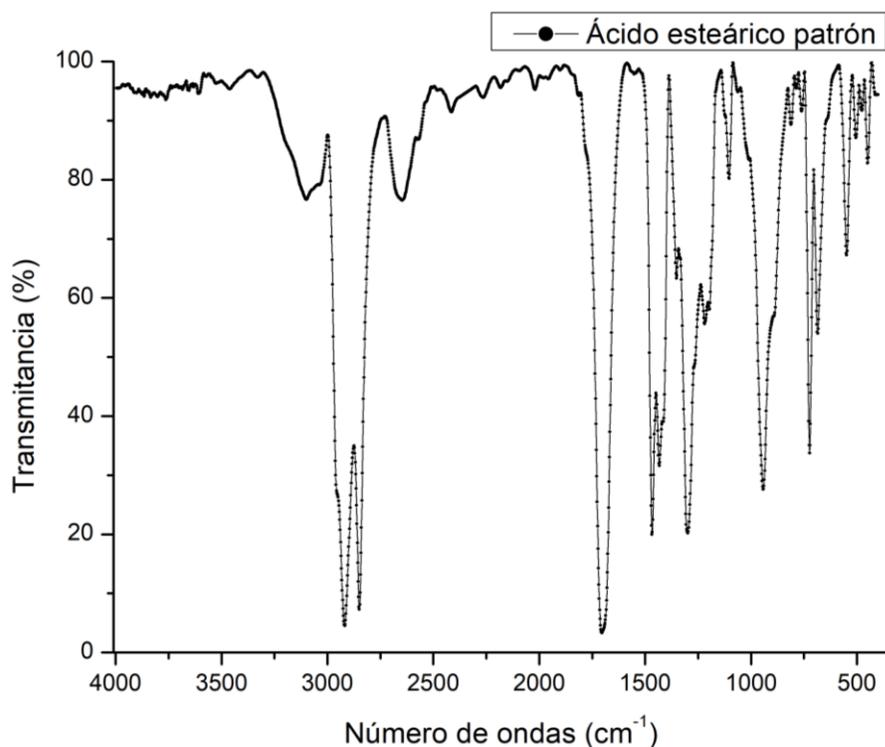


Figura 16: FTIR de ácido esteárico medido.

La respuesta vibracional de los ácidos grasos frente a radiación infrarroja es similar entre los elementos de la serie monoácida. Filipoulou et al. (2021) compila un conjunto de ácidos grasos, incluyendo el ácido esteárico (ver Figura 17). Las señales reportadas en tal publicación son las siguientes: 2919cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 2671cm^{-1} , 1703cm^{-1} , 1687cm^{-1} , 1474cm^{-1} , 1464cm^{-1} , 1431cm^{-1} , 1411cm^{-1} , 1296cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 944cm^{-1} , 729cm^{-1} , 720cm^{-1} , 690cm^{-1} , 550cm^{-1} .

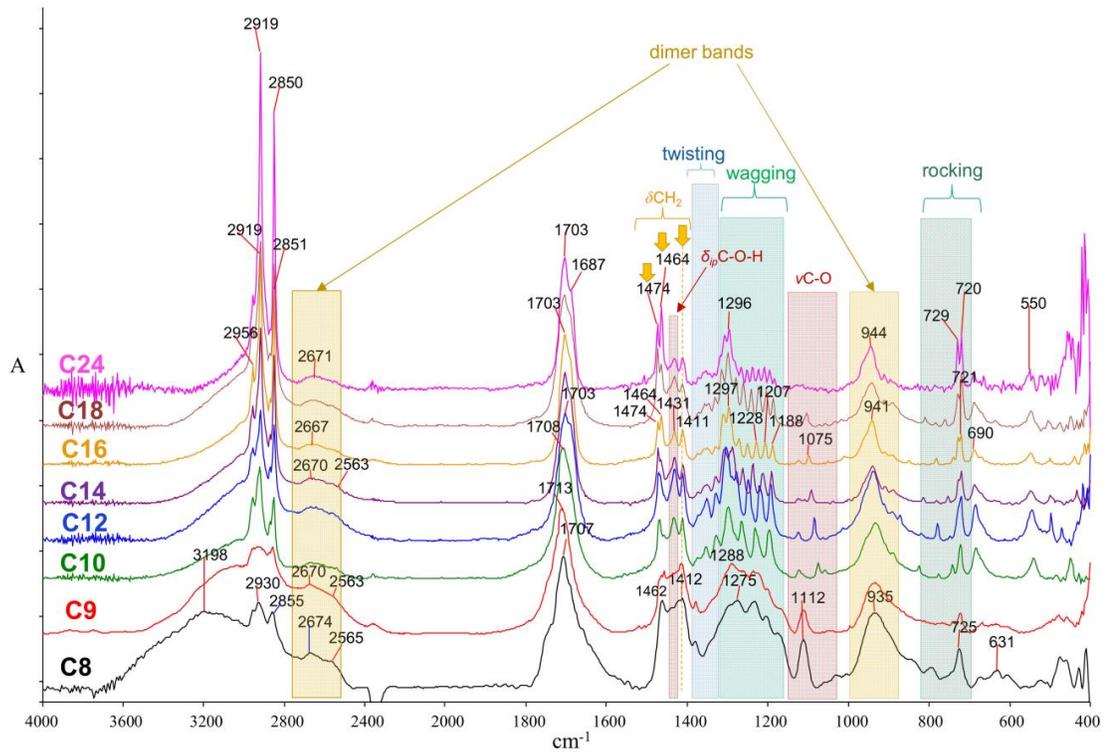


Figura 17: espectrograma FTIR de la serie C8, C9, C10, C12, C14, C16, C18 y C24.

La correspondencia entre la información conseguida desde la literatura y el espectrograma realizado es alta. Cada una de las señales más intensas en la muestra analizada está reportada con anterioridad, por lo que es esperable que también aparezcan en los compósitos. Las excepciones son las señales propias del grupo carboxilo protonado ($3600\text{-}2800\text{cm}^{-1}$), la vibración C-O del hidróxido (1100cm^{-1}), el *bending* del grupo C-O-H (1431 y 690cm^{-1}), y las visibles sólo en dímeros (2671 y 944cm^{-1}).

1.4 Fisisorción

1.4.1 Tipos de Isotermas

Como resultado del análisis por adsorción de gases se pueden conseguir diferentes tipos de isotermas dependiendo del material estudiado. Y no tan sólo las isotermas están organizadas, sino que las histéresis de éstas también. La clasificación que realizó la IUPAC [31] es:

Se identifican seis isotermas, nombradas I a VI (ver Figura 18, izquierda). De éstas sólo las isotermas IV a V presentan histéresis. A presiones parciales bajas se identifica en todas las clasificaciones una región lineal en la cual se respecta la ley de Henry [32].

La isoterma tipo I, o de tipo Langmuir, es cóncava respecto al eje P/P_0 , y converge a un valor límite de volumen adsorbido a P/P_0 cercano a la unidad. El propia de materiales microporosos con un área superficial pequeña.

La isoterma tipo II es común para materiales no porosos o macroporosos. Como puede verse a valores de P/P_0 altos, este tipo de materiales no restringen la formación de una adsorción en multicapa. Se puede distinguir un punto B que se corresponde con el comienzo de una linealidad en el rango medio de P/P_0 .

La isoterma tipo III se puede entender como la antítesis de la tipo I, ya que esta respuesta de un sistema es convexa con el eje P/P_0 , presentando poca adsorción a valores bajo de presión parcial y sin un límite de adsorción en multicapa a valores altos. Es un tipo raro, y se considera que su generación se debe a una interacción particular de adsorbato-adsorbente.

La isoterma tipo IV es una de la pocas en presentar una histéresis, es decir, el volumen adsorbido por la rama de adsorción es menor que el conseguido por la rama de desorción. Este comportamiento se debe a la presencia de una condensación capilar en las paredes de los mesoporos. Como consecuencia se asocia a materiales mesoporosos. También presenta una rápida adsorción a presión parcial baja y un límite a la formación de una multicapa a P/P_0 elevado.

La isoterma tipo V también presenta histéresis, similarmente a la tipo IV, pero en este caso va acompañada de una baja adsorbibilidad a presiones bajas, similar en este sentido a la tipo III, pero con un límite para la formación de la multicapa a presiones altas. Es una isoterma rara propia de materiales que interactúan muy poco con el adsorbato.

El último tipo de isoterma, la VI, presenta una forma escalonada, explicada por una adsorción en multicapa ordenada por etapas. La forma particular de esta clasificación no depende tan solo del material sino se ve modificada también por la temperatura de análisis. La obtención de este tipo puede darse al analizar con argón o kriptón a la temperatura de ebullición del nitrógeno molecular el carbón activado grafitico.

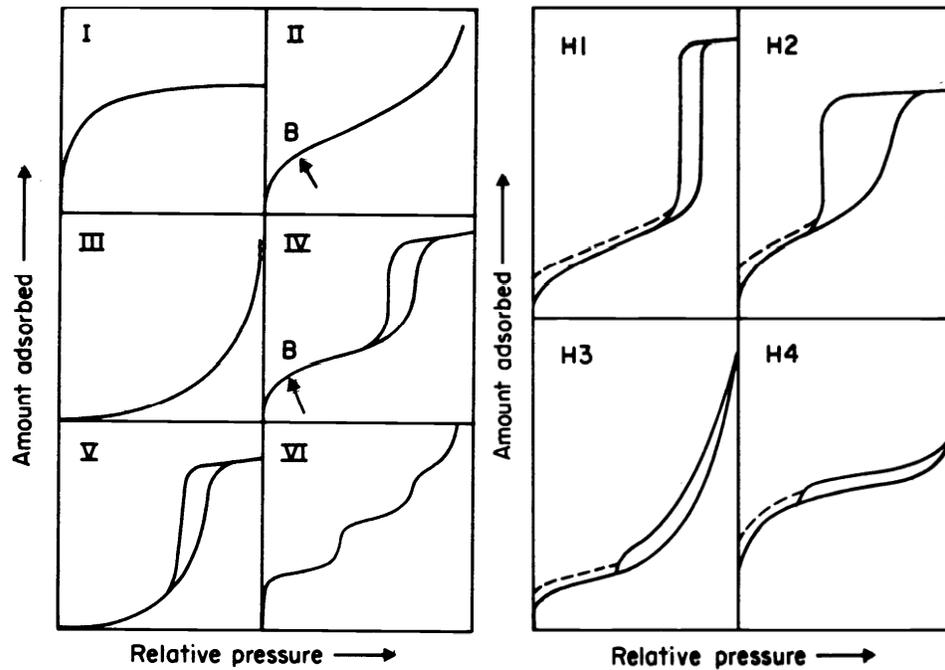


Figura 18: clasificación de isothermas (izquierda), e histéresis (derecha).

1.4.2 Tipos de histéresis

El proceso de histéresis presente durante la fisisorción de gases se produce por la condensación del adsorbato en poros de un adsorbente mesoporoso [31]. Se reconocen cuatro tipos de histéresis (ver Figura 18, derecha). Los casos más disímiles entre sí son H1 y H4, estando las tipo H2 y H3 como estados intermedios. La mayor diferencia grupal entre H1/H2 y H3/H4 está en que H1 y H2 dan cuenta de un límite superior para la formación de una multicapa a P/P_0 , mientras que este límite no está presente en el resto.

Las histéresis H1 y H2 presentan una retención al comenzar la desorción para luego liberar un gran volumen del gas adsorbido rápidamente dando así como resultado histéresis verticales. Esta retención es más duradera en el caso del tipo H2 frente a H1.

La clasificación H1 se asocia a materiales aglomerados, mientras que H2 se corresponde frecuentemente con geles de óxidos y vidrios porosos.

Las histéresis H3 y H4 no presentan una alta retención del adsorbato en superficie, por lo que a medida que baja P/P_0 el volumen adsorbido disminuye inmediatamente. La diferencia principal entre H3 y H4 no está en la histéresis en sí si no en la forma general que toma la isoterma. En el caso de la H3 la isoterma es altamente vertical, mientras que la H4 es más bien horizontal. Los materiales con los que se corresponde estas últimas dos clasificaciones son partículas agregadas laminares con poros en forma de rendijas y, particularmente H4, con microporosidad.

1.4.3 BET

El modelo BET desarrollado por Stephen Brunauer, P. H. Emmett y Edward Teller en 1938 [33]. Es una teoría que intenta explicar el proceso de adsorción física en la superficie de un material sólido. La utilidad de este modelo en particular está en la posibilidad de estimar el área superficial, pero está limitado para materiales no porosos.

1.4.4 BJH

El modelo BJH, desarrollado por Elliott Barrett, Leslie Joyner y Paul Haleda en 1951 [34], es un método para la estimación del volumen y área de un material poroso. Se destaca por entregar una distribución de poros del material analizado. No obstante, incluye suposiciones: los poros del material serían cilíndricos, y el volumen de gas adsorbido está en parte adsorbido físicamente en la pared del sólido y condensado capilarmente. Generalmente se reporta la distribución de poros por la rama de la desorción.

1.4.5 Dimensión fractal

La dimensión fractal aplicada al estudio de superficies permite saber el nivel de rugosidad de una muestra mediante la obtención de un índice. Así como el grupo Mandelbrot se haya entre una dimensión 1 y 2, con perímetro infinito pero con área finita, la dimensión fractal que dice relación con superficies se encuentra entre 2 y 3. Una dimensión fractal cercana a 2 habla de una superficie homogéneamente lisa, mientras que otra con un índice cercano a 3 dice relación con una estructura compleja que ocupa casi todo el volumen disponible.

El índice fue calculado mediante la metodología de Neimark-Kiselev (NK) [35]. Este método se corresponde con la resolución de las siguientes expresiones:

En primer lugar:

$$S_{lg} = \frac{RT}{\gamma} \int_n^{n^{max}} \ln(P_0/P) dn$$

Junto con la expresión:

$$a_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P_0/P)}$$

Donde

S_{lg} : es el área de interfase entre el adsorbato y vapor

R: es la constante de los gases universal

T: es la temperatura de adsorción

γ : es la tensión superficial del adsorbato

P_0/P : es el inverso de la presión relativa

n: es la cantidad de gas adsorbido

a_c : es la curvatura media de la interfase entre el adsorbato y el vapor.

D: es el índice fractal

La relación entre ambas ecuaciones es la siguiente:

$$S_{lg} = K(a_c)^{2-D}$$

De esta forma el gráfico $\log(S_{lg})$ contra $\log(a_c)$ enseña una línea recta, la cual permite la obtención del índice D.

1.5 Rayos X y modelos computacionales

1.5.1 Ley de Bragg

La ley de Bragg es una herramienta matemática que se ampara en la difracción de la luz para la determinación de planos cristalográficos, y en consecuencia estructuras cristalinas. Fue propuesta por en William Henry Bragg, y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 [36], lo que los hizo acreedores de un premio Nobel. La expresión en cuestión tiene la siguiente forma:

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

Donde:

- n: es el orden de difracción. Sólo puede tomar valores enteros.
- λ : es la longitud de onda incidente utilizada.
- d: es una distancia interplanar.
- Θ : es el valor de ángulo que forma el haz de luz y el detector respecto a la muestra.

En el contexto de este trabajo la longitud de onda utilizada se corresponde con la $K\alpha$ del cobre, la cual es igual a 1,54056Å. Cabe mencionar que el cobre presenta tanto una $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. La longitud de onda de esta segunda radiación es igual a 1,54439Å. Estudios que requieran de difractogramas muy precisos necesitan eliminar este segundo haz ya que puede llevar a la distorsión de señales [37].

1.5.2 Codificación CIF

Los archivos CIF, de las iniciales *Crystallographic Information File*, es un formato estándar para compilación de información cristalográfica, el cual está bien asentado en el área de la cristalografía, y es usado regularmente en publicaciones de *Acta Crystallographica*, por ejemplo [38]. Esta codificación fue impulsada por la IUCr (*Internation Union of Crystallography*) en 1991, cuya publicación está a nombre de S. Hall, F. Allen y L. Brown [39]. Los archivos CIF son de fácil programación y de fácil lectura, tanto computacional como humana. Su creación puede hacerse en cualquier editor de texto.

A continuación, se informa una lista con la propiedades mínimas programadas en los modelos creados en este trabajo. Un diccionario útil se haya disponible como el primer apéndice de la publicación original sobre el formato CIF [39].

```
_symmetry_space_group_name_H-M  
_cell_angle_alpha  
_cell_angle_beta  
_cell_angle_gamma  
_cell_length_a  
_cell_length_b  
_cell_length_c  
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```
_atom_site_label  
_atom_site_type_symbol  
_atom_site_fract_x  
_atom_site_fract_y  
_atom_site_fract_z
```

1.5.3 *Mercury*

Mercury es un software desarrollado para la visualización tridimensional de estructuras cristalinas. Su uso es gratuito, aunque tiene herramientas que sólo están disponibles bajo licencia otorgada por CSD (Cambridge Structural System). Fue desarrollado por CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre). Su publicación asociada está a nombre de Clare Macrae et al. la cual data de 2006 [40]. La versión utilizada en este trabajo se corresponde con «2020.3.0» cuya *Build* fue: «298224».

1.5.4 *Maud*

Maud (o MAUD, que nace por las iniciales *Material Analysis Using Diffraction*) es un *software* gratuito para el tratamiento de estructuras moleculares mediante difracción de rayos X, reflectividad y fluorescencia. Fue desarrollado por Luca Lutterotti en el año 2000 [41, 42]. Permite una refinación de estructuras cristalinas en formato CIF mediante el método de Rietveld de una manera sencilla y amigable.

2 Anexo de resultados

2.1 Tabla de fisorción de nitrógeno sobre el compuesto con Zn

Adsorción		Desorción	
Presión relativa	Volumen (cc/g)	Presión relativa	Volumen (cc/g)
0,0220150	0,7736	0,996905	26,4523
0,0498970	1,2633	0,980288	22,3099
0,0727440	1,5086	0,958137	17,0533
0,0922840	1,6662	0,934653	13,8130
0,118863	1,8402	0,914198	12,0652
0,142831	1,9626	0,892175	10,6882
0,162938	2,0508	0,866603	9,5492
0,181183	2,1209	0,849599	8,9860
0,209012	2,2101	0,818038	8,1130
0,237000	2,2591	0,803283	7,7941
0,253110	2,3201	0,782911	7,3786
0,272096	2,3650	0,754061	6,9178
0,301712	2,4194	0,737421	6,6678
0,318836	2,4698	0,713680	6,3892
0,341215	2,5274	0,683565	6,0634
0,351684	2,5413	0,671020	5,9321
0,384230	2,6184	0,648589	5,7195
0,407304	2,6898	0,624114	5,5207
0,428085	2,7452	0,599828	5,3176
0,447095	2,7995	0,573718	5,1116
0,476210	2,9124	0,561597	5,0207
0,498293	2,9895	0,531119	4,8116
0,521232	3,1026	0,510467	4,6785
0,542157	3,1966	0,486756	4,2063
0,563248	3,2957	0,472228	4,0053
0,587216	3,4302	0,449070	3,7809
0,604385	3,5596	0,414890	3,5415
0,625855	3,6773	0,398258	3,4457
0,649929	3,8759	0,382973	3,3583
0,671717	4,0661	0,345621	3,1662
0,695806	4,2011	0,337460	3,1160
0,712976	4,3637	0,317966	3,0175
0,735301	4,5991	0,302620	2,9369
0,752539	4,9873	0,261937	2,7459
0,775818	5,2632	0,244964	2,6521
0,800043	5,5799	0,226416	2,5501
0,820976	6,0417	0,205636	2,4297

0,840538	6,4983	0,184438	2,2961
0,865406	7,2608	0,151098	2,0626
0,884348	7,9053	0,139909	1,9623
0,909640	9,1287	0,115298	1,7452
0,932836	10,844	0,0885130	1,4676
0,952951	13,0734	0,0737590	1,2774
0,973361	16,8893	0,0486020	0,8950
0,996905	26,4523	0,0216890	0,2932

Tabla 9: valores de presión parcial y volumen adsorbido de la isoterma de la muestra Zn-estearato.

2.2 Tablas de fisorción de nitrógeno sobre el compuesto con Ti

2.2.1 Medición #1

Adsorción – medición #1		Desorción – medición #1	
Presión Relativa	Volumen (cc/g)	Presión Relativa	Volumen (cc/g)
0,048233	0,8074	0,996625	12,2569
0,103472	1,0362	0,938599	4,6693
0,156085	1,1320	0,898139	3,1484
0,205973	1,1720	0,841344	2,2959
0,257599	1,1835	0,786674	1,8514
0,307236	1,2042	0,735898	1,6118
0,354665	1,1858	0,682192	1,4402
0,407695	1,1897	0,628288	1,3070
0,455161	1,1761	0,582568	1,1927
0,506491	1,2509	0,519381	1,1069
0,558300	1,2807	0,471649	1,0479
0,606237	1,4035	0,414072	0,9853
0,659199	1,4502	0,362893	0,9133
0,705200	1,5159	0,312079	0,8413
0,751102	1,6019	0,259208	0,7450
0,801507	1,8392	0,206072	0,6575
0,851918	2,2649	0,153762	0,5075
0,903483	2,8252	0,101089	0,3148
0,947215	4,1721	0,047451	0,0079
0,996625	10,3471		

Tabla 10: primera isoterma medida para el compuesto con Ti.

2.2.2 Medición #2

Adsorción – medición #2		Desorción – medición #2	
Presión Relativa	Volumen (cc/g)	Presión Relativa	Volumen (cc/g)
0,050067	0,8014	0,997722	12,2569
0,104824	0,7820	0,937887	4,6693
0,156806	1,0250	0,897931	3,1484
0,206500	0,9247	0,840977	2,2959
0,257350	0,9086	0,785991	1,8514
0,308253	0,8068	0,733576	1,6118
0,358464	0,7436	0,683578	1,4402
0,410188	0,5654	0,627338	1,3070
0,455214	0,6827	0,572976	1,1927
0,504604	1,2209	0,529607	1,1069
0,557134	1,2212	0,472820	1,0479
0,608120	1,3003	0,414179	0,9853
0,655420	1,4352	0,362911	0,9133
0,706095	1,5286	0,311005	0,8413
0,755568	1,6551	0,259007	0,7450
0,803149	1,8403	0,205930	0,6575
0,852828	2,2574	0,153826	0,5075
0,900181	2,8693	0,100992	0,3148
0,946629	4,3948	0,047223	0,0079
0,997722	12,2569		

Tabla 11: segunda isoterma medida para el compósito con Ti.

2.2.3 Medición #3

Adsorción – medición #3		Desorción – medición #3	
Presión Relativa	Volumen (cc/g)	Presión Relativa	Volumen (cc/g)
0,050226	0,8231	0,995842	4,7638
0,104977	0,9716	0,949837	2,4149
0,156987	0,9955	0,897751	1,2399
0,205740	0,9744	0,837884	0,9015
0,258069	0,9148	0,784341	0,7024
0,308021	0,8340	0,735170	0,5928
0,357966	0,7257	0,684177	0,5188
0,409248	0,6190	0,627445	0,4028
0,455928	0,5669	0,572231	0,4087
0,508993	0,4792	0,529050	0,3801

0,559030	0,3836	0,472129	0,5014
0,609810	0,3086	0,414121	0,4468
0,660446	0,2408	0,362514	0,4896
0,706451	0,2732	0,310876	0,4783
0,757466	0,2499	0,259291	0,4357
0,805711	0,2665	0,206415	0,4030
0,855588	0,4152	0,153707	0,3127
0,902268	0,8368	0,100847	0,1653
0,952563	1,4902	0,047144	-0,1041
0,995842	4,7638		

Tabla 12: tercera isoterma medida para el compósito con Ti.

2.3 Señales infrarrojas del compósito con Zn

Señal	Número de ondas (cm ⁻¹)
1	3388,80
2	2919,22
3	2850,76
4	1543,01
5	1503,96
6	1395,49
7	1145,27
8	1117,06
9	1047,40
10	949,53
11	831,89
12	738,60
13	706,06
14	629,16
15	521,17
16	463,56
17	416,79

Tabla 13: picos más intensos presentes en el espectro FTIR del compósito con Zn.

2.4 Señales infrarrojas del compósito con Ti

Señal	Número de ondas (cm ⁻¹)
1	3601,13
2	3508,55
3	3456,47
4	2920,25
5	2850,82
6	2636,71
7	2304,96
8	2023,35
9	1897,97
10	1739,81
11	1573,93
12	1463,98
13	1427,34
14	1313,54
15	1111,01
16	1078,22
17	999,14
18	786,96
19	721,38
20	686,66
21	611,44
22	466,78

Tabla 14: picos más intensos presentes en el espectro FTIR del compósito con Ti.

2.5 Señales intensas en patrón de difracción del compuesto con Zn

Señal	2θ
1	2,0553
2	4,1180
3	6,1991
4	8,2803
5	10,3614
6	12,4794
7	14,5237
8	19,5148
9	19,7542
10	20,1594
11	20,8040
12	21,6512
13	22,6457
14	23,3824
15	23,8060
16	24,8742
17	27,9686
18	32,8488
19	59,3143

Tabla 15: enumeración de las señales más intensas del PDRX de la muestra de Zn-estearato.

2.6 Señales intensas en patrón de difracción del compuesto con Ti

Señal	2θ – M06 (°)	2θ – M07 (°)	2θ – M10 (°)	2θ – Ti-palmitato (°)	2θ – Ti-estearato (°)
1	4,194	4,102	3,033	3,4208	3,1603
2	7,698	7,679	5,596	6,8937	6,3280
3	11,350	11,280	8,177	10,4061	9,4958
4	19,240		13,400	22,5615	19,6621

Tabla 16: enumeración de las señales más intensas de los PDRX de los compósitos de titanio y distintas cadenas orgánicas.

2.7 Tabla comparativa entre el PDRX medido y el segundo modelo creado

Señal en el modelo 2	Señal en el compósito sintetizado	Plano(s) correspondiente	Observación
16,5032	16,6417	0 0 8	
17,1288		1 0 0	Señal bastante intensa en el modelo, la cual posiblemente esté presente dentro de la señal ancha de 008 (16,6417° 2θ en el compósito medido).
18,3248		0 1 8 y 0 1 7	La señal del modelo no presenta un par claro en el compósito medido.
18,5088	18,7412	1 0 -1	
18,8952	18,9807	0 1 5	
19,2448		1 0 12	La señal del modelo no presenta un par claro en el compósito medido.
19,5208	19,5148	0 1 4	La señal conseguida en el modelo es considerablemente menos intensa que la hallada en el compósito.
19,8152	19,7542	0 1 11	
20,0176	20,1594	1 0 -2	
20,6984	20,8040	0 1 12	
21,3424	21,5038	0 1 2	La señal en el compósito es un hombro de la señal 21,6512° 2θ.
21,6368	21,6512	1 0 -3	Ambas señales pertenecen a una señal ancha más un hombro en el PDRX del compósito.
22,6488	22,6457	1 -1 -2	
23,3112	23,3824	1 0 -4	
23,7712	23,8060	0 1 0	
24,1760	24,1927	1 0 15	La señal del compósito se halla en el hombro de la señal 23.806° 2θ anterior.
24,5624		1 1 8	La señal del modelo no presenta un par claro en el compósito medido.
24,8568	24,8742	0 0 12	La señal conseguida en el modelo es considerablemente menos intensa que la hallada en el compósito.
25,4456	25,4819	1 1 7	
25,8136	25,7950	1 -1 -8	

25,9608		1 0 16	Señal bastante intensa en el modelo, la cual posiblemente esté presente dentro de la señal ancha en 25,7950° 20.
26,3104		1 1 19	Esta señal del modelo no tiene un par claro en el compósito, pero probablemente se presente en el hombro de la señal 26,4765° 20.
26,4760	26,4765	1 1 6	
26,6968	26,7527	2 0 10	En el modelo se presentan bastante intensas.
26,8624	26.9369	-1 1 9 y 1 0 -6	
27,2120	27,1947	0 1 17	Ambas señales del compósito son poco intensas. Se confunden fácilmente con la línea base.
27,4512	27,4894	1 1 20	
27,8008	27,7841	1 0 17	Esta señal del modelo probablemente presente en el hombro de la señal 27,9683° 20.
28,0584	27,9683	1 -1 -10	
28,2976	28,3366	2 0 6	Esta señal del modelo probablemente presente en el hombro de la señal 27,9683° 20.
28,6840	28,8339	1 1 21	Esta señal del modelo probablemente presente en el hombro de la señal 28,9444° 20.
28,8128	28,9444	0 1 18	
29,0704	29,0733	2 0 5	Esta señal del modelo probablemente presente en el hombro de la señal 28,9444° 20.
29,3464	29,4969	1 -1 -11	
29,5304	29,5890	1 -1 7	Esta señal del modelo probablemente presente en el hombro de la señal 29,4969° 20.
29,6776		1 0 18	Esta señal del modelo no tiene un par claro en el compósito, pero ya que es poco intensa pudo haber desaparecido por el ruido de la línea base.
29,9720	30,0126	2 0 4	La señal del modelo es considerablemente más intensa que la del compósito.

30,2296		1 1 3	La señal del modelo no parece tener un par claro en el compósito.
30,4872		0 1 19	Estas tres señales del modelo posiblemente se encuentren en el hombro de la señal 31,0808° 2θ del compósito.
30,6344		1 0 -8	
30,7264		1 -1 -12	
30,9656	31,0808	2 0 18	
31,4624		1 1 23	
31,6648		1 1 2	
32,1064	32,0753	2 0 19	
32,1984		1 -1 -13	Esta señal del modelo no parece tener un par claro en el compósito.
32,5664	32,6462	1 0 -9	Si bien se identifica un pico en el PDRX del compósito éste está en como hombro de la señal 32,8488° 2θ.
32,7504	32,8488	2 1 16 y 2 1 -5	
33,0632	33,0514	2 -1 6	
33,1920	33,2172	1 1 1	
33,3392	33,3645	0 1 -6	
33,5232	33,4934	1 0 20	La señal del compósito es menos intensa que la obtenida en el modelo.
33,7256	33,7881	1 -1 -14	
33,9832	33,9907	1 -1 10	La señal del compósito se halla como hombro de la señal 33,7881° 2θ.
34,0752	34,1196	2 -1 8 y 2 1 13	

Tabla 17: comparación de las señales del compósito medido frente al segundo modelo, indicándose el/los plano(s) correspondientes y observaciones relevantes.

3 Archivos CIF

3.1 Archivo CIF del compuesto con Zn

_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'			
_cell_angle_alpha		56.893674	
_cell_angle_beta		57.802441	
_cell_angle_gamma		90	
_cell_formula_units_Z		8	
_cell_length_a		6.678	
_cell_length_b		4.8509	
_cell_length_c		66.371968	
loop_			
_symmetry_equiv_pos_as_xyz			
x,y,z			
-x,-y,-z			
loop_			
_atom_site_label			
_atom_site_type_symbol			
_atom_site_fract_x			
_atom_site_fract_y			
_atom_site_fract_z			
1	O	0.187251	0.043203 0.331138
2	O	0.545649	0.084087 0.297338
3	C	0.325477	0.056735 0.30566
4	C	0.151477	0.061614 0.297035
5	C	0.278945	0.076691 0.268922
6	C	0.093203	0.080586 0.261836
7	C	0.220072	0.095663 0.233723
8	C	0.032646	0.099465 0.22687
9	C	0.160088	0.114716 0.198734
10	C	0.10013	0.133595 0.163768
11	C	0.040146	0.152442 0.128779
12	Zn	0.469925	0.190424 0.460395
13	Zn	0.204275	0.472097 0.41818
14	O	0.540597	0.626055 0.447644
15	O	0.307641	0.126944 0.443705
16	O	0.06078	0.640894 0.444031
17	O	0.100759	0.817249 0.392655
18	O	0.347621	0.303094 0.392328
19	O	0.629276	0.844804 0.341605
20	O	0.612973	0.396757 0.344542
21	O	0.591026	0.817249 0.392655
22	C	0.527453	0.499059 0.359927
23	Zn	0.467228	0.971994 0.41818
24	Zn	0.941172	0.971994 0.41818
25	Zn	0.938476	0.753563 0.375964
26	O	0.817401	0.12677 0.443728
27	O	0.86768	0.317758 0.388739
28	C	0.972662	0.118518 0.191881
29	C	0.912555	0.137191 0.156915
30	C	0.852721	0.156244 0.121926
31	C	0.980038	0.171321 0.093813
32	C	0.920054	0.190168 0.058824
33	C	0.859947	0.208841 0.023858
34	C	0.792737	0.175091 0.086937
35	C	0.732629	0.19397 0.051971
36	C	0.672645	0.212817 0.016982
37	O	0.779247	0.099357 0.494732
38	O	0.795551	0.547405 0.491795
39	C	0.880948	0.444929 0.476433

Tabla 18: archivo CIF del modelo construido para el compuesto con Zn.

3.2 Archivos CIF del compuesto con Ti

Modelo 1					Modelo 2				
_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'					_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'				
_cell_angle_alpha 90					_cell_angle_alpha 90				
_cell_angle_beta 29.977292					_cell_angle_beta 29.977256				
_cell_angle_gamma 90					_cell_angle_gamma 90				
_cell_formula_units_Z 8					_cell_formula_units_Z 8				
_cell_length_a 10.61304269					_cell_length_a 10.93886584				
_cell_length_b 7.885341349					_cell_length_b 8.16840511				
_cell_length_c 63.27219583					_cell_length_c 63.48696249				
loop_					loop_				
_symmetry_equiv_pos_as_xyz					_symmetry_equiv_pos_as_xyz				
x,y,z					x,y,z				
-x,-y,-z					-x,-y,-z				
loop_					loop_				
_atom_site_label					_atom_site_label				
_atom_site_type_symbol					_atom_site_type_symbol				
_atom_site_fract_x					_atom_site_fract_x				
_atom_site_fract_y					_atom_site_fract_y				
_atom_site_fract_z					_atom_site_fract_z				
1	Ti	0.833132	0.05096	0.476751	1	Ti	0.83313	0.050958	0.476752
2	O	0.99891	0.310925	0.4667	2	O	0.998908	0.310921	0.466701
3	O	0.781138	0.200464	0.455246	3	O	0.781135	0.200462	0.455247
4	Ti	0.411645	0.296647	0.512274	4	Ti	0.411642	0.29665	0.512275
5	O	0.501084	0.189074	0.533301	5	O	0.501082	0.189076	0.533302
6	O	0.718856	0.299535	0.544755	6	O	0.718855	0.299536	0.544756
7	O	0.084072	0.320207	0.581527	7	O	0.084069	0.320215	0.581528
8	Ti	0.333123	0.550958	0.476751	8	Ti	0.333119	0.550961	0.476753
9	O	0.415927	0.179791	0.418473	9	O	0.415922	0.179793	0.418474
10	Ti	0.088351	0.203359	0.487724	10	Ti	0.088346	0.203365	0.487726
11	O	0.215701	0.366439	0.483912	11	O	0.215697	0.366444	0.483913
12	O	0.417195	0.484757	0.49279	12	O	0.417192	0.48476	0.492791
13	O	0.082796	0.015231	0.50721	13	O	0.082792	0.015238	0.507211
14	O	0.28429	0.133549	0.516088	14	O	0.284287	0.133554	0.516089
15	O	0.698136	0.56933	0.407019	15	O	0.698132	0.569328	0.40702
16	C	0.810869	0.649224	0.368966	16	C	0.81085	0.489427	0.36897
17	O	0.95168	0.756641	0.353158	17	O	0.974242	0.397129	0.349285
18	C	0.69657	0.578257	0.365189	18	C	0.696588	0.560417	0.365186
19	C	0.803613	0.65526	0.324239	19	C	0.803619	0.483409	0.324238
20	C	0.680168	0.577967	0.322893	20	C	0.680211	0.560727	0.322886
21	C	0.786825	0.654721	0.281974	21	C	0.786857	0.483968	0.281968
22	C	0.662112	0.576549	0.280973	22	C	0.662183	0.562165	0.280961
23	C	0.769126	0.653533	0.240026	23	C	0.769184	0.485176	0.240015
24	C	0.644413	0.575361	0.239025	24	C	0.64451	0.563373	0.239008
25	C	0.751427	0.652345	0.198078	25	C	0.751511	0.486384	0.198062
26	C	0.626714	0.574173	0.197077	26	C	0.626837	0.56458	0.197056
27	C	0.733727	0.651157	0.15613	27	C	0.733839	0.487591	0.15611
28	C	0.609015	0.572986	0.155129	28	C	0.609164	0.565788	0.155103
29	C	0.716028	0.64997	0.114182	29	C	0.716166	0.488799	0.114157
30	C	0.591316	0.571798	0.113181	30	C	0.591491	0.566995	0.11315
31	C	0.698369	0.648756	0.072226	31	C	0.698454	0.489979	0.07221
32	C	0.57367	0.570573	0.071224	32	C	0.573763	0.568167	0.071207
33	C	0.680726	0.647526	0.030268	33	C	0.680718	0.491149	0.030268
34	C	0.556032	0.569339	0.029265	34	C	0.556022	0.569334	0.029265
35	O	0.19815	0.069327	0.407019	35	O	0.198145	0.069331	0.40702
36	C	0.310884	0.149221	0.368966	36	C	0.310878	0.149223	0.368967
37	O	0.451694	0.256639	0.353157	37	O	0.451689	0.256639	0.353158
38	C	0.196585	0.078255	0.365189	38	C	0.196579	0.078258	0.36519
39	C	0.303628	0.155258	0.324239	39	C	0.303621	0.155259	0.32424
40	C	0.180182	0.077964	0.322893	40	C	0.180175	0.077967	0.322894
41	C	0.286839	0.154718	0.281973	41	C	0.286832	0.154719	0.281974
42	C	0.162127	0.076546	0.280973	42	C	0.162119	0.076549	0.280974
43	C	0.26914	0.15353	0.240025	43	C	0.269132	0.153531	0.240026
44	C	0.144428	0.075359	0.239025	44	C	0.144419	0.07536	0.239026
45	C	0.251441	0.152343	0.198077	45	C	0.251432	0.152343	0.198078

46	C	0.126728	0.074171	0.197077	46	C	0.126719	0.074172	0.197078
47	C	0.233742	0.151155	0.156129	47	C	0.233732	0.151155	0.15613
48	C	0.109029	0.072983	0.155129	48	C	0.109019	0.072984	0.15513
49	C	0.216043	0.149967	0.114181	49	C	0.216032	0.149966	0.114182
50	C	0.09133	0.071796	0.11318	50	C	0.091319	0.071796	0.113181
51	C	0.198384	0.148754	0.072225	51	C	0.198373	0.148752	0.072226
52	C	0.073684	0.070571	0.071223	52	C	0.073673	0.070571	0.071224
53	C	0.180741	0.147524	0.030268	53	C	0.180729	0.147522	0.030269
54	C	0.056046	0.069337	0.029265	54	C	0.056034	0.069336	0.029266
Modelo 3					Modelo 4				
_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'					_symmetry_space_group_name_H-M 'P-1'				
_cell_angle_alpha 91.802856					_cell_angle_alpha 91.802856				
_cell_angle_beta 31.195791					_cell_angle_beta 31.195791				
_cell_angle_gamma 90					_cell_angle_gamma 90				
_cell_formula_units_Z 8					_cell_formula_units_Z 8				
_cell_length_a 10.86255					_cell_length_a 10.86255				
_cell_length_b 8.1114361					_cell_length_b 8.1114361				
_cell_length_c 54.03021					_cell_length_c 54.03021				
loop_					loop_				
_symmetry_equiv_pos_as_xyz					_symmetry_equiv_pos_as_xyz				
x,y,z					x,y,z				
-x,-y,-z					-x,-y,-z				
loop_					loop_				
_atom_site_label					_atom_site_label				
_atom_site_type_symbol					_atom_site_type_symbol				
_atom_site_fract_x					_atom_site_fract_x				
_atom_site_fract_y					_atom_site_fract_y				
_atom_site_fract_z					_atom_site_fract_z				
1	Ti	0.828402	0.046087	0.476751	1	Ti	0.828402	0.046087	0.476751
2	O	0.992135	0.303946	0.4667	2	O	0.992135	0.303946	0.4667
3	O	0.772033	0.191084	0.455246	3	O	0.772033	0.191084	0.455246
4	Ti	0.671599	0.453922	0.523249	4	Ti	0.671599	0.453922	0.523249
5	Ti	0.414143	0.299219	0.512274	5	Ti	0.414143	0.299219	0.512274
6	O	0.507859	0.196053	0.533301	6	O	0.507859	0.196053	0.533301
7	O	0.727962	0.308915	0.544755	7	O	0.727962	0.308915	0.544755
8	O	0.100658	0.337293	0.581527	8	O	0.100658	0.337293	0.581527
9	O	0.39934	0.162705	0.418473	9	O	0.39934	0.162705	0.418473
10	Ti	0.085853	0.200786	0.487724	10	Ti	0.085853	0.200786	0.487724
11	O	0.212428	0.363067	0.483912	11	O	0.212428	0.363067	0.483912
12	O	0.415729	0.483246	0.49279	12	O	0.415729	0.483246	0.49279
13	O	0.084263	0.016742	0.50721	13	O	0.084263	0.016742	0.50721
14	O	0.287563	0.136921	0.516088	14	O	0.287563	0.136921	0.516088
15	C	0.986433	0.980718	0.071225	15	C	0.986433	0.980718	0.071225
16	C	0.960259	0.970691	0.029267	16	C	0.960259	0.970691	0.029267
17	C	0.012616	0.990726	0.113181	17	C	0.012616	0.990726	0.113181
18	O	0.679219	0.549843	0.407019	18	O	0.679219	0.549843	0.407019
19	C	0.784211	0.621762	0.368966	19	C	0.784197	0.461968	0.368969
20	O	0.921805	0.725866	0.353158	20	O	0.943583	0.365547	0.349285
21	C	0.669143	0.550003	0.365189	21	C	0.669165	0.532165	0.365186
22	C	0.767855	0.618424	0.324239	22	C	0.767865	0.446576	0.324237
23	C	0.644135	0.540849	0.322893	23	C	0.644183	0.52361	0.322885
24	C	0.742468	0.609026	0.281974	24	C	0.742504	0.438277	0.281967
25	C	0.617552	0.530645	0.280973	25	C	0.617625	0.516262	0.28096
26	C	0.716234	0.599047	0.240026	26	C	0.716297	0.430693	0.240014
27	C	0.591318	0.520666	0.239025	27	C	0.591418	0.508677	0.239007
28	C	0.690001	0.589068	0.198078	28	C	0.690089	0.423108	0.198062
29	C	0.565085	0.510687	0.197077	29	C	0.56521	0.501093	0.197055
30	C	0.663767	0.579089	0.156129	30	C	0.663882	0.415524	0.156109
31	C	0.538851	0.500707	0.155129	31	C	0.539003	0.493508	0.155102
32	C	0.637534	0.56911	0.114181	32	C	0.637675	0.40794	0.114156
33	C	0.512617	0.490728	0.113181	33	C	0.512796	0.485924	0.113149
34	C	0.611339	0.559103	0.072226	34	C	0.61143	0.400329	0.072209
35	C	0.486435	0.48071	0.071224	35	C	0.486535	0.478306	0.071206
36	C	0.585159	0.549079	0.030268	36	C	0.585161	0.39271	0.030268
37	C	0.460261	0.470683	0.029265	37	C	0.460261	0.470683	0.029265
38	O	0.179233	0.04984	0.407019	38	O	0.179233	0.04984	0.407019

39	C	0.284225	0.121759	0.368966	39	C	0.284225	0.121759	0.368966
40	O	0.421819	0.225863	0.353157	40	O	0.421819	0.225863	0.353157
41	C	0.169157	0.050001	0.365189	41	C	0.169157	0.050001	0.365189
42	C	0.267869	0.118422	0.324239	42	C	0.267869	0.118422	0.324239
43	C	0.144149	0.040846	0.322893	43	C	0.144149	0.040846	0.322893
44	C	0.242482	0.109024	0.281973	44	C	0.242482	0.109024	0.281973
45	C	0.117566	0.030642	0.280973	45	C	0.117566	0.030642	0.280973
46	C	0.216248	0.099045	0.240025	46	C	0.216248	0.099045	0.240025
47	C	0.091332	0.020663	0.239025	47	C	0.091332	0.020663	0.239025
48	C	0.190015	0.089065	0.198077	48	C	0.190015	0.089065	0.198077
49	C	0.065099	0.010684	0.197076	49	C	0.065099	0.010684	0.197076
50	C	0.163781	0.079086	0.156129	50	C	0.163781	0.079086	0.156129
51	C	0.038865	0.000705	0.155128	51	C	0.038865	0.000705	0.155128
52	C	0.137548	0.069107	0.114181	52	C	0.137548	0.069107	0.114181
53	C	0.111353	0.0591	0.072225	53	C	0.111353	0.0591	0.072225
54	C	0.085174	0.049077	0.030268	54	C	0.085174	0.049077	0.030268

Tabla 19: archivos CIF de los modelos construidos para el compósito con Ti.

4 Referencias

- [1] D. L. Graf, «Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates,» *American mineralogist: Journal of earth and planetary materials*, vol. 46, nº 11-12, pp. 1283-1316, 1961.
- [2] A. Bouibes, A. Zaoui y D. Tunega, «Bonds, bands and elasticity of smithsonite rock,» *Solid state communications*, vol. 166, pp. 76-82, 2013.
- [3] S. Ghose, «The crystal structure of hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$,» *Acta crystallographica*, vol. 17, nº 8, pp. 1051-1057, 1964.
- [4] W. Zabinski, «The problem of stacking order in natural hydrozincite,» *The Canadian Mineralogist*, vol. 8, nº 5, pp. 649-652, 1964.
- [5] V. C. Farmer, Mineralogical Society Monograph 4: the infrared spectra of minerals, Mineral society of Great Britain and Ireland, 1974.
- [6] S. Musić, S. Popović, M. Maljković y Đ. Dragčević, «Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 347, nº 1-2, pp. 324-332, 2002.
- [7] D. Stoilova, V. Koleva y V. Vassileva, «Infrared study of some synthetic phases of malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$)-Hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) series,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 58, nº 9, pp. 2051-2059, 2002.
- [8] M. C. Hales y R. L. Frost, «Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite,» *Polyhedron*, vol. 26, nº 17, pp. 4955-4962, 2007.
- [9] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. A. Dar y H. S. Shin, «Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles,» *Journal of alloys and Compounds*, vol. 461, nº 1-2, pp. 66-71, 2008.
- [10] R. Sanna, G. De Giudici, A. M. Scorciapino, C. Floris y M. Casu, «Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy,» *American Mineralogist*, vol. 98, nº 7, pp. 1219-1226, 2013.
- [11] D. T. Cromer y K. Herrington, «The structures of Anatase and Rutile,» *Journal of the american chemical society*, vol. 77, nº 18, pp. 4708-4709, 1995.
- [12] J. F. Bandield, D. R. Veblen y D. J. Smith, «The identification of naturally occurring $TiO_2(B)$ by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-square refinement,» *American mineralogist*, vol. 76, nº 3-4, pp. 343-353, 1991.

- [13] W. H. Baur, «Atomabstände und bindungswinkel im brookit,» *Acta crystallographica*, vol. 14, n° 3, pp. 214-216, 1961.
- [14] R. Marchand, L. Brohan y M. Tournoux, «TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇,» *Materials research bulletin*, vol. 15, n° 8, pp. 1129-1133, 1980.
- [15] P. Y. Simons y F. Dachille, «The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂,» *Acta crystallographica*, vol. 23, n° 2, pp. 334-336, 1967.
- [16] C. Prewitt y R. Downs, «High-pressure crystal chemistry,» de *Reviews in mineralogy*, Washington, Mineralogy Society of America, 1998, pp. 283-318.
- [17] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand y M. Tournoux, «New Hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂,» *Journal of solid state chemistry*, vol. 81, n° 1, pp. 78-82, 1989.
- [18] R. Ma y T. Sasaki, «Nanosheets of oxides and hydroxides: ultimate 2D charge-bearing functional crystallites,» *Advanced materials*, vol. 22, n° 45, pp. 5082-5104, 2010.
- [19] D. Groult, C. Mercey y B. Raveau, «Nouveaux oxydes à structure en feuillet: Les titanates de potassium non-stoechiométriques K_x(MyTi_{2-y})O₄,» *Journal of solid state chemistry France*, vol. 32, n° 3, pp. 289-296, 1980.
- [20] S. Abrahamsson y M. Innes, «The crystal structure of O-ethyl S-(5-carboxypentyl)dithiocarbonate,» *Acta Crystallographica Section B*, vol. 30, pp. 721-725, 1974.
- [21] F. Kaneko, J. Yano, H. Tsujiuchi, K. Tashiro y M. Suzuki, «Two martensitic transitions in the opposite directions in pentadecanoic acid,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 2, pp. 327-330, 1998.
- [22] K. Sato y M. Kobayashi, *Crystals: Growth, properties and applications*, Vol 13, Berlin Springer Verlag, 1991.
- [23] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig y H. A. J. Oonk, «Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid,» *New Journal of Chemistry*, vol. 31, n° 6, pp. 947-957, 2007.
- [24] T. Kobayashi, M. Kobayashi y H. Tadokoro, «Polymorphism in n-Fatty Acids and Vibrational Spectra: New Modifications (A 2 and A 3 Forms) of Even-Numbered n-Fatty Acids,» *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 104, n° 3-4, pp. 193-206, 1984.
- [25] T. R. Lomer, «The Crystal and Molecular Structure of Lauric Acid (Form A1),» *Acta Crystallographica*, vol. 16, pp. 984-988, 1963.

- [26] E. von Sydow, «On the Structure of the Crystal Form A of Lauric Acid,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 10, nº 1, pp. 1-8, 1956.
- [27] M. Goto y E. Asada, «The Crystal Structure of the B-form of Stearic Acid,» *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, vol. 51, nº 9, pp. 2456-2459, 1978.
- [28] R. F. Holland y J. R. Nielsen, «Infrared Spectra of Single Crystals. Part II Four Forms of Octadecanoic Acid,» *Journal Of Molecular Spectroscopy*, vol. 9, pp. 436-460, 1962.
- [29] W. Beckmann, R. Boistelle y K. Sato, «Solubility of the A, B, and C Polymorphs of Stearic Acid in Decane, Methanol, and Butanone,» *Journal of Chemistry & Engineering Data*, vol. 29, pp. 211-214, 1984.
- [30] L. J. F. C. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Spinger Science & Business Media, 1975.
- [31] K. S. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984),» *Pure and applied chemistry*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1984.
- [32] W. Henry, «III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures,» *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, vol. 93, pp. 29-42, 1803.
- [33] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers,» *Journal of the american chemical society*, vol. 60, nº 2, pp. 309-319, 1938.
- [34] E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda, «The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,» *Journal of the american chemical society*, vol. 73, nº 1, pp. 373-380, 1951.
- [35] A. V. Neimark, «Calculating surface fractal dimension of adsorbents,» *Adsorption science & technology*, vol. 7, nº 4, pp. 210-219, 1990.
- [36] W. H. Bragg y W. L. Bragg, «The reflection of X-rays by crystals,» *Proceedings of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical and physical character*, vol. 88, nº 605, pp. 428-438, 1913.
- [37] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch y E. Förster, «K α and K β x-ray emission spectra of copper,» *Physical review A*, vol. 51, nº 1, pp. 283-296, 1995.
- [38] I. D. Brown y B. McMahon, «CIF: the computer language of crystallography,» *Acta crystallographica section B: structural science*, vol. 58, nº 3, pp. 317-324, 2002.
- [39] S. R. Hall, F. H. Allen y I. D. Brown, «The crystallographic information file (CIF): a new standar archive file for crystallography,» *Acta crystallographica section A: foundations of chystallography*, vol. 47, nº 6, pp. 655-685, 1991.

- [40] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor y J. V. D. Streek, «Mercury: visualization and analysis of crystals structures,» *Journal of applied crystallography*, vol. 39, nº 3, pp. 453-457, 2006.
- [41] L. Lutterotti, «Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration,» *Acta crystallogr. A.*, vol. 56, p. s54, 2000.
- [42] L. Lutterotti, «Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction,» *Nuclear instrument and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms*, vol. 268, nº 3-4, pp. 334-340, 2010.
- [43] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller y A. V. Neimark, «Density functional theory model for calculating pore size distribution: pore structure of nanoporous catalysts,» *Advances in colloid and interface science*, vol. 76, pp. 203-226, 1998.
- [44] P. Tarazona, U. M. B. Marconi y R. Evans, «Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids: non-local versus local density functionals,» *Molecular physics*, vol. 60, nº 3, pp. 573-595, 1987.
- [45] P. I. Ravikovitch y A. V. Neimark, «Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials,» *Langmuir*, vol. 22, nº 26, pp. 11171-11179, 2006.
- [46] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch y M. Thommes, «Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons,» *Carbon*, vol. 47, nº 7, pp. 1617-1628, 2009.
- [47] A. Filipoulou, S. Vlachou y S. C. Boyatzis, «Fatty acids and their metal salts: a review of their infrared spectra in light of their presence in cultural heritage,» *Molecules*, vol. 26, nº 19, p. 6005, 2021.