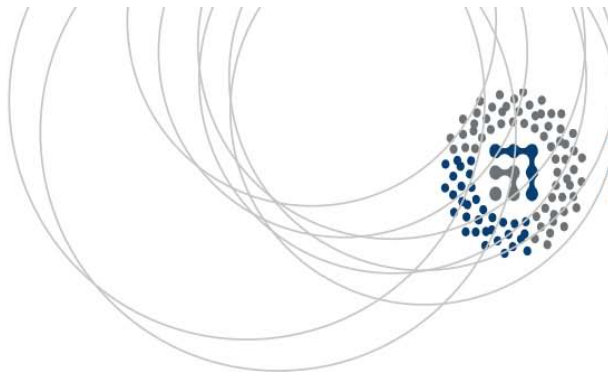




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

AEROGELLES: NUEVAS RUTAS DE SÍNTESIS

MEMORIA PRESENTADA POR ASIER BÁRBARA TOLEDO

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: 23/06/2014

DIRECTORES: OSCAR CASTILLO Y GARIKOITZ BEOBIDE

DEPARAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS.....	2
1.2. GELES	5
1.2.1. Tipos de geles	5
1.3. PROCESADO DE LOS GELES.....	7
1.3.1. Proceso sol-gel.....	7
1.3.2. Aerogeles	9
1.3.2.1. Síntesis de aerogeles: Secado supercrítico	10
1.3.3. Xerogeles.....	11
1.3.3.1. Síntesis de xerogeles: Secado convencional	12
1.3.4. Criogeles.....	13
1.3.4.1. Síntesis de criogeles: Liofilización.....	13
1.3.5. Comparación de las propiedades físicas.....	13
1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	14
1.4.1. Adsorción física de gases	14
1.4.1.1. Fases de la adsorción física de nitrógeno.....	17
1.4.2. Ajuste de BET.....	18
1.4.3. Modelo BJH.....	19
1.5. OBJETIVO DEL PROYECTO.....	20
2. DESARROLLO.....	21
2.1. PREPARACIÓN DE LOS GELES DE SÍLICA.....	21
2.2. SÍNTESIS DEL XEROGEL	22
2.3. SÍNTESIS DEL AEROGEL	23
2.4. SÍNTESIS DEL CRIOGEL	24

2.5. SÓLIDO-GEL	25
2.5.1. Selección de los reactivos.....	25
2.5.1.1. Imidazol	26
2.5.1.2. Pirazina.....	27
2.5.1.3. 2,2,-dimetil-1-propanol.....	28
2.5.2. Sólido-Gel I: Imidazol.....	29
2.5.3. Sólido-Gel II: Pirazina.....	31
2.5.3.1. SG-II. Ruta 1	31
2.5.3.2. SG-II. Ruta 2	32
2.5.3. Sólido-Gel III: 2,2-dimetil-1-propanol.....	34
2.5.3.1. SG-III. Ruta 1	34
2.5.3.2. SG-III. Ruta 2.....	35
2.5.3.3. SG-III. Ruta 3.....	35
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4. CONCLUSIÓN.....	41
5. BIBLIOGRAFÍA	42

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Hoy día los materiales pueden ser clasificados de diversas maneras. Muchas de ellas están relacionadas con la finalidad particular que ofrecen dichos materiales, como por ejemplo el aislamiento térmico o acústico, la absorción de sustancias, etc. Estas clasificaciones, pese a ser útiles, son limitadas y por ello no cubren toda la gama de materiales.

Por lo tanto, el método tradicional de clasificación con respecto a la distribución básica estructural, es el más útil. O dicho de otro modo, la clasificación en relación a la cantidad de espacio libre que contienen, que permite distinguir los materiales porosos de los no porosos. Los materiales porosos, o sea, aquellos que contienen numerosos huecos o espacios vacíos dentro de su estructura, y los no porosos que poseen relativamente pocos o ninguno, presentan marcadas diferencias en sus propiedades físicas y en su comportamiento además de en su estructura.

Así pues, generalmente y exceptuando algunos casos, los materiales porosos absorben o permiten la penetración de agua y otras sustancias, mientras que los no porosos no son accesibles, aunque pueden presentar cierta adsorción superficial [1].

En la actualidad se intentan encontrar materiales porosos adaptados para cada aplicación. Por ello hay un gran interés en el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis que permitan la fabricación de materiales porosos que combinen diversas propiedades.

Los materiales porosos presentan un amplio campo de aplicaciones, desde la catálisis, adsorción, detección y separación, hasta la biotecnología debido a su elevada área superficial, estructura modificable, tamaño de poro y propiedades superficiales. Las áreas superficiales pueden alcanzar valores de hasta miles de metros cuadrados por gramo, dependiendo del material. Estos materiales consisten en matrices de carbono, compuestos inorgánicos (sílice, zeolitas, óxidos metálicos, etc.), compuestos orgánicos (polímeros, geles, etc.), o compuestos metal-orgánicos (MOFs) que se describirán más adelante [2].

1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS

Los sistemas porosos son de naturaleza diferente, lo que conlleva que los poros que los constituyen presenten una gran variedad de formas y tamaños. Es importante conocer su tamaño ya que influye en las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro. La Tabla 1 muestra la clasificación de los poros en función del tamaño adoptada oficialmente por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [3].

Tabla 1.- Clasificación de los poros en función del tamaño.

Tipo de poro	Tamaño de poro
Microporo	< 2 nm
Mesoporo	2 nm – 50 nm
Macroporo	> 50 nm

Esta clasificación se basa en las propiedades que manifiestan las isotermas de adsorción de los diferentes poros en función de su tamaño. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son aproximados ya que los procesos de adsorción no sólo dependen del tamaño de poro, sino también de su geometría y de las características de la molécula que se adsorbe. Pese a que la mayoría de materiales porosos poseen las tres clases de poros en su red interna, es común referirse a materiales micro-, meso- o macroporosos. Con esta nomenclatura se hace referencia a que la porosidad de dicho material está concentrada principalmente en una determinada zona del rango de poros. Por otro lado, también es común denominar sólido no poroso a aquel que no posee ni microporos ni mesoporos [4].

A continuación se describen brevemente algunos de los ejemplos de materiales microporosos más estudiados.

Zeolitas: Son materiales cristalinos microporosos (Figura 1). Debido al tamaño y disposición ordenada de los poros en su estructura y a la gran área superficial que presentan, son muy utilizados como adsorbentes o como catalizadores. La porosidad que presentan se caracteriza por poseer periodicidad dentro de una estructura cristalina formada generalmente por una red de un aluminosilicato, aunque también existen zeolitas con base de sílice, óxido de titanio o aluminofosfato. Las zeolitas se

clasifican según la red de conectividad que presentan sus constituyentes, en este aspecto existen en torno a 218 tipos de zeolitas [5]. En particular, las zeolitas que cuentan con una estructura de canales interconectados tienen un enorme potencial como materiales que seleccionan y reconocen moléculas por su tamaño y forma. Por ello también se les conoce como tamices moleculares con perfil selectivo [6].

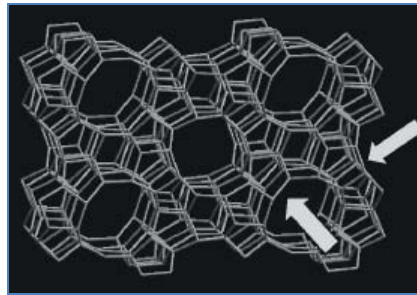


Figura 1.- Estructura de la familia de las zeolitas MFI. Las flechas indican la dirección de dos sistemas de canales interconectados. La abertura de los poros está entre 5.2 y 5.6 Å.

Carbón activado: Se obtiene al pirolizar, bajo condiciones controladas, materiales carbonosos como el carbón, la madera o el petróleo, entre otros. Presenta excelentes propiedades adsorbentes debido a su estructura porosa, que le otorga áreas superficiales internas muy elevadas. La materia prima a partir de la que se prepara el carbón activado presenta un papel fundamental al determinar la habilidad del producto final para adsorber ciertas especies moleculares. Otra característica a destacar de este tipo de materiales es que se pueden distinguir los tres tipos de poros: microporos, poros transitorios o mesoporos y macroporos, tal y como se muestra en la Figura 2 [7] [8].

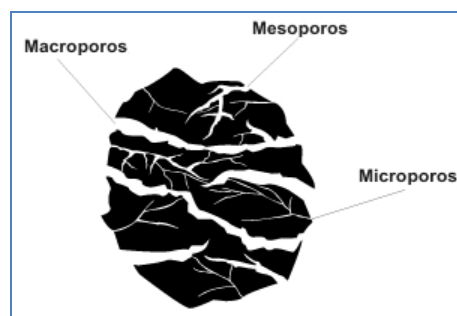


Figura 2.- Estructura que presenta el carbón activado. Se distinguen los 3 tipos de poros.

MOFs: Estos compuestos presentan un ion metálico coordinado a moléculas orgánicas puente para formar estructuras tridimensionales (Figura 3). Presentan fuertes enlaces de coordinación, además de una estructura regular bien definida. Esto

último implica que este tipo de sólidos sean altamente cristalinos. También son conocidos como polímeros de coordinación porosos [9].

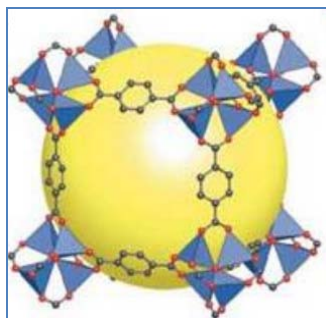


Figura 3.- El nodo tetraédrico Zn_4O (azul) está unido a ligandos orgánicos (O, rojo, C, negro) dando lugar a una estructura cúbica tridimensional que proporciona un poro (esfera amarilla) de 18.5 \AA .

Sílices porosas ordenadas: Se caracterizan por poseer un sistema ordenado de mesoporos, con una distribución de tamaños extremadamente estrecha (Figura 4). Además poseen una elevada área superficial ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$) y un alto volumen de poro ($> 0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). El diámetro de poro puede ser controlado dentro de un amplio rango, mediante el empleo de diferentes surfactantes y condiciones de síntesis [10].

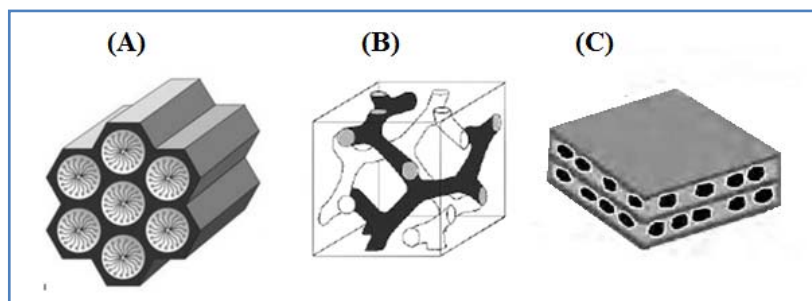


Figura 4.- Diferentes estructuras de la familia de materiales M41S, (A) hexagonal 2D (MCM-41), cúbica (MCM-48) y laminar MCM-50).

El material más importante dentro de esta familia de mesoporosos ordenados, y por tanto, el más ampliamente estudiado es un material con sus poros ordenados siguiendo una simetría hexagonal, llamado MCM-41 (Figura 4.A).

La formación de esta estructura hexagonal se basa en el mecanismo de síntesis conocido como S⁺T (surfactante cargado positivamente y especies inorgánicas cargadas negativamente). El estudio de esta síntesis inspiró a muchos grupos de investigación a desarrollar nuevas rutas de síntesis sol-gel basadas en el

autoensamblaje molecular para dar lugar a materiales mesoporosos con poros regulares en diferentes geometrías. Sin embargo, el requerimiento fundamental para la correcta formación de materiales silíceos mesoestructurados es la interacción atractiva entre la plantilla y la fuente de sílice para asegurar la fijación de los agentes directores de la estructura sin que ocurra separación de fases.

1.2. GELES

Un gel es un material sólido gelatinoso cuyas propiedades pueden variar desde un aspecto suave y blando hasta un aspecto duro y rígido. También se define como un sistema coloidal que no presenta fluidez en el estado estacionario. Se comporta como un sólido debido a su red tridimensional, que contiene el líquido en el interior y es lo que determina la estructura del gel. Dicho de otra forma, un gel es una dispersión de moléculas de un líquido dentro de un sólido en la que el sólido es la fase continua y el líquido la fase dispersa [11].

1.2.1. Tipos de geles

Los geles pueden ser de diversos tipos en función de la naturaleza del compuesto que lo forma, lo cual determina el fin para el que se les va a dar uso. En este apartado se describen los geles más empleados:

Geles de sílice (*silicagel*): Es una forma porosa, granular y vítrea del óxido de silicio, preparada sintéticamente a partir de silicato de sodio o alcóxidos de silicio. Son más fuertes y consistentes que el resto de los geles. Su estructura consiste en tetraedros de SiO_4 unidos mediante puentes siloxano (Si-O-Si) en su interior constituyendo un material con características amorfas, además de resistente y poroso. En condiciones normales, su superficie está cubierta por grupos hidroxilo (grupos silanol: Si-OH) que ejercen una labor importante en los procesos de adsorción, mientras que el interior del sólido presenta conexiones de tipo siloxano (Figura 5). La reactividad de estos grupos silanol con compuestos tanto orgánicos como inorgánicos es lo que hace que la sílice sea uno de los adsorbentes más utilizados. Por último, hay que destacar que a partir de estos tipos de geles se sintetizan los aerogeles, que son el tipo de material más ligero conocido hasta la fecha [12]. Es por esto, por lo que el proyecto se ha llevado a cabo a partir de este tipo de geles.

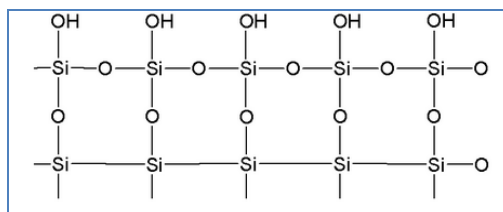


Figura 5.- Estructura del gel de sílice.

Geles de alúmina: También conocidos como geles de óxido de aluminio. La síntesis de geles de óxidos metálicos no fue una realidad hasta mediados de 1990, a través de una gelificación mediante epoxidación asistida de sales de metales. Esta técnica resultó ser sencilla y permitió obtener monolitos consistentes. En el año 2000 se mejoró esta técnica empleando una sal de metal hidratado en un disolvente acuoso y añadiendo un epóxido gota a gota. Esto daba como resultado puentes metal-oxígeno-metal, la conexión necesaria para formar el gel. En el año 2001 se desarrolló con esta técnica un aerogel de alúmina con una morfología acicular (Figura 6). La ventaja de los geles de alúmina frente a los geles de sílice a la hora de formar un aerogel, es que tienen un punto de fusión mayor y que tienen la habilidad de cristalizar parcialmente a la temperatura de síntesis [13].

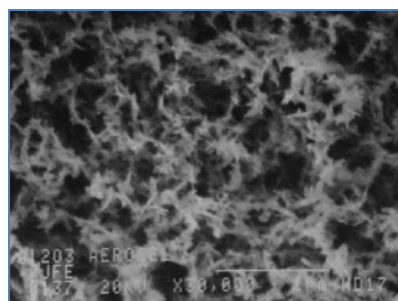


Figura 6.- Morfología acicular de un aerogel de alúmina observado a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Agar-agar (gel de agarosa): Es una sustancia gelatinosa obtenida de las algas, derivada del polisacárido agarosa, componente de la pared celular. En microbiología se utiliza principalmente como medio de cultivo pero cuando se emplea como gel, se emplea para medir la movilidad de los microorganismos. La porosidad del gel es proporcional a la concentración de agarosa en el medio por lo que se puede seleccionar el nivel de viscosidad en función del objetivo experimental. Este hecho le permite llegar a tener un tamaño de poro relativamente grande, haciéndolo útil para la separación de complejos de diferente tamaño molecular [14].

Además de estos grupos existen otras familias como son los geles de carbón activado, de arcilla, de composites, etc.

1.3. PROCESADO DE LOS GELES

Este apartado se va a centrar en tres tipos de materiales que se pueden obtener a partir de los geles: el aerogel, el criogel y el xerogel. Todos ellos presentan propiedades distintas que los caracterizan (tamaño de poro, densidad y volumen libre). Sin embargo, su obtención comprende dos pasos principales: la formación de un gel húmedo, denominado proceso sol-gel; y su posterior secado, siendo la técnica que se utiliza en este último paso la que determina las propiedades del material obtenido.

1.3.1. Proceso sol-gel

El proceso sol-gel se puede definir como la elaboración de geles a partir de la preparación de una disolución que da lugar posteriormente a una suspensión coloidal que por entrelazamiento de las partículas en crecimiento para dar lugar al entramado tridimensional que conforma el gel final tal y como se observa en la Figura 7.

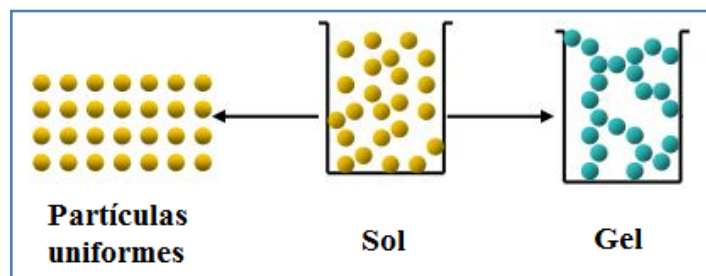
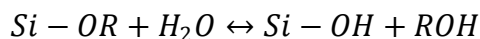


Figura 7.- Representación esquemática del proceso sol-gel.

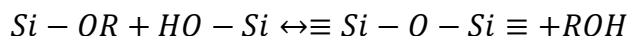
El gel está compuesto por el entrelazamiento de partículas sólidas en un líquido, en donde el tamaño de las partículas varía de 1 a 1000 nm de diámetro. El sol puede prepararse a partir de un compuesto orgánico o inorgánico y puede consistir en partículas de óxidos o cúmulos de polímeros [15].

Por lo general, los precursores empleados en la preparación de un coloide inorgánico consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Centrándonos en los óxidos de sílice, se pueden sintetizar a partir de la hidrólisis de tetraalcóxidos de silicio, empleando como catalizador un ácido mineral, HCl, o una base, NH₃, ocurriendo las siguientes tres reacciones:

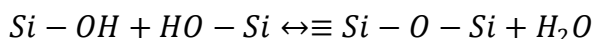
Hidrólisis:



Condensación del alcohol:



Condensación de agua:



En la primera reacción, los grupos alcóxidos son reemplazados por grupos OH, mientras que en las reacciones de condensación se producen uniones siloxano más los productos alcohol o agua. Debido a la inmiscibilidad del agua y los alcóxidos, se debe utilizar un disolvente mutuo, por ejemplo alcohol, donde se puede controlar la concentración de sílice y agua en una sola fase, así como la cinética de reacción.

Un parámetro importante de control es el pH, el cual influye en la cinética de reacción y en la estructura del producto (Figura 8). La polimerización en medio básico tiende a precipitar partículas o formar geles coloidales que se caracterizan por una estructura frágil y opaca. En cambio, en medio ácido se obtiene un gel polimérico que es elástico cuando se encuentra húmedo, y rígido cuando está seco, además de ser translúcido [15].

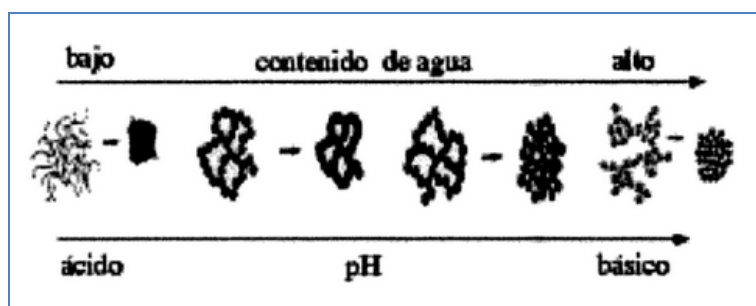


Figura 8.- Influencia del contenido de agua y del pH durante la polimerización del alcóxido de silicio y su microestructura final.

Lo más importante de este método es su gran versatilidad. Permite la producción de geles a temperatura ambiente, además de la distribución homogénea de los precursores, la introducción de aditivos y el diseño de las propiedades finales del material mediante el control de parámetros específicos (como la relación molar entre reactivos, el disolvente, los alcóxidos precursores, etc.). Algunas de las propiedades

más destacadas de los materiales sol-gel son la estabilidad mecánica, flexibilidad, transparencia óptica e inactividad química. Además, como se ha podido observar en la Figura 6, las formas de procesamiento de los materiales preparados mediante este método son variadas: películas delgadas, piezas monolíticas o partículas de diferentes tamaños y fibras [16].

1.3.2. Aerogeles

Son sustancias similares al gel que se caracterizan por ser translúcidas, tener una conductividad térmica muy baja ($\sim 0.02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y una densidad extremadamente baja (entre 0.0011 y 0.5 g/cm^3) [11]. De hecho, los aerogeles son los materiales de densidad más baja que se han producido. Otra propiedad que los hace especiales es que son buenos aislantes térmicos (Figura 9); y su elevada área superficial, que puede tomar valores de hasta $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Estas características se deben a que pueden presentar una porosidad entre el 90 y 99.8% con un amplio rango de diámetro de poros [17].



Figura 9.- La propiedad aislante del aerogel evita que la flor arda ante el fuego.

Estos materiales se sintetizan a partir de geles que pueden ser de distinto tipo, siendo los geles de alúmina y de sílica los más empleados, los cuales se han descrito en el apartado 1.2. Se podría decir que un aerogel es la estructura que forma el sol-gel cuando se ha retirado el líquido que contiene, sin haberse visto modificado el entrecruzamiento tridimensional del gel (Figura 10).

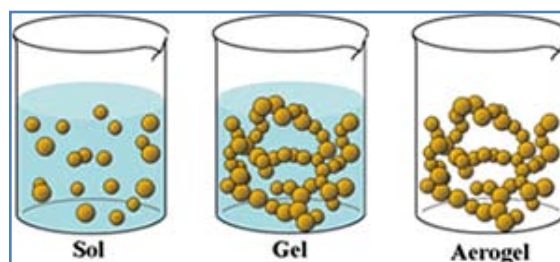


Figura 10.- Esquema de la formación de un aerogel a partir del sol-gel.

En la Tabla 2, se muestran más propiedades que hacen que este material sea único, junto con un amplio rango de aplicaciones [18].

Tabla 2.- Vista general de las propiedades del aerogel y sus aplicaciones.

Propiedades del aerogel		Aplicaciones
Eléctricas	Baja constante dieléctrica	Separador para electrodos a vacío Condensadores
Mecánicas	Elasticidad Baja densidad	Absorción de energía Atrapador de partículas
Acústicas	Baja velocidad del sonido	Sensores ultrasónicos Aislante de sonido en habitaciones Aislamiento acústico
Ópticas	Bajo índice de refracción Transparencia	Guías de luz Detección de rayor cósmicos (Detectores Cherenkov)
Microestructurales	Alta área superficial Muy poroso	Filtros Sensores Plantillas Depósito de combustible Almacén de hidrógeno Portadores catalíticos Cromatografía de fluidos supercríticos
Térmicas	Estabilidad térmica Baja conductividad térmica	Molde para metales fundidos Aislamiento criogénico Aparatos solares Vehículos espaciales

1.3.2.1. Síntesis de aerogeles: Secado supercrítico

El proceso más importante para la formación del aerogel es el secado supercrítico. Aquí es donde el líquido que hay dentro del gel es retirado, dejando únicamente la

red tridimensional del aerogel. Este proceso se puede llevar a cabo por eliminación del disolvente sobre su punto crítico (generalmente a alta temperatura) o mediante intercambio del disolvente con otro (CO_2) seguido de una eliminación supercrítica (baja temperatura) [19].

La idea es eliminar el disolvente del sol-gel sin generar un sistema de dos fases (líquido/vapor) y evitar así las fuerzas capilares que generarían el colapso de la estructura. Esto es posible comprimiendo y calentando el sol-gel sobre la temperatura y presión críticas del disolvente (para el CO_2 : $T_c=31\text{ °C}$ y $P_c=7.4\text{ MPa}$) y luego descomprimiéndolo por encima de la T_c hasta presión atmosférica y enfriándolo posteriormente a temperatura ambiente, evitando así la condensación del CO_2 .

Atendiendo a la Figura 11, es fácil entender que la mezcla sol-gel (punto A a presión y temperatura ambiente) puede ser presurizada y calentada hasta alcanzar el estado supercrítico (punto B) y luego despresurizarlo y enfriarlo hasta alcanzar condiciones ambientales (punto C). Durante esta operación, la curva de equilibrio líquido-gas del disolvente (V) no se sobrepasa, por lo que en ningún momento aparece un sistema en el que el disolvente presenta dos fases.

Finalmente, a bajas presiones el vapor del disolvente presente en los poros del aerogel, es reemplazado por aire a través de los innumerables poros del material.

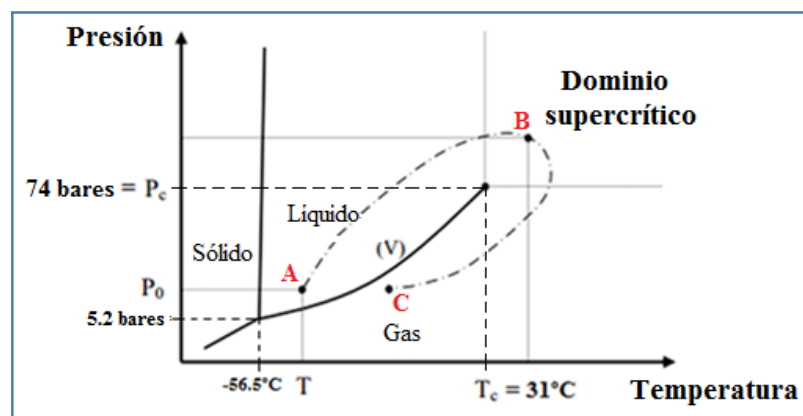


Figura 11.- Procedimiento de secado supercrítico

1.3.3. Xerogeles

El proceso de secado supercrítico para obtener aerogeles puede limitar la producción debido a su coste. Es por esto por lo que se han intentado desarrollar otros tipos de secado, como el secado a presión atmosférica, proceso por el cual se obtienen los

xerogeles. Mediante este método, al evaporarse el disolvente que se encuentra en la superficie, la tensión superficial del líquido “tira” de las paredes del poro produciéndose una contracción del mismo (Figura 12).

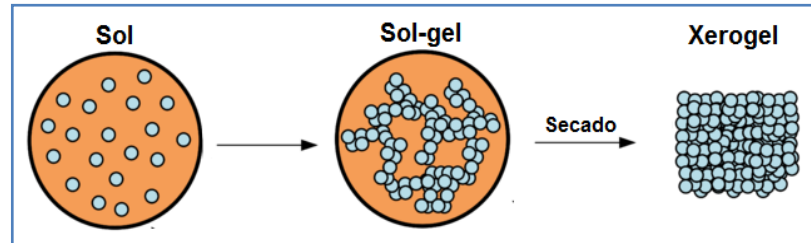


Figura 12.- Esquema de la formación de un xerogel a partir del sol-gel.

La porosidad de estos materiales es considerablemente inferior a la del aerogel, sin embargo, en procesos de catálisis se comportan de manera semejante. Un xerogel de sílice presenta un tamaño que es aproximadamente el 15% del gel original (Figura 13), una densidad mayor que la de los aerogeles ($> 2.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y un área superficial mucho menor ($< 500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Esto ocurre porque como consecuencia del cambio estructural, la porosidad de esta estructura también es menor, de un 10%.

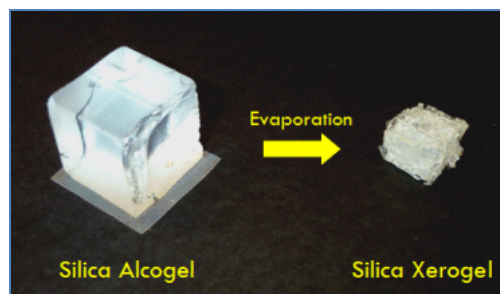


Figura 13.- Comparación de tamaño de un gel de sílica con metanol (alcogel) con un xerogel de sílica.

1.3.3.1. Síntesis de xerogeles: Secado convencional

La forma más sencilla o común para obtener xerogeles, es el secado convencional, dejando que el disolvente se evapore en una estufa, o a una determinada temperatura, obteniéndose de este modo el xerogel. El más usual es la aplicación de calor con una estufa de secado; la evaporación del disolvente ocurre de un modo tan rápido y brusco que en muchas ocasiones produce la pulverización del gel de partida. Otra forma de realizar el secado es mediante extracción con vacío: esta técnica tiene el mismo inconveniente que el secado convencional de estufa, aunque es de interés cuando se desea trabajar a baja temperatura [20].

1.3.4. Criogeles

Un criogel es un material macroporoso que ha sido estudiado profundamente en los años recientes debido a sus potenciales aplicaciones en procesos de separación y purificación de bioproductos. La formación del criogel es un proceso en el que para controlar el tamaño de los poros hay que tener en cuenta la cristalización del disolvente. Es decir, en función de cómo se lleve a cabo la formación del criogel se obtienen diferentes microestructuras y redes de poro. En condiciones de cristalización óptima, se pueden obtener criogeles con una porosidad del 75 – 90% [21].

1.3.4.1. Síntesis de criogeles: Liofilización

La liofilización es un proceso de deshidratación que se basa en la congelación del material. En esta etapa tiene lugar la cristalización del disolvente o fase líquida (generalmente agua), que forma la estructura del producto, para posteriormente sublimar el agua congelada mediante reducción de la presión [22].

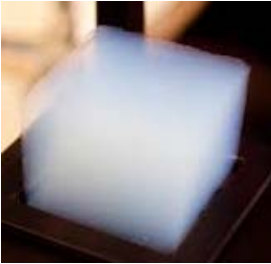

La liofilización causa menor daño a las sustancias que cualquier otro método de deshidratación que implique alta temperatura y que podría variar la composición química del producto final. Las principales características del método de liofilización se pueden resumir en: baja temperatura, baja volatilidad y ausencia de espuma [23].

Las principales ventajas que proporciona este método son que permite obtener estructuras altamente porosas con gran dispersión de sus componentes y que el daño que produce en materiales delicados es mínimo. Sin embargo, presenta desventajas como el elevado coste del equipamiento, los costes energéticos y los largos tiempos de procesamiento (alrededor de 24 horas).

1.3.5. Comparación de las propiedades físicas

En la Tabla 3 se muestran las principales características que distinguen los aerogeles de los xerogeles.

Tabla 3.- Cuadro comparativo de aerogel, criogel y xerogel de sílice.

Propiedad	Aerogel	Xerogel
Aspecto		
Densidad (g·cm ⁻³)	0,0011 – 0,5	> 2,5
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	1600	500
Conductividad W (m·K ⁻¹)	0.02	-

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este punto se va a explicar de forma sencilla los procesos que se van a llevar a cabo para determinar las características del producto obtenido. Estas características son: el área específica y el volumen total del poro. Para ello las muestras serán sometidas a adsorción física de gases, concretamente nitrógeno, y para obtener resultados numéricos se empleará el método de BET y BJH.

Existen otras técnicas para determinar estos parámetros como la porosimetría de mercurio. Esta técnica se emplea para materiales macroporosos o bien, con mesoporos grandes (950 μm – 6,5 nm). Sin embargo, es menos accesible.

1.4.1. Adsorción física de gases

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas en la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de materiales sólidos (por ejemplo, adsorbentes industriales, pigmentos, catalizadores, materiales cerámicos y de construcción, etc.). La medida de adsorción en la interfase

sólido/gas forma también una parte esencial en la mayoría de las investigaciones sobre la naturaleza y comportamiento de las superficies sólidas. Aunque el papel de la adsorción de gases en la caracterización de superficies de sólidos está firmemente establecida, todavía no hay un acuerdo establecido sobre la evaluación, presentación e interpretación de los datos de adsorción. Desafortunadamente, la complejidad de la superficie de la mayoría de sólidos hace que sea difícil llegar a un acuerdo sobre el significado físico de los resultados obtenidos (es decir, de la magnitud absoluta del área superficial y tamaño de poro) [24].

En la superficie las fuerzas de cohesión de un sólido no están compensadas, tal y como ocurre en su seno. Esto provoca que cuando un gas o vapor entra en contacto con la superficie del sólido, parte de las moléculas del gas se asocien a la superficie, tal y como se representa en la Figura 14 [25].

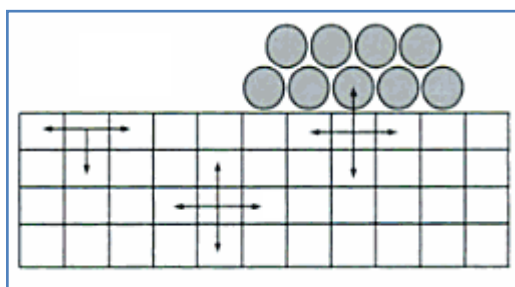


Figura 14.- Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido con un gas adsorbido.

Este fenómeno se conoce como adsorción, siendo el sólido el adsorbente y el gas el adsorbato. Dentro del fenómeno general de adsorción, hay que distinguir entre fisisorción o adsorción física y quimisorción o adsorción química [26]. La primera, se debe a interacciones gas-sólido débiles, del tipo Van der Waals, mientras que en la quimisorción se producen enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente.

La isoterma de adsorción consiste en la representación de la cantidad de gas adsorbido por el sólido frente a la presión relativa del gas a temperatura constante. La existencia de características comunes entre las isotermas de algunos sólidos con propiedades superficiales similares, ha dado lugar a la clasificación de las isotermas en seis tipos distintos (Figura 15) [27]. El análisis de estas curvas mediante distintos modelos nos permitirá caracterizar la textura porosa de los sólidos estudiados. Para ello, se debe tener en cuenta la clasificación en función del tamaño de poro establecida por la IUPAC, la cual ya se ha mencionado en la Tabla 1.

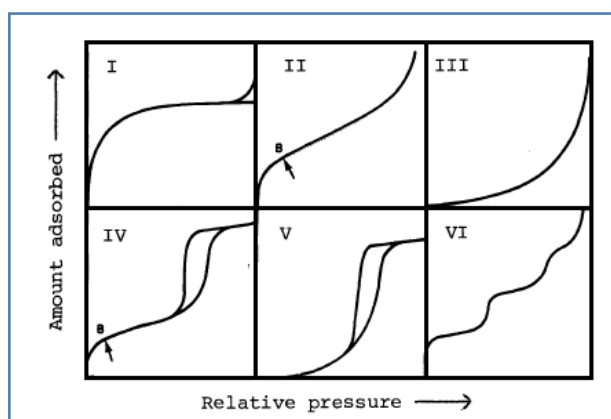


Figura 15.- Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

En base a la interpretación de cada uno de los tipos de isothermas que se muestran en la Figura 15, se caracterizan los materiales porosos:

- Tipo I: Isotherma de quimisorción y fisorción características de sólidos microporosos, donde se alcanza una meseta tras el llenado de los microporos.
- Tipo II: Corresponde a la adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. El punto B coincide con el punto de inflexión de la curva, y se asocia con la presión relativa de gas a la que se produce el llenado de la monocapa y a partir de la cual comienza la adsorción en multicapas.
- Tipo III: Es una isoterma poco común que se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil. No presenta punto B.
- Tipo IV: Propia de los materiales mesoporosos. La parte inicial se asocia a un llenado de la monocapa, de forma similar a la isothermas tipo II, y a menudo presentan un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar en los mesoporos.
- Tipo V: Es poco frecuente. La interacción adsorbato-adsorbente, es muy débil (como en tipo III), pero además presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos.
- Tipo VI: Presenta una forma escalonada, propia de sólidos con superficies muy homogéneas y varios tamaños de poro muy definidos. La adsorción en un tipo de poro comienza cuando prácticamente ya se han llenado los poros de diámetro menor.

Los materiales que serán objeto de estudio en esta investigación, son materiales mesoporosos, por lo que cabe esperar isothermas del tipo IV. Alrededor de una presión relativa de 0,3 se produce en este tipo de isothermas un aumento de la cantidad de gas adsorbido. En este tipo de materiales aparece, en muchos casos, un ciclo de histéresis debido a que la adsorción del gas se produce de manera diferente a la desorción. Los adsorbatos más empleados en la técnica de adsorción de gases son N_2 , CO_2 , Ar, He y CH_4 [28], siendo la adsorción de N_2 a 77K la empleada en este proyecto.

1.4.1.1. Fases de la adsorción física de nitrógeno

En la isoterma de tipo IV, se pueden distinguir tres partes (Figura 16) correspondientes a las tres fases que tienen lugar en el proceso de adsorción de N_2 .

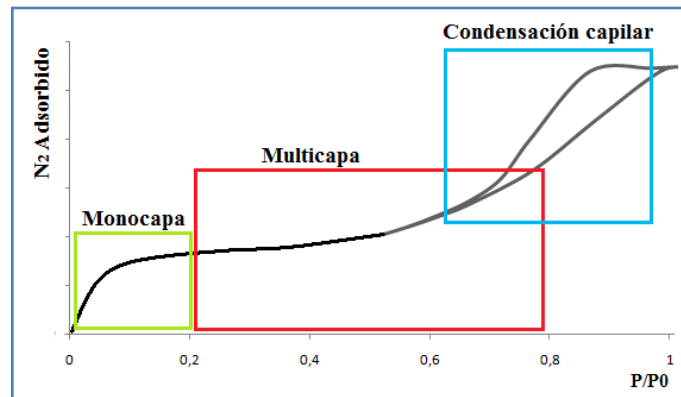


Figura 16.- Procesos que tienen lugar durante la adsorción de nitrógeno.

Tras realizar el calibrado apropiado, se empieza a introducir N_2 en el tubo que contiene la muestra, teniendo lugar los siguientes procesos [29]:

1. Formación de la monocapa: La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta llegar a un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa.
2. Formación de la multicapa: Tras la formación de la primera capa, al seguir aumentando la presión se forma una segunda capa sobre la primera, y así sucesivamente. En la representación esta fase se muestra como una línea con una ligera pendiente. Esto es debido a que la constante de formación de las sucesivas capas es mucho menor que para la primera (porque sus entalpías de formación son menos negativas).

3. Condensación capilar: Este proceso da lugar al ciclo de histéresis, que es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Para comprender este paso hay que atender a la Figura 17. Partiendo de un capilar de diámetro variable, el sitio donde aparece por primera vez la condensación capilar será, de acuerdo con la ecuación de Kelvin (ver apartado 1.4.3), en el punto donde el radio sea menor (a). El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, igualando las presiones en todo el capilar, haciendo que vuelva a aparecer condensación en a y en todas las zonas que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Esto ocurre hasta que el capilar está lleno. Sin embargo, para la desorción el proceso es diferente. Suponiendo que el capilar se ha vaciado hasta a y tenemos una presión de equilibrio, a esta presión debería haberse evaporado todo el líquido situado en b , ya que el radio es mayor. A pesar de todo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por a pero no hay evaporación porque la presión de vapor es menor ($R_a < R_b$). Así que hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se vaciará de golpe todo el capilar. Dicho de otro modo, el proceso de desorción no se basa en el equilibrio, el de adsorción sí.

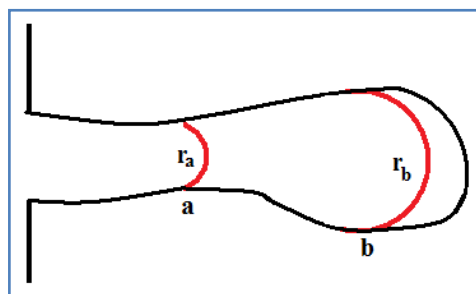


Figura 17.- Esquema de un poro con diferentes tamaños.

1.4.2. Ajuste de BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET), se trata del método matemático más empleado para describir las isotermas y extraer información de la textura porosa del sólido, fundamentalmente en lo relativo al área específica [30]. Se trata de un modelo semiempírico, cuyo nombre corresponde a las iniciales de sus autores, basado en el modelo de Langmuir extendido a la adsorción de multicapas. La ecuación de BET no es aplicable a presiones relativas inferiores a 0,05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0,35 por la existencia

de fenómenos de condensación capilar. La ecuación BET puede expresarse del siguiente modo:

$$\text{Ecuación BET: } \frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{C - 1}{v_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m C} \quad (1)$$

Donde v es la cantidad de gas adsorbido, P/P_0 es la presión relativa del gas y v_m es la cantidad adsorbida en la monocapa. C es la constante de BET relacionada con el calor de adsorción de la monocapa.

$$\text{Constante de BET: } C = e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (2)$$

Al representar gráficamente $1/v[(p_0/p)-1]$ frente a p/p_0 se obtiene una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducirán los correspondientes valores de v_m y C [31]. El área superficial total (área de BET) se obtiene a partir del valor de v_m a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Área de BET: } S(BET) = \frac{v_m L_{av} A_{ad}}{M_v} \quad (3)$$

En la que L_{av} es el número de Avogrado, A_{ad} es el área ocupada por una molécula adsorbida y M_v es el volumen molar.

Cabe destacar que el rango de presión parcial (p/p_0) en el que la representación de BET da lugar a una línea recta depende del sistema y de la temperatura de operación. En el caso de los materiales que se estudian en el proyecto, este rango se sitúa alrededor de 0,05 – 0,3.

Además de esto, también se calculará el volumen total de poro a partir de la presión de colmatación que se aprecie en cada isoterma de adsorción de N_2 .

1.4.3. Modelo BJH

La caracterización de los materiales porosos que se presentan en este trabajo se completa con el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) para el cálculo de diámetro y volumen de los poros presentes en los sólidos, además de la distribución de tamaños. Este método es el más utilizado en la caracterización de métodos mesoporosos pese a infraestimar el tamaño de poro. Esto ocurre porque la ecuación de Kelvin, en la que se basa el modelo, no tiene en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato [32]. Los métodos de cálculo de distribución de tamaño de

poros en los sólidos presentados en este proyecto se basan en la ecuación de Kelvin [33] aplicada a isothermas de nitrógeno, que a su vez supone un menisco semiesférico como interfase líquido-vapor y una tensión superficial bien definida. Esto quiere decir que el gas condensa en los poros pequeños a presiones inferiores a la presión de saturación del adsorbato, pudiéndose relacionar la disminución de la presión de vapor por encima de un menisco líquido con el radio de curvatura del mismo y la tensión superficial del líquido.

$$\text{Ecuación de Kelvin: } \log(p/p_0) = \frac{-2\sigma V}{8,316 \cdot 10^7 \cdot 2,303 T r_k} = \frac{-4,14}{r_k} \quad (4)$$

Donde p/p_0 es la presión relativa del gas, σ es la tensión superficial de nitrógeno líquido, V el volumen molar líquido del nitrógeno, T la temperatura absoluta (K) y r_k es el radio de capilaridad, que se puede expresar como la diferencia entre el radio del poro (r_p) y el espesor de la capa adsorbida (t).

Este modelo se basa en un modelo de adsorbente de poros cilíndricos y el llenado en multicapa. El algoritmo de cálculo conlleva varias suposiciones para la estimación de la distribución de tamaño de poro, siendo el más importante, que el llenado de los poros del material se produce con nitrógeno líquido al final de la isoterma. El cálculo consiste en dividir la isoterma en intervalos. El valor medio de presión entre cada intervalo permite calcular el espesor de la capa adsorbida (t) y el radio de los poros ($r_p = r_k + t$). La representación de la derivada de volumen de mesoporos respecto a la derivada del logaritmo del radio, frente al logaritmo del radio, permite obtener la distribución del tamaño de mesoporos por el método BJH [34].

El análisis de la textura porosa de los materiales que estudian en este proyecto se ha realizado mediante adsorción de N_2 a 77K, desgasificando las muestras previamente a 100°C durante 12 h a una presión de 10^{-5} bares.

1.5. OBJETIVO DEL PROYECTO

El objetivo del proyecto es encontrar una nueva ruta de procesamiento de materiales con propiedades semejantes a los aerogeles, basada en la sublimación a temperatura ambiente de un sólido adsorbido en el interior de los poros de un gel de sílice. Con esto se pretende encontrar un método que no precise de aparatos complejos de laboratorio, simplificando y abaratando así el coste de su producción.

Todos los productos obtenidos se analizaron mediante la medida de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K. El fin de ello es comparar el área específica, volumen y distribución de poro que presentan los materiales preparados mediante este método alternativo respecto al aerogel, criogel y xerogel.

2. DESARROLLO

En este apartado se describe el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo. Lo primero que se realizó fue preparar los geles de sílice. Con ellos se sintetizaron un xerogel, un aerogel y un criogel que servirán de referencia más adelante a la hora de tratar resultados y sacar conclusiones sobre los materiales obtenidos. El resto de geles de sílice se emplearon para infiltrar un determinado reactivo y su posterior sublimación a temperatura ambiente o cercana a ésta para generar un material (sólido-gel) con unas propiedades semejantes al aerogel.

2.1. PREPARACIÓN DE LOS GELES DE SÍLICE

Como ya se ha indicado en la introducción, el punto de partida en cada método de procesado que se va a llevar a cabo, son los geles de sílice. Por ello se elaboraron un conjunto de este tipo de geles de la forma que se indica a continuación.

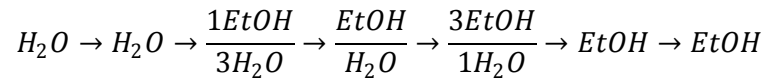
Primero se preparó una disolución de 50 mL de HCl (1M) y a continuación se añadieron 5,8 mL de silicato de sodio gota a gota hasta llegar a pH=3,5. Inmediatamente después se traspasó la disolución rápidamente a tubos de ensayo, donde gelificó minutos más tarde (Figura 18).



Figura 18.- Gel de sílice recién formado.

Con el fin de eliminar impurezas y reactivos sin reaccionar que hubieran podido quedar en los geles, se intercambié el disolvente presente en el interior del gel,

introduciéndolo en un recipiente con agua, que se fue cambiando gradualmente en periodos de 1 día por etanol, a lo largo de siete etapas.



En la Figura 19 se muestran los geles de sílice antes del intercambio (19.A) y después del intercambio (19.B).

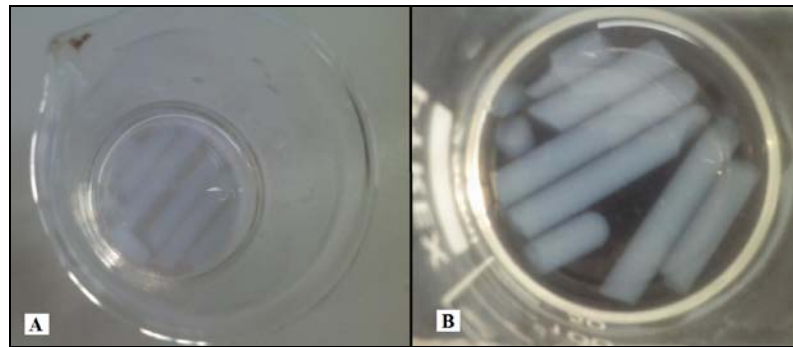


Figura 19.- Geles de sílice antes (A) y después (B) del intercambio de disolvente.

2.2. SÍNTESIS DEL XEROGEL

El procedimiento consiste en el secado convencional que se describe en el apartado 1.3.3.1. Se dejó un gel de sílice al aire y se comprobó su evolución (Figura 20).

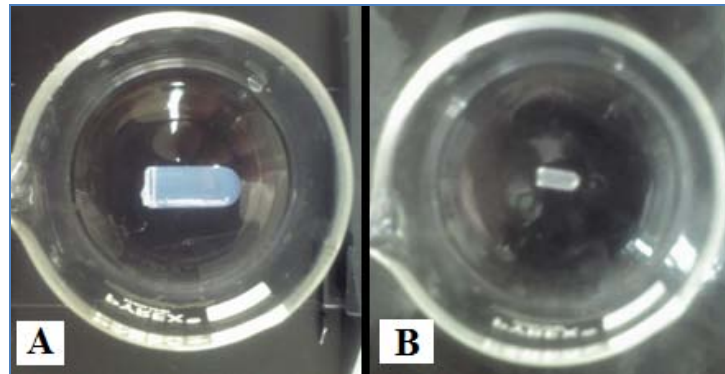


Figura 20.- Gel de sílice (A) sometido a secado convencional para dar un xerogel (B) al cabo de 24 horas.

Como se puede observar, el tamaño del monolito ha disminuido debido a la contracción que sufre la estructura del gel durante la evaporación del etanol. En la Tabla 4 se muestran los datos de las dimensiones del gel y del xerogel, donde se aprecia el notable cambio de volumen.

Tabla 4.- Dimensiones del gel frente a las del xerogel

	Gel	Xerogel	Reducción (%)
Largo (mm)	18,0	7,4	58,8
Ancho (mm)	9,0	3,5	69,7
Volumen (cm³)	1,145	0,07	93,6

2.3. SÍNTESIS DEL AEROGEL

En este caso se llevó a cabo el secado supercrítico explicado en el apartado 1.2.3.1. Para ello se colocó el gel en el portamuestras y se introdujo en la cámara de secado supercrítico (Figura 21).

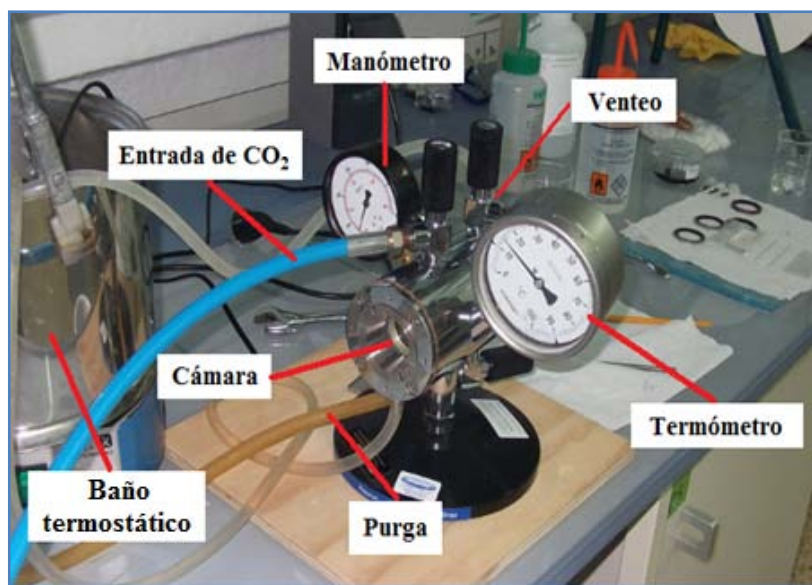


Figura 21.- Aparato de secado supercrítico empleado para la síntesis del aerogel.

Se enfrió aproximadamente a 15°C el reactor, para que se produjera la entrada de CO₂ líquido por diferencia de presión desde una bombona de CO₂ provista de sifón. El gel se mantiene sumergido en CO₂ durante una hora a 50 bares para que se produzca el intercambio de etanol por CO₂. Terminado este tiempo, se bajó la temperatura y se reemplazó el CO₂ junto con el etanol extraído a través de la válvula de purga. Este proceso de intercambio se repitió cinco veces.

A continuación, se aumentó la temperatura poco a poco hasta 40 °C y la presión hasta 80 bares. A 30 °C se observó una turbidez dentro del reactor debido a la transición a estado supercrítico.

Finalmente, se bajó la presión muy lentamente por venteo manteniendo la temperatura a 40 °C. De este modo se produjo el secado supercrítico siguiendo el esquema de la Figura 11.

Como resultado, se obtuvo un aerogel (Figura 22.B) cuyas dimensiones eran prácticamente iguales a las del gel (Figura 22.A).

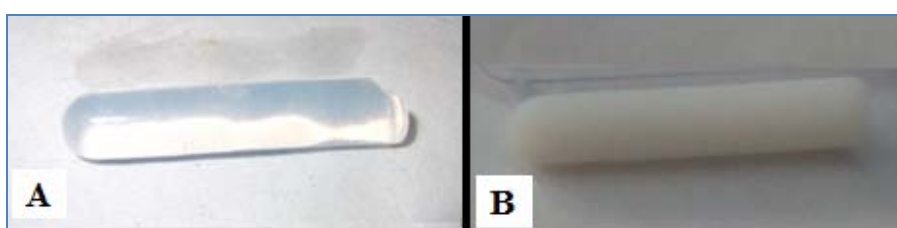


Figura 22.- Gel de sílice (A) y aerogel (B) obtenido a partir de éste.

En la Figura 22 se puede apreciar que las dimensiones no varían tras el secado supercrítico y ya no presenta un aspecto tan brillante ya que en su interior ya no hay disolvente, sino aire. Esto es un indicativo de que la síntesis se ha llevado a cabo adecuadamente. En la Tabla 4 se comparan las dimensiones de los dos monolitos.

Tabla 4.- Dimensiones del gel frente a las del aerogel

	Gel	Aerogel	Reducción (%)
Largo (mm)	43	43	0
Ancho (mm)	9	9	0
Volumen (cm³)	2,736	2,736	0

2.4. SÍNTESIS DEL CRIOGEL

Como ya se ha indicado en la introducción, la síntesis del criogel se lleva a cabo mediante liofilización. Es por esto por lo que se partió de un gel de sílice impregnado de agua.

La liofilización se llevó a cabo sometiendo la muestra a una presión de 10^{-4} bares y a una temperatura de -50 °C durante 24 horas. Como resultado, se obtuvo un criogel

desmenuzado en trozos muy pequeños (Figura 23) que se recogió para su posterior análisis.



Figura 23.- Criogel obtenido tras el proceso de liofilización.

2.5. SÓLIDO-GEL

Una vez sintetizados los compuestos que servirán de referencia a la hora de obtener resultados: el aerogel como material de máxima porosidad, el xerogel como material de mínima porosidad y el criogel de porosidad intermedia, se procedió a la infiltración de diferentes sustancias en los geles de sílice ya preparados.

2.5.1. Selección de los reactivos

Puesto que las rutas de síntesis que se pretendían llevar a cabo se basan en la infiltración del reactivo dentro del gel de sílice y su sublimación a temperatura ambiente, los reactivos elegidos deben cumplir los siguientes requisitos:

- Puntos de fusión y ebullición bajos.
- Alta solubilidad en agua o etanol.
- Bajo coste.
- Baja presión de vapor (100kPa).
- No perjudicial para el medio ambiente ni para la salud humana.

En la Tabla 5 se muestran una serie de reactivos que cumplen las características de punto de fusión, ebullición y de solubilidad requeridas. Se han incluido únicamente aquellos que no son altamente perjudiciales para el medio ambiente o para la salud.

De entre todos ellos se escogieron tres reactivos teniendo en cuenta no solo sus propiedades físicas y químicas, sino también las económicas.

Tabla 5.- Reactivos que cumplen las condiciones para llevar a cabo la nueva ruta de procesado.

Reactivo	P_f (°C)	P_e (°C)	Solubilidad
<i>Tetrabromoetano</i>	56,5	226,0	Etanol/Agua
<i>Imidazol</i>	89,5	257,0	Etanol/Agua
<i>Ácido sulfoacético</i>	85,0	245,0	Etanol/Agua
<i>Ciclodecano</i>	61,0	239,0	Etanol/Agua
<i>Ácido Cloroacético</i>	61,0	185,0	Etanol/Agua
<i>Pirazina</i>	51,0	115,0	Etanol/Agua
<i>4-Clorofenol</i>	43,0	217,0	Etanol/Agua
<i>2,2-Dimetil-1-Propanol</i>	53,0	113,0	Etanol
<i>Octametilpirofosforamida</i>	12,0	154,0	Etanol/Agua
<i>Tetranitrometano</i>	12,8	126,1	Etanol/Agua

A continuación se indican los reactivos elegidos para llevar a cabo esta labor, junto a las características más relevantes [35] y sus fichas de seguridad [36].

2.5.1.1. Imidazol



- Punto de fusión: 89,5 °C
- Punto de ebullición: 257 °C
- Solubilidad: En etanol y agua.
- Presión de vapor (25°C): 0,327 Pa [37]
- Ficha de seguridad:

Símbolo	 GHS05 GHS07 GHS08
Indicaciones de peligro	H302-H314-H360D
Consejos de prudencia	P201-P280-P305 + P351 + P338-P310
Equipo de protección personal	Protector de ojos, protector de cara, respirador de partículas tipo N100 (EEUU), guantes, cartucho de respiración tipo N100 (EEUU), filtro de respiración tipo P1 (EN143), cartuchos de respiración tipo P3 (EN143).
Códigos de peligro (Europa)	T
Frases de riesgo (Europa)	61-22-34
Frases de seguridad (Europa)	53-26-36/37/39-45
ADR	UN 3263 8 / PGII
Registro de efectos tóxicos (RTECS)	NI3325000
Punto de ignición	145°C

Este reactivo se eligió como punto de partida, no solo por sus propiedades, sino también porque es muy barato y además se disponía de él en el laboratorio.

2.5.1.2. Pirazina


- Punto de fusión: 51 °C
- Punto de ebullición: 115 °C
- Solubilidad: En etanol y agua.
- Presión de vapor (25°C): 1,36 Pa [38]
- Ficha de seguridad:

Símbolo	  GHS02 GHS07
Indicaciones de peligro	H228-H315-H319-H335
Consejos de prudencia	P210-P261-P305 + P351 + P338
Equipo de protección personal	Protector de ojos, respirador de partículas tipo N100 (EEUU), guantes, cartucho de respiración tipo N100 (EEUU), filtro de respiración tipo P1 (EN143), cartuchos de respiración tipo P3 (EN143).
Códigos de peligro (Europa)	F, Xi
Frases de riesgo (Europa)	11-36/37/38
Frases de seguridad (Europa)	16-26-36
ADR	UN 1325 4.1 / PGII
Registro de efectos tóxicos (RTECS)	UQ2015000
Punto de ignición	55°C

La pirazina fue el segundo reactivo elegido porque además de encontrarse en stock en el laboratorio, sus propiedades parecían indicar una eliminación más sencilla que la del imidazol.

2.5.1.3. 2,2,-dimetil-1-propanol

- Punto de fusión: 53 °C
- Punto de ebullición: 113 °C
- Solubilidad: En etanol y agua.
- Presión de vapor (100 kPa): 112,7°C [3]
- Ficha de seguridad:

Símbolo	
Indicaciones de peligro	H228-H319-H335
Consejos de prudencia	P210-P261-P305 + P351 + P338
Equipo de protección personal	Protector de ojos, respirador de partículas tipo N100 (EEUU), guantes, cartucho de respiración tipo N100 (EEUU), filtro de respiración tipo P1 (EN143), cartuchos de respiración tipo P3 (EN143).
Códigos de peligro (Europa)	F, Xi
Frases de riesgo (Europa)	10-36/37/38
Frases de seguridad (Europa)	16-26-36/37
ADR	UN 1325 4.1 / PGII

Este reactivo se compró exclusivamente para el proyecto. Sus propiedades parecían indicar que daría un producto similar al que daría el reactivo anterior, pero el hecho de ser un alcohol, y por tanto un disolvente más verde, sirvió de iniciativa para llevar a cabo una nueva ruta de síntesis. Además, atendiendo a las frases de riesgo, se trata de un compuesto menos peligroso que la pirazina (la pirazina presenta la frase H315: irritación de la piel).

2.5.2. Sólido-Gel I: Imidazol

Primero se preparó una disolución saturada de imidazol. Para ello se disolvieron, mediante agitación, 36,2931 g de este compuesto en 30 mL de agua obteniéndose una disolución amarilla. Una vez disuelto, se introdujo un gel de sílice dentro durante cuatro días para dejar que el imidazol penetre en los poros del gel (Figura 24.A) y se forme el sólido-gel (SG-I). Al sacarlo, el gel ya no presentaba un tono azulado, sino que era más amarillento (Figura 24.B) debido a que en los poros contenía disolución saturada de imidazol. Tras esto se sacó del vaso y se dejó secar al aire.



Figura 24.- Formación y evolución del SG-I.

Transcurridos unos días, el SG-I presenta otro aspecto. Está completamente seco, presenta un color blanco amarillento y una grieta por la cual emergen fibras de imidazol sólido (Figura 24.C). Esto es debido a la lixiviación producida antes de la solidificación del imidazol.

Con el fin de eliminar el imidazol del interior del gel y las fibras de la superficie, se introdujo el SG-I en un matraz de fondo redondo y se preparó un sencillo sistema de sublimación a vacío (Figura 25).

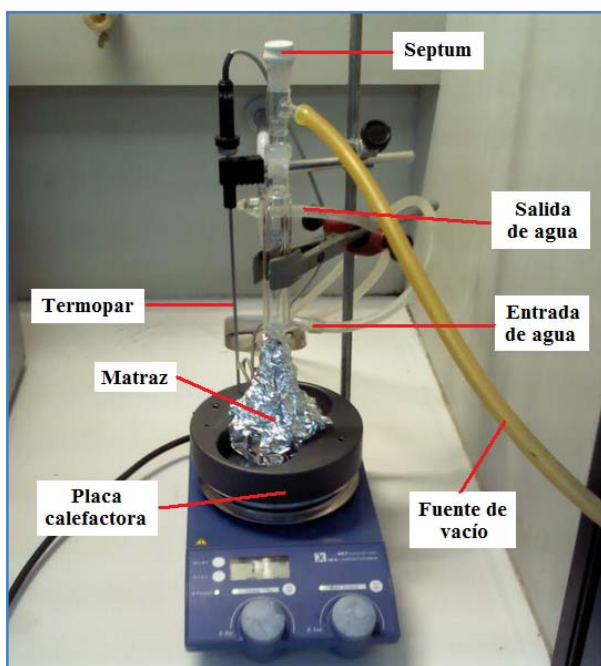


Figura 25.- Montaje para la sublimación del imidazol

Al no disponer en el momento de un dedo frío, se colocó una columna de destilación. A su vez, se envolvió el matraz en papel de aluminio para evitar la cristalización del imidazol en el matraz.

Puesto que la temperatura de fusión del imidazol es 89,5 °C, se procedió a calentarlo a 70 °C durante 5 horas.

Tras la sublimación, se apreció que el SG-I había perdido una cantidad muy pequeña de imidazol. Por lo que se repitió el proceso durante varios días. Al ser una sublimación muy lenta, se pasó a realizar la sublimación con el mismo sistema pero sustituyendo la placa calefactora por un baño de aceite. Esta alternativa no resultó ser una vía rápida de sublimación, por lo que se pasó a calentar el matraz en un baño de arena sin refrigeración.

En el transcurso de la sublimación se fue observando cómo el monolito se hacía cada vez más pequeño, pero en su interior seguía conteniendo una cantidad considerable de imidazol. En la Figura 26 se observa el aspecto final del monolito tras las sucesivas sublimaciones. Al hacerse cada vez más pequeño aumentaba su fragilidad, y por esto mismo terminó desmenuzándose y pasando a ser polvo. Este polvo se recogió para su análisis posterior.



Figura 26.- Aspecto final del SG-I.

2.5.3. Sólido-Gel II: Pirazina

2.5.3.1. SG-II. Ruta 1

Inicialmente, el proceso es el mismo que antes. Se preparó una disolución saturada de pirazina disolviendo 29,284 g en 30 mL de agua. Se introdujo un gel de sílice en dicha disolución durante unos días y se dejó secar al aire. La evolución del SG-II.1 se muestra en la Figura 27.

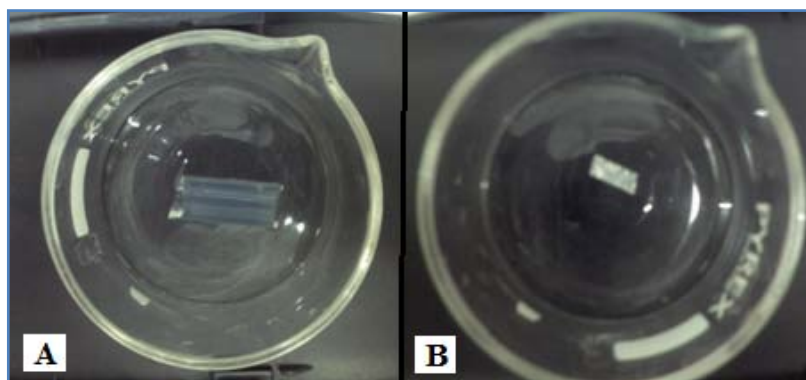


Figura 27.- Evolución del SG-II.1 infiltrado con una disolución saturada de pirazina.

Como se puede comprobar, el tamaño del SG-II ha disminuido notablemente, concretamente un 93% su volumen, de forma semejante al xerogel. Como se ve en la Figura 27.B, el monolito final es prácticamente transparente. Sin embargo, este procedimiento parece no ofrecer mejoras respecto al xerogel porque la disminución de volumen es semejante. Es por esto por lo que se buscó la manera de mejorar este método.

2.5.3.2. SG-II. Ruta 2

Lo que se hizo a continuación fue sumergir durante varios días un gel de sílice en pirazina fundida (60°C) y tras esto, dejarlo enfriar y sublimar al aire. El resultado obtenido (SG-II.2) se muestra en la Figura 28.

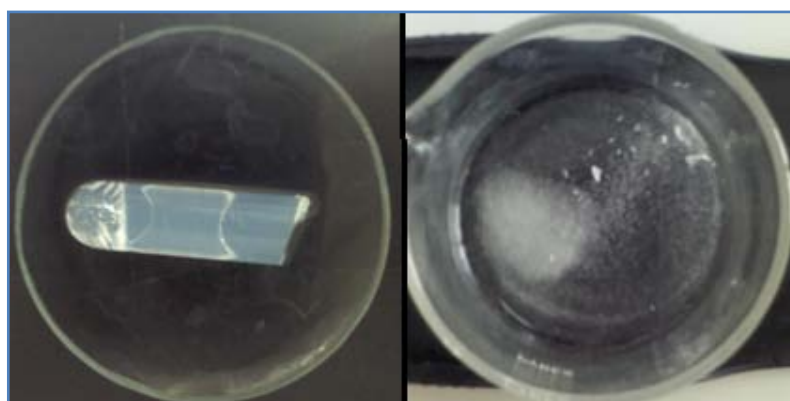
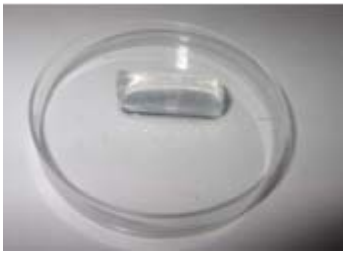
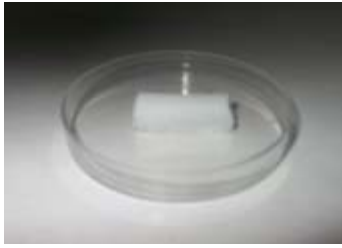







Figura 28.- Evolución del SG-II.2 infiltrado con pirazina fundida.

Como se puede comprobar, horas después de sacarlo de la pirazina fundida, el SG-II pasó a convertirse en polvo. Se desconocía si esto ocurría porque al sublimar la pirazina el SG-II.2 se descomponía en pedazos muy pequeños, si era porque se iba agrietando poco a poco o si la estructura que formaba el gel iba menguando a medida

que el sólido interior sublimaba. Por esto mismo, se llevó a cabo un seguimiento de la evolución del monolito (Tabla 6).

Tabla 6.- Seguimiento de la evolución de SG-II.2.

t = 0 minutos	t = 5 minutos	t = 1 hora
		
t = 2 horas	t = 3 horas	t = 3,5 horas
		
t = 4,5 horas		
		





A los 5 minutos del secado, el monolito toma un aspecto blanquecino como consecuencia de la formación de pequeños cristales al solidificar al pirazina. Una vez que el SG-II.2 deja de ser translúcido, su tamaño empieza a disminuir. Esto es debido a que a medida que sublima el sólido que contiene en el interior, se va deformando la red la sílice que actúa como soporte. A partir de las 2 horas empieza a aparecer un polvo de aspecto vítreo debido a la fragmentación del SG-II.2. Esta fragmentación puede deberse al debilitamiento o a las fracturas que causa el crecimiento cristalino sobre la red de sílice. De ahí la variedad de tamaños de grano que se aprecia en el resultado final, que se recogieron para su análisis.

2.5.3. Sólido-Gel III: 2,2-dimetil-1-propanol

2.5.3.1. SG-III. Ruta 1

Directamente se fundió a 60°C dentro de un tubo la cantidad suficiente de este alcohol como para sumergir un gel de sílice. Se dejó el gel sumergido durante cuatro días en el alcohol, dentro de la estufa. Posteriormente se retiró de la estufa y se dejó enfriar y secarse a temperatura ambiente. A este sólido gel lo llamaremos SG-III.1. Al sacarlo, la evolución que se observó fue la siguiente:

Tabla 7.- Seguimiento de la evolución de SG-III.1

t = 0 minutos (Contracción: 0%)	t = 25 minutos (Contracción: 4%)
	
t = 50 minutos (Contracción: 29%)	t = 65 minutos (Contracción: 34%)
	

En este caso, la sublimación del reactivo fue mucho más rápida que en el caso anterior. Pese a dar un compuesto final muy frágil, a simple vista se aprecia que como ventaja respecto a los métodos anteriores el resultado final es un monolito con una contracción inferior a la del xerogel. Este monolito junto con los pequeños fragmentos de SG-III.1 fueron recogidos para su análisis.

2.5.3.2. SG-III. Ruta 2

El procedimiento es similar al anterior. La diferencia es que a los cuatro días de introducir el gel en el alcohol fundido, se introdujo durante otros cuatro días en un tubo con alcohol fundido nuevo. Con esto se pretende hacer más eficiente el proceso de intercambio, y eliminar, en la medida de lo posible, el remanente de etanol que pudiera aun contener tras el primer intercambio. De este modo se obtiene el SG-III.2.

Con el fin de evitar la evaporación del alcohol fundido, en lugar de enfriar el monolito al aire libre, se procedió a enfriar con nitrógeno líquido. Así se pretende que los cristales formados sean más pequeños y el monolito no se desmenuce. Sin embargo, el enfriamiento fue excesivamente brusco, y como consecuencia del choque térmico se obtuvieron unos fragmentos blancos, los cuales se dejaron al aire libre para ver su aspecto final.

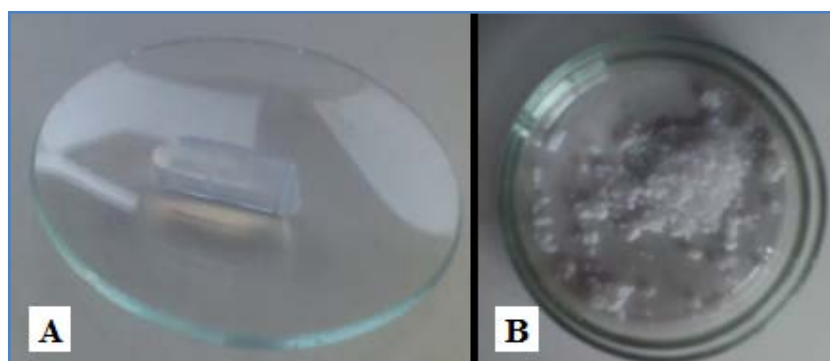


Figura 29.- Resultado de enfriar el SG-III.2 con nitrógeno líquido.

Tras dejar durante dos horas los fragmentos al aire libre, se observó que éstos se volvieron translúcidos y algo más pequeños (Figura 29.B), debido a la sublimación del alcohol que contenían en el interior. Estos pequeños fragmentos se recogieron y se analizaron.

2.5.3.3. SG-III. Ruta 3

Esta ruta de síntesis se basa en el mismo fundamento que la anterior, la diferencia está en que el enfriamiento del sólido-gel no es tan brusco para evitar la ruptura del monolito.

En este caso el enfriamiento se llevó a cabo extrayendo el alcohol fundido del tubo en el que se encontraba sumergido y enfriando en la nevera el SG-III.3 dentro de otro

tubo cerrado, obteniéndose un gel algo menos translúcido que el de partida (Figura 30.B).



Figura 30.- SG-III.3 antes de introducirlo en la nevera (A) y justo después de enfriarlo (B).

Se sacó el monolito del tubo para que sublimara el alcohol completamente (Figura 31).



Figura 31.- Evolución del SG-III.3 desprendido

Como se observa en la Figura 31, el monolito desprendido se desmenuza en fragmentos tras la sublimación del alcohol al cabo de tres horas. La diferencia frente a todos los experimentos realizados anteriormente es que los fragmentos que se obtienen presentan tamaños mayores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El grado de contracción que presenta el gel al secarse o eliminar el reactivo infiltrado es buen indicador del grado de consecución de los objetivos. Es decir, si el xerogel presenta una contracción del 93% y el aerogel del 0%, la aproximación a un extremo o al otro sería un buen indicativo de la bondad del método propuesto en este trabajo. Así, mientras que en el SG-II.1 no hay mejora respecto al xerogel (contracción del 93% para ambos), el SG-III.1 presenta una contracción menor (31%) y por tanto mayor porosidad. No obstante, esta medida no es aplicable en todos los casos, dado que muchos de los sólido-gel se han fragmentado durante la sublimación.

Por ello se ha decidido estudiar la porosidad permanente de los productos obtenidos mediante la medida de las isothermas de adsorción de N₂ a 77K empleando un analizador Micromeritics ASAP 2010. Todas las muestras fueron secadas a vacío a 100°C durante 12 horas previo a la caracterización.

Las isothermas obtenidas se muestran en la Figura 32 y, como cabía esperar para un material mesoporoso, son isothermas de tipo IV y presentan un ciclo de histéresis.

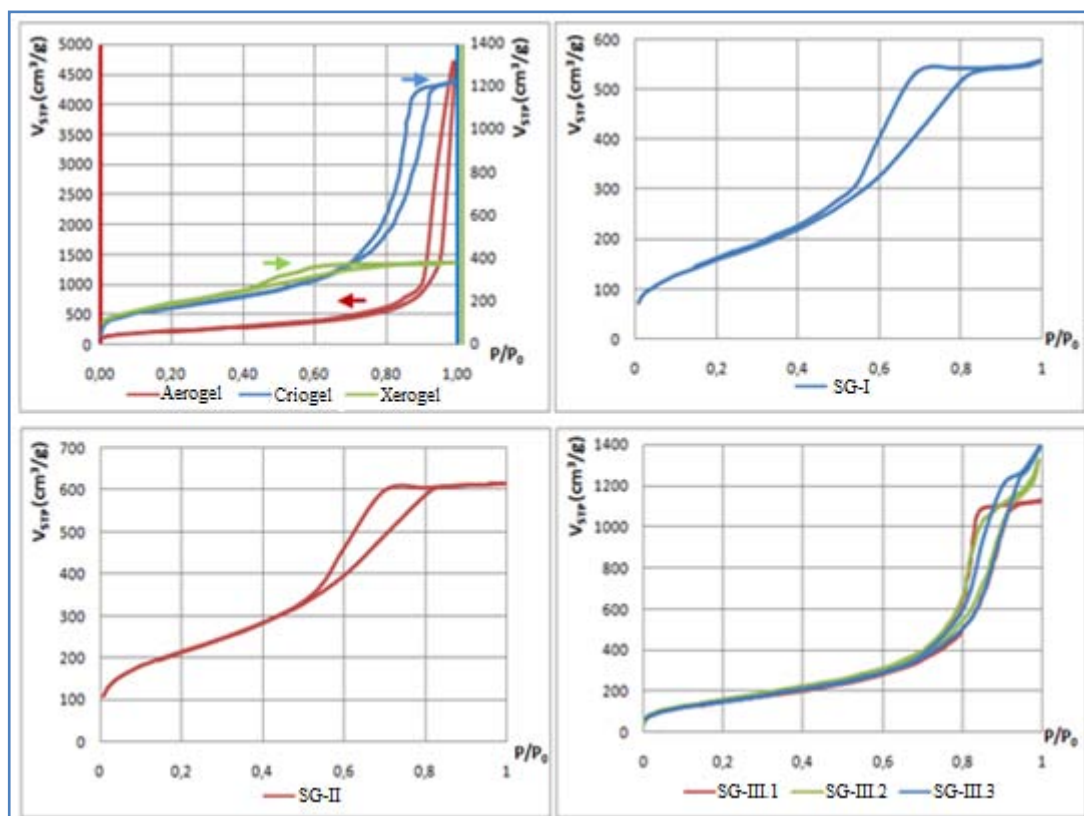


Figura 32.- Isothermas de adsorción de N₂ de los productos obtenidos.

En todas ellas se puede apreciar la curva de histéresis además de la presión de colmatación. Sin embargo, para los productos SG-III.2 y SG-III.3 esa presión de colmatación es más difícil de detectar. Esto es debido a que contienen poros de tamaño más grande.

A partir de los datos de las isothermas de adsorción, se calculó el área superficial empleando la ecuación de BET (Ecuación 1) tomando los datos de presión relativa situados entre 0,05 y 0,3. Los datos del ajuste para cada muestra se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8.- Resultados obtenidos con el ajuste de BET.

Muestra	Pendiente	Ordenada en el origen	R ²	C	Área (m ² /g)
Xerogel	0,006277	6,65E-05	0,99997	95,389	686,584
SG-I	0,007228	1,47E-04	0,99977	49,157	602,508
SG-II	0,005542	6,28E-05	0,99998	89,201	777,087
SG-III.1	0,007707	1,50E-04	0,99976	52,284	554,285
SG-III.2	0,007008	1,57E-04	0,99956	45,691	607,851
SG-III.3	0,007378	1,89E-04	0,99998	39,953	575,545
Criogel	0,006859	7,26E-04	0,99992	95,458	628,267
Aerogel	0,005330	5,73E-05	0,99993	94,059	808,352

Se puede comprobar que el área de BET no sigue ninguna tendencia (Figura 33) y que todos los valores son próximos a los del aerogel. Esto es un indicativo de que la contracción del gel no provoca un colapso de la red de partículas de sílice y por tanto la superficie se mantiene más o menos constante. Además, como se podrá ver más adelante, no presenta ninguna relación la evolución del volumen total de poro.

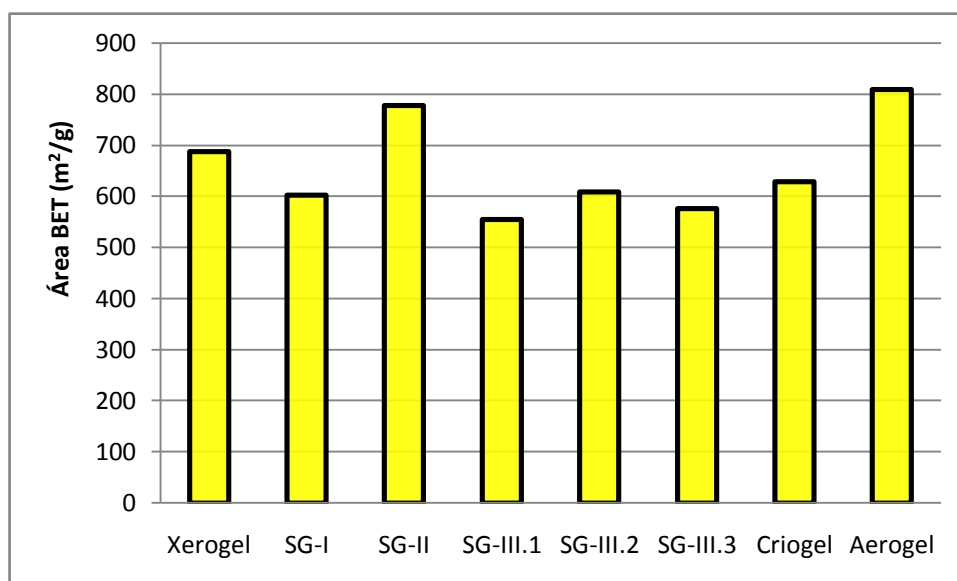


Figura 33.- Áreas de BET de los productos obtenidos.

El volumen total de poro se calcula a la presión de colmatación o último valor medido. Continuando con el análisis de las isotermas, el volumen total de poro, la presión relativa a la que inicia y finaliza la condensación capilar, pueden darnos una idea inicial del tamaño de poro.

Asimismo, para un análisis cuantitativo de la distribución de tamaños de poro se ha empleado el método BJH. Los datos de porosidad, presiones de colmatación, volumen total de poro, y tamaño medio de poro se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9.- Resultados del ajuste de BET.

	V total (cm ³ /g)	Porosidad total (%)	Presión de colmatación	Diámetro	
				Valor moda	Valor medio
Xerogel	0,589	60,917	0,806	34,22	40,18
SG-I	0,831	68,758	0,858	48,86	47,62
SG-II	0,950	71,547	0,818	48,85	49,53
SG-III.1	1,738	82,148	0,916	122,05	111,56
SG-III-2	2,045	84,411	0,990	113,16	107,61
SG-III.3	2,146	85,036	0,993	125,00	105,27
Criogel	1,899	83,845	0,961	113,16	107,61
Aerogel	7,239	95,042	0,991	282,69	223,21

Como se puede ver, a medida que se han ido llevando a cabo nuevas rutas de síntesis, el volumen total de poro ha ido aumentando, y con ello la porosidad total del sólido-gel. Esta progresión se puede apreciar en la Figura 34.

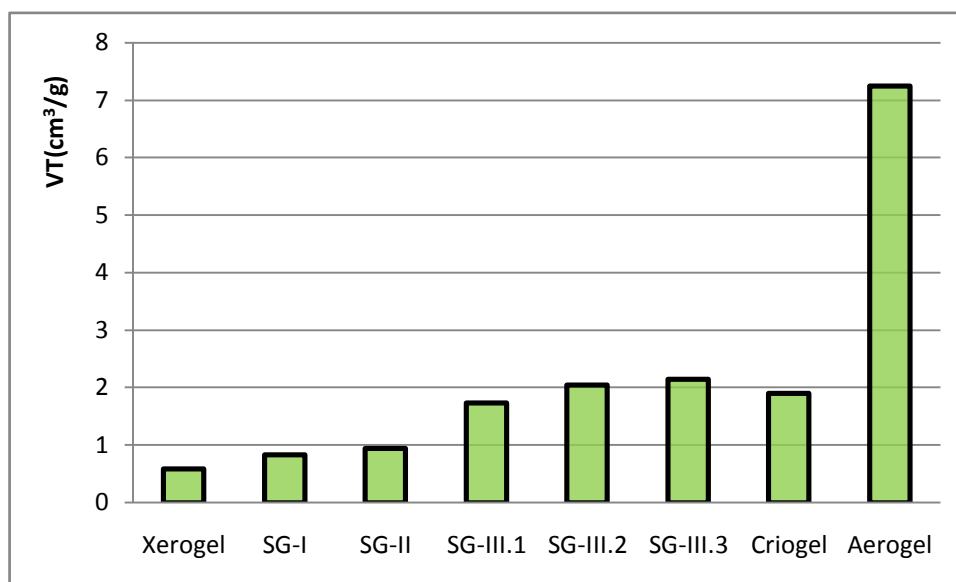


Figura 34.- Volumen total de poro de los productos obtenidos.

Los alcoholes (SG-III) han dado lugar a mejores resultados que el imidazol (SG-I) y la pirazina (SG-II) puesto que el volumen total de poro ha sido prácticamente el doble. Dentro de la ruta de síntesis que emplea el alcohol, nos hemos encontrado con

que los sólido-geles que han sido creados llevando a cabo dos intercambios (SG-III.2 y SG-III.3) presentan un mayor volumen de poro que el sólido-gel con el que sólo se ha realizado un intercambio de metanol por el alcohol 2,2-dimetil-1-propanol (SG-III.1) e incluso superan el valor del criogel.

Cuando se comparan los valores de presión de colmatación (presión a la que finaliza la condensación capilar), observamos que todos los sólido-geles presentan valores superiores al xerogel, indicando un mayor tamaño de poro y por tanto una menor contracción. Así mismo, como ocurre con el volumen total de poro, la presión de colmatación adquiere valores mayores para los SG-III, no llegando a saturación en el caso de SG-III.2 y SG-III.3.

La tendencia descrita para la presión de colmatación, coincide con la progresión de los tamaños de poro promedios calculados por BJH (Figura 35).

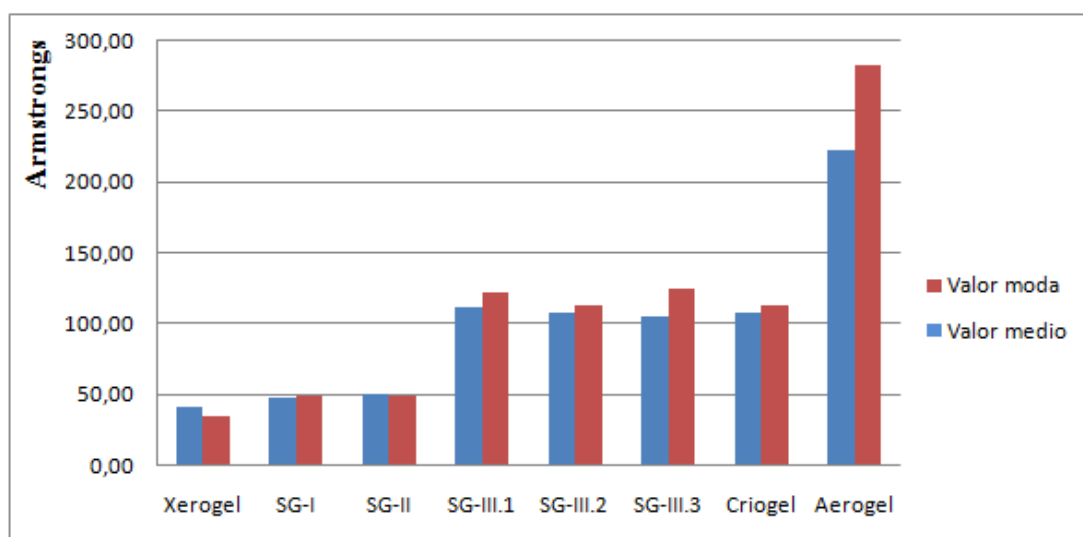


Figura 35.- Valores medio y moda de tamaño de poro de los productos obtenidos.

Hay que destacar que los valores de tamaño de poro obtenidos con los alcoholes se acercan más a los del aerogel y superan ligeramente el valor del criogel que las otras vías de síntesis. Lo que quiere decir que se trata de un reactivo más efectivo.

Las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre el sólido-gel SG-III.3 muestran pequeños cúmulos submicrométricos formados por la agregación de partículas de sílice nanométricas (10-20 nm), entre los cuales pueden apreciarse los mesoporos que explican el comportamiento adsorptivo de esta muestra.

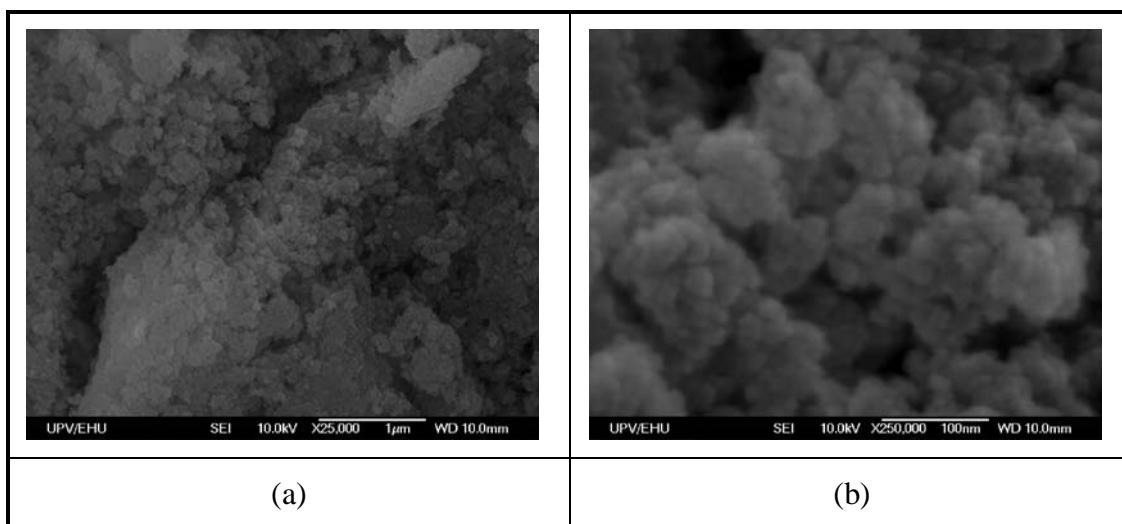


Figura 36.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas sobre la muestra SG-III.3 a 25 y 250 kX aumentos.

4. CONCLUSIÓN

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, a medida que se han desarrollado nuevas rutas de síntesis, se han obtenido materiales cuyos valores de volumen total de poro se alejaban cada vez más de los valores que muestra un xerogel. Dicho de otro modo, las propiedades de los productos que se iban obteniendo, cada vez se asemejaban más a las del aerogel y superan ligeramente los valores del criogel. Esta progresión se puede observar de forma esquemática en la Figura 37.

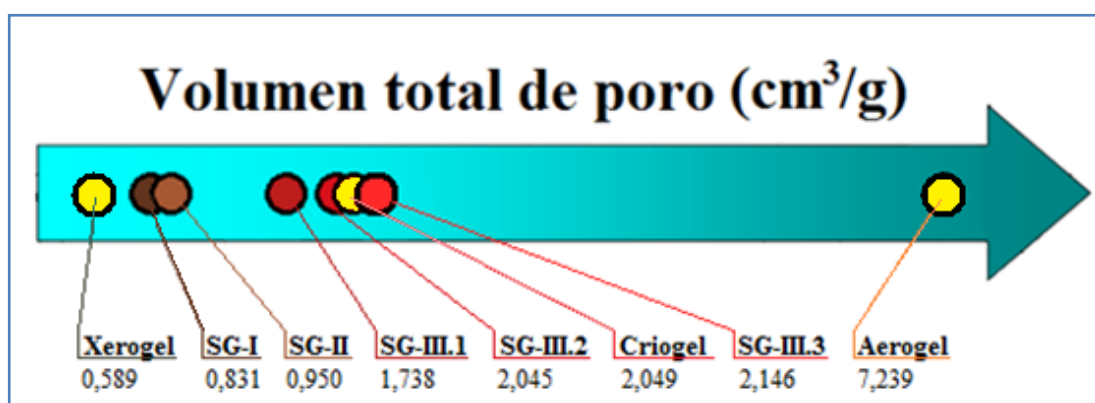


Figura 37.- Progresión del volumen total de poro de los productos obtenidos

Sin embargo, aún hay mucha diferencia, y es por esto por lo que de momento este método no es bueno a nivel competitivo pese a presentar muchas ventajas como son su sencillez, su bajo coste económico y su rapidez.

También se ha visto que el porcentaje de porosidad ha ido incrementando llegando a valores próximos a los del aerogel, pero se destaca principalmente este parámetro porque es el más importante desde el punto de vista práctico.

Por último, con este método se ha llegado a obtener casi la tercera parte del volumen total de poro que presenta un aerogel y, como se ha visto, el método de obtención no es tan tedioso. Es por esto por lo que, aunque queda un gran camino por recorrer, merecería la pena seguir investigando esta vía alternativa. Ya que en caso de alcanzar el objetivo de llegar a obtener materiales semejantes a los aerogeles, supondría un enorme abaratamiento de su producción, permitiendo llegar a emplearlo en aplicaciones de uso cotidiano.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Addleson, L. Materiales para construcción; Editorial Reverté S.A.. Barcelona, 2001, Vol. 1, pp 83-90.

[2] Instituto Nacional del Carbono, Síntesis y aplicaciones de materiales porosos <http://www.incar.csic.es/sintesis-y-aplicaciones-de-materiales-porosos> (acceso 17/02/2014) parte de Instituto Nacional del Carbono. <http://www.incar.csic.es/> (acceso 17/02/2014).

[3] IUPAC Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 31, 578 (1972).

[4] López, R. H. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. Tesis para Doctorado en Física, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina, 2004.

[5] Database of Zeolite Structures <http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xml> (acceso 23/02/2014).

[6] Valtierra, J. M. Consciencia tecnológica 24, 2004, ISSN: 1405-5597

[7] Glibota G. A. Absorción de arsénico en filtros de carbón activado comerciales, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina, 2005.

[8] Valderrama J. O. Información tecnológica volumen.9; CIT, Chile, 1998, ISSN: 0716-8756.

- [9] Rowsell J. L. C., Yaghi O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and mesoporous materials*, 2004, 73, pp. 3-14.
- [10] Abdulla-Al-Mamun, M.; Kusumoto, Y.; Muruganandham, M.; *Mater. Lett.*, 2009, 63, 2007.
- [11] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; Wiley, New York, 1980.
- [12] Hubbaed, A. T. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science Vol. 1*; Santa Barbara Science Project, California, 2002.
- [13] <http://aerogel.org> (acceso 01/04/2014) perteneciente a <http://wordpress.org> (acceso 01/04/2014)
- [14] Williams P. W.; Phillips G. O. *Handbook of hydrocolloids*, University of Cambridge: Woodhead, 2000, p.28.
- [15] Gomez, J. R. *Aplicación de la técnica Sol-Gel*; Universidad de Colima; Mexico, 2003, pp. 25-28.
- [16] Albella, J. M.; *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación propiedades y aplicaciones*; Consejo Superior de Investigaciones científicas; Madrid, 2003, pp. 326-327.
- [17] <http://aerogel.org> (acceso 03/03/2014) perteneciente a <http://wordpress.org> (acceso 03/03/2014)
- [18] García-González, C. A.; Camino-Rey C.M.; Alnaief, M.; Zetzl, C.; Smirnova, I. *Supercritical drying of aerogel using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties*; *The journal os supercritical fluids*, Vol. 66, June 2012, pp. 297-306.
- [19] Perrut, M.; Français, E. *Aerogel Drying*; Champignieulles, Francia.
- [20] Rojas, M. L.; *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método Sol-gel*; Universidad Nacional de Educación a Distancia; Madrid; 2012, pág. 47.
- [21] Wang, P. G.; *Monolithic Chromatography and its modern applications*; ILM Publications, Hertfordshire, pp. 127 – 137.
- [22] Franx, F.; Auffret, T.; *Freeze-Drying of Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals*; RSC Publishing, Cambridge , 2007.

- [23] Rey, L.; Pirie, N. W.; Whitman, W. E.; Kurti, N.; Biological Science, 1975, 191, 9-19.
- [24] Su, L. F.; Miao, L.; Tenemura, S.; Xu, G. Sci Technol. Adv. Mater, 2012, 13 035003.
- [25] Jiménez, M. C.; Soto, J; Villaescusa, L. A.; Química física para ingenieros químicos; Editorial de la UPV; Valencia; 2003.
- [26] Yang, X.; Zhu, F.; Huang, J.; Zhang, F.; Li, H.; Chem. Mater., 2009, 21, 4925.
- [27] Sing, K. S. W.; Reporting physisorption data for gas/solid systems; International Union of Pure and Applied Chemistry; Brunel University; 1982.
- [28] Che, S.; García-Bennet, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T.; Nature Materials, 2003, 2, 801.
- [29] Tuñón, I.; Ortí, E.; Gómez, C.; Pascual-Ahui, J.L.; Monzó, I. S.; Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea; Química Física Avanzada, 4º Curso; Universidad de Valencia; Curso 2009-2010.
- [30] Isirikyan, A. A.; Kiselev, A. V.; K. Phys. Chem., 1962, 66, 210.
- [31] Shuterland, J.; Porous carbon solids; Academic Press; Londres; 1967.
- [32] Sera, E.; Blanco, R. M.; Díaz, I.; An. Quím. 2008, 104(2), 97-103.
- [33] Hozumi, A.; Yokogawa, Y.; Kameyama, T.; Hiraku, H.; Sugimura, H.; Takai, O; Okido, M.; Adv. Mater., 2000, 12, 985.
- [34] Linares, N.; Materiales funcionales híbridos basados en nanopartículas metálicas y complejos de coordinación en sílices nanoestructuradas; Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2010.
- [35] Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition, CRC Press, 2003.
- [36] Página de Sigma Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/sigmaaldrich/home.html> (acceso 15/04/2014).
- [37] Sergey, P.; Vladimir, N.; Norario, R.; Roux, M. A.; James, S.; Kouel, F.; Phys. Chem. Lett. 2013, 3, 2354-3459.

[38] De Wit, H. G. M; Van Miltenburg, J. C.; De Kruif, C. G.; Thermodynamix properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulphur. Vapour pressures and enthalpies of sublimation; The Journal of Chemical Thermodynamics.