

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS (RTEOS/TEOS; R= P, Ph).

SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN

DE GASES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA

Paula Moriones Jiménez



Pamplona 2015

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS (RTEOS/TEOS; R= P, Ph).

*SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN
DE GASES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA*

Paula Moriones Jiménez

Directores de la tesis:
Jesús C. Echeverría Morrás

Julián J. Garrido Segovia

Pamplona, 21 de diciembre de 2015

Departamento de
Química Aplicada
upna
Universidad
Pública de Navarra
Nafarroako
Unibertsitate Publikoa

Memoria para optar al grado de Doctor

JESÚS C. ECHEVERRÍA MORRÁS. Catedrático de Escuela Universitaria de Química Inorgánica

JULIÁN J. GARRIDO SEGOVIA. Catedrático de Química Inorgánica

HACEMOS CONSTAR que:

D. **Paula Moriones Jiménez**, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado en el Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra, bajo nuestra dirección, el trabajo de investigación que lleva por título **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES SILÍCEOS HÍBRIDOS (RTEOS/TEOS; R= P, Ph). SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE GASES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA”**, que constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctora en Química Sostenible, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Pamplona, 21 de diciembre de 2015

Fdo. Jesús C. Echeverría Morrás

Fdo. Julián J. Garrido Segovia

RECONOCIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis doctoral no hubiera sido posible sin la financiación del Gobierno de Navarra para el proyecto CTQ2008-06716-C03-02, y el proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) CTQ2009-07993.

También me gustaría agradecer la concesión de la beca de formación de tecnólogos del Departamento de Industria del Gobierno de Navarra disfrutada entre 2008 y 2010.

PUBLICACIONES

Fruto de la investigación desarrollada en la presente memoria, se han publicado los siguientes trabajos científicos:

- 1- Xabier Ríos, Paula Moriones, Jesús C. Echeverría, Asunción Luquín, Mariano Laguna, Julián J. Garrido. *Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors*. *Adsorption*, **2011**, 17: p. 583-593.
- 2- Paula Moriones, Xabier Ríos, Jesús C. Echeverría, Julián J. Garrido, Joao Pires y Moises Pinto. *Hybrid organic-inorganic phenyl stationary phases for the gas separation of organic binary mixtures*. *Colloids and surfaces A-physicochemical and engineering aspects*, **2011**, 389: p. 69-75.
- 3- Xabier Ríos, Paula Moriones, Jesús C. Echeverría, Asunción Luquín, Mariano Laguna and Julián J. Garrido. *Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesized in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors*. *Materials chemistry and physics*, 2013, 141: p.166-174.

Fruto de la investigación desarrollada en la presente memoria, se han presentado 11 comunicaciones científicas en congresos nacionales e internacionales.

AGRADECIMIENTOS

Siento que este capítulo de agradecimientos es en parte el motor de todo mi trabajo. Los capítulos que siguen no son sino la consecuencia de una causa, que en mi caso es la parte proporcional de cada persona que de diferente manera ha formado parte de este proyecto. En estas frases solo quiero expresar mi gratitud, que es exponencial a lo que cada uno de ellos me ha aportado.

A mis mentores, Julián y Jesús, por todo su saber y por toda su implicación, apoyo y empuje que me han brindado en todo momento. Julián gracias por tu insistencia, tu conocimiento y por apostar por mí poniendo todos los medios posibles a mi alcance, nunca pensé que ser el número catorce me daría tanta satisfacción. Jesús, para mí has sido un maestro, me has demostrado que no solo se puede ser un gran científico sino que aún mejor persona. Gracias por hacerme disfrutar del trabajo y aún más de la ciencia. Una tesis siempre es un trabajo compartido entre el doctorando y sus directores.

Agradecer a mi familia, por lo que me cuidan, quieren y lo bien que me hacen sentir; son mis incondicionales, mis compañeros de la aventura de mi historia. Mi madre, mi padre mi fuerza motriz, os lo merecéis todo y como no mis hermanillas “Olalli y Berti”. Las tres hacemos el átomo perfecto intercambiándonos los papeles constantemente (protón, neutrón y electrón)

A Marcelo por aprender a estar ahí. ¡Nunca había esperado tanto una merienda! Gracias Marcellus por ser como eres cuando estas conmigo.

A mis compañeros de grupo Xabier y Juncal, sois parte de esta reacción en cadena en la que cada uno de nosotros vamos formando parte en la creación de conocimiento. Xabi todo correcto.

A Joao y Moisés por la acogida con la que me recibieron en una ciudad desconocida para mí como Lisboa, y sin embargo hicieron que esa estancia formase parte de mi aprendizaje. También me gustaría agradecer la colaboración con Asunción Luquín y Mariano Laguna, de la Universidad de Zaragoza.

A todos mis colegas de laboratorio: Ainara, Isaura, Ignacio, Íñigo, Irantzu y Nerea; en especial a los que habéis hecho que un café compartido sea un momento de desahogo y de evasión, o que una preocupación compartida acabe en momentos de risas; Aitziber, Alfonso, Arantza, Flavia, Idoia, Itziar, Saioa y Siby.

Gracias a todo el departamento de Química Aplicada (docentes y técnicos) por la ayuda de todos estos años, siempre se han implicado en aquello que les he pedido.

A Katia Jurio, responsable de Recursos Humanos de Schneider Electric (Puente la Reina). Gracias por la confianza y gracias por hacer una excepción conmigo. Agradecer tu

implicación y movilización de recursos para que pueda finalizar la tesis. Son las personas como tú las que ven las excepciones como oportunidades y promueven el progreso.

A Felipe Vera, mi buen amigo, mi jefe, que siempre está en los momentos importantes. Gracias Felipe por tu calidad humana.

A mi grupo “los vecinos”, Natalia, Ruth, Cecilia, Laura, Asier, Juan, y Aritzito. Os habéis ido incorporando a mi vida en diferentes etapas pero os habéis convertido todos vosotros en mis imprescindibles. Qué bien nos lo montamos. Cuanto os he echado de menos. Además de grandes amigos son mis mayores fans y mis grandes apoyos.

Itxaso siempre me has animado a que terminará de una vez y me has ayudado a seguir en el camino de la persistencia y superación cuando las circunstancias no eran las más favorables.

A mi madrina Carmina y mi prima Idoia, siempre habéis tenido confianza en mí y por ese especial apoyo, cariño y preocupación que me demostráis cada día, por esas citas anuales para celebrar los triunfos.

Lo importante es ser feliz y no dejar de hacerse preguntas.

*A mis padres,
ejemplo de trabajo, lucha y amor.*

*A mis queridas Olalla y Berta,
mis tesoros.*

*Sonríe a los problemas,
lucha por lo que quieres,
enfrentate al miedo,
convierte en realidad tus sueños.*

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2. MATERIALES HÍBRIDOS Y PROCESO SOL-GEL | 9 |
| 2.1. MATERIALES HÍBRIDOS | 9 |
| 2.1.1. Definición | 9 |
| 2.1.2. Clasificación | 9 |
| 2.1.3. Propiedades y aplicaciones de los materiales híbridos | 11 |
| 2.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL | 13 |
| 2.2.1 Características del proceso sol-gel | 13 |
| 2.2.2 Etapas del proceso sol-gel | 14 |
| 2.2.3 Ventajas y limitaciones del proceso sol-gel | 24 |
| 2.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 26 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 29 |
| 3.1. SÍNTESIS DE XEROGELES HÍBRIDOS | 29 |
| 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 32 |
| 3.2.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR) | 32 |
| 3.2.2. Difracción de rayos X (DRX) | 32 |
| 3.2.3. Análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) | 33 |
| 3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 34 |
| 3.2.5. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁹ Si | 35 |
| 3.2.6. Picnometría de Helio | 35 |
| 3.2.7. Adsorción de N ₂ a 77 K y CO ₂ a 273 K | 36 |

| | |
|---|------------|
| 3.3. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA | 38 |
| 3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 41 |
| 4. TIEMPO DE GELIFICACIÓN, ESTRUCTURA Y TEXTURA POROSA DE LOS XEROGELES HÍBRIDOS | 43 |
| 4.1. TIEMPO DE GELIFICACIÓN | 43 |
| 4.2. ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA | 51 |
| 4.2.1. Espectroscopia infrarroja | 51 |
| 4.2.2. Difracción de rayos X | 59 |
| 4.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) | 63 |
| 4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 72 |
| 4.2.5. Resonancia magnético nuclear de ²⁹ Si | 76 |
| 4.3. TEXTURA POROSA | 80 |
| 4.3.1. Densidad de helio | 80 |
| 4.3.2. Isotermas de adsorción | 84 |
| 4.3.2.1. Isotermas de N ₂ a 77 K | 84 |
| 4.3.2.2. Isotermas de CO ₂ a 273 K | 91 |
| 4.3.3. Parámetros texturales | 93 |
| 4.3.3.1. Áreas superficiales específicas | 93 |
| 4.3.3.2. Volumen y tamaños de poros | 95 |
| 4.3.3.3. Energía característica | 99 |
| 4.4. CONCLUSIONES | 101 |
| 4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 102 |
| 5. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE MEZCLAS DE GASES | 107 |
| 5.1. INTRODUCCIÓN | 107 |
| 5.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES | 109 |
| 5.2.1. Síntesis de los xerogeles híbridos | 109 |
| 5.2.2. Caracterización de los xerogeles | 109 |
| 5.2.3. Separación cromatográfica de mezclas de gases | 110 |

| | |
|--|------------|
| 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 111 |
| 5.3.1. Densidad de helio | 111 |
| 5.3.2. Espectroscopia infrarroja | 111 |
| 5.3.3. Análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial (TGA-DSC) | 113 |
| 5.3.4. Textura porosa | 115 |
| 5.3.5. Separación de compuestos orgánicos por cromatografía de gases y xerogeles híbridos PhTEOS/TEOS como fase estacionaria. | 118 |
| 5.4. CONCLUSIONES | 122 |
| 5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 123 |
| | |
| ANEXO | 127 |
| | |
| APÉNDICE A. LISTADO DE FIGURAS | 133 |
| | |
| APÉNDICE B. LISTADO DE TABLAS | 141 |

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos es un campo consolidado en la ciencia de los materiales. El interés de estos materiales viene dado por el éxito de combinar la estabilidad de los componentes inorgánicos que constituye el entramado del material híbrido con la versatilidad de los componentes orgánicos. Esta unión conjuga las propiedades de cada componente o incluso las mejora. La diversidad de precursores inorgánicos y orgánicos permite sintetizar materiales híbridos para múltiples aplicaciones como adsorbentes, catalizadores, membranas y recubrimientos.

Esta investigación aborda la síntesis de materiales híbridos mediante proceso sol-gel utilizando diferentes condiciones de síntesis como el pH, temperatura y proporción precursor-disolvente obteniendo una amplia variedad de materiales con diferentes estructuras, morfologías y texturas. Una rama de la síntesis de materiales híbridos está basada en la utilización de precursores siloxanos. Mediante hidrólisis y condensación de las unidades $\text{Si}(\text{OR}')_4$, como el tetraetoxisilano (TEOS), o cuando se utilizan precursores híbridos de estructura tipo $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, como el propiltrietoxisilano (PTEOS) o el feniltrietoxisilano (PhTEOS), se obtienen los soles, que posteriormente gelificarán para dar el alcogel. Tras las etapas de curado y secado, en condiciones atmosféricas se obtiene el material híbrido denominado xerogel. Cuando se utilizan trietoxisilanos se bloquea una de las posiciones donde se podría dar la condensación disminuyendo el grado de entrecruzamiento en una unidad. La introducción del grupo orgánico puede provocar cambios en la estructura y en la morfología de los xerogeles dado que el grupo orgánico puede inducir dominios ordenados en la matriz, crear sistemas coloidales o incluso precipitar en sistemas cristalinos.

El objetivo general de esta investigación es determinar el efecto de la relación molar de RTEOS (R = PTEOS, PhTEOS), en las propiedades estructurales y texturales de los xerogeles híbridos sintetizados a pH 4,5 y pH 10 con y sin adición de fluoruro de amonio mediante proceso sol-gel. Los objetivos específicos son los siguientes: (a) determinar los tiempos de gelificación de los xerogeles; (b) evaluar los cambios morfológicos y estructurales debidos a la incorporación del grupo orgánico (propil o fenil), la estabilidad térmica y la textura de los xerogeles; y (c) aplicar los xerogeles sintetizados con 20, 40 y 70% PhTEOS a pH = 10 a cromatografía para la separación de mezclas binarias de gases.

Este trabajo se ha dividido en 5 capítulos incluido este denominado **Capítulo 1** donde se hace una breve introducción, interés de la investigación, objetivos de la misma y esquema del trabajo. En el **Capítulo 2** se desarrolla la definición, clasificación, características y aplicaciones de los materiales híbridos. Hemos sintetizado los xerogeles mediante el proceso sol-gel a partir de precursores silíceos orgánicamente modificados (ORMOSILS). Se presentan detalladamente las etapas del proceso sol-gel que permiten trabajar en estado líquido y en unas condiciones experimentales suaves, ofreciendo así una gran diversidad. Para finalizar este capítulo hay un apartado donde se desarrollan las ventajas del proceso sol-gel.

En el **Capítulo 3** se explica la síntesis de los materiales y las técnicas de caracterización utilizadas en la investigación. En el apartado de síntesis de los xerogeles se describen las etapas y el procedimiento que se ha llevado a cabo para la síntesis de los xerogeles determinando las condiciones de síntesis. Se sintetizaron a tres pH: 4,5, 10 y 10 con adición de NH_4F . Tres series se preparan con el precursor propiltrióxosilano (PTEOS) y tetraetóxosilano (TEOS) y otras tres con feniltrióxosilano (PhTEOS) y TEOS. En el apartado de caracterización incluye las técnicas utilizadas: espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si , densidad de helio, adsorción de N_2 (77 K) y adsorción de CO_2 a 273 K. En el apartado separación y purificación de mezclas de gases mediante cromatografía se explican las condiciones de funcionamiento del cromatógrafo, la preparación de la muestra y el sistema de detección del tiempo de retención de las mezclas gaseosas.

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados obtenidos por las técnicas citadas en el párrafo anterior. Se observará el efecto que produce la introducción de RTEOS y el pH en el tiempo de gelificación, estructura, morfología y textura porosa de los materiales de las seis series. Al final se incluyen las conclusiones.

En el *Capítulo 5* se desarrolla una aplicación de los xerogeles en la separación de mezclas binarias de gases por medio de cromatografía. Este estudio se realizó durante una estancia en la Universidad de Lisboa con el doctor João Pires. Los xerogeles preparados a pH 10 con 20, 40 y 70% de PhTEOS y caracterizados por: picnometría de helio, FTIR, TGA-DSC, y adsorción de N₂ (77 K) y CO₂ (273 K) se emplearon como fase estacionaria y se midió el tiempo de retención y selectividad de mezclas binarias que incluían benceno-tolueno, m-xileno-benceno, m-xileno-tolueno, tetracloruro de carbono-diclorometano, etano-agua. Fruto de los datos obtenidos se publicó un artículo en la revista "Colloids and Surface". En este capítulo se ha traducido el texto del artículo y se ha mantenido la estructura del mismo, que incluye el apartado "Materiales y métodos experimentales".

El *Anexo A* contiene figuras y tablas que no se han incluido en los capítulos correspondientes pero tienen información complementaria para una mejor comprensión del texto. El *Apéndice A* incluye el listado de las figuras y el *Apéndice B*, el listado de las tablas de esta memoria. Por último como material complementario se adjunta un *CD* con los datos experimentales originales de la investigación.

Capítulo 2

**MATERIALES HÍBRIDOS
Y PROCESO SOL-GEL**

2. MATERIALES HÍBRIDOS Y PROCESO SOL-GEL

2.1. MATERIALES HÍBRIDOS

2.2.1. Definición

Los materiales híbridos son aquellos que están formados por componentes orgánicos e inorgánicos mezclados a nivel molecular o nanoscópico [1, 2]. El componente orgánico puede incluir grupos orgánicos funcionales, moléculas menores de 500 Daltons, oligómeros entre 500 y 10.000 Daltons, y macromoléculas mayores de 10.000 Daltons. Los constituyentes incluyen átomos de carbono, hidrógeno, y a menudo con oxígeno, nitrógeno y halógenos. El componente inorgánico incluye un amplio panorama de metales, generalmente en forma de óxidos y polímeros metal-oxo, pero también, fosfatos, carbonatos, calcogenuros y derivados afines [3]. En los sólidos orgánicos-inorgánicos se combina la versatilidad y funcionalidad de los materiales orgánicos con la estabilidad térmica, estructural y mecánica de los materiales inorgánicos. Dada la demanda de materiales con propiedades físicas y químicas específicas, la investigación de materiales se ha centrado en el diseño de sólidos nanoestructurados híbridos, con un gran número de aplicaciones como microelectrónica, sistemas ópticos y sensores.

2.1.2. Clasificación

Las redes híbridas orgánicas-inorgánicas son materiales multifuncionales que ofrecen un amplio intervalo de propiedades interesantes. Las condiciones experimentales del proceso sol-gel proporcionan un acceso versátil para sintetizar compuestos híbridos [1, 2]. Estas redes

híbridas pueden ser dividirse en dos clases generales. La primera clase corresponde a sistemas híbridos en los cuáles las moléculas orgánicas, oligómeros, o moléculas orgánicas de bajo peso molecular son simplemente embebidas en las matrices inorgánicas. En esta clase, ambos componentes forman enlaces débiles debidos a fuerzas de van der Waals, interacciones polares y puentes de hidrógeno. En la segunda compuestos orgánicos e inorgánicos forman fuertes enlaces covalentes o iónico-covalente.

Existen varias estrategias para la síntesis de materiales híbridos (Figura 2.1). La vía convencional se realiza mediante el proceso sol-gel, y da lugar a redes híbridas amorfas tras la hidrólisis-condensación de los precursores (alcóxidos o derivados halogenuros), los cuáles pueden ser modificados orgánicamente (Figura 2.1, ruta A). El sol puede contener, también, un componente orgánico (molécula orgánica específica, un biocomponente o polímeros polifuncionales) que puede interactuar, más o menos fuertemente, con el componente inorgánico [2]. Otra segunda vía corresponde al ensamblado o dispersión de bloques nanoconstruidos bien definidos los cuáles mantienen su integridad en el material final (Figura 2.1, ruta C) [2, 4]. Los procedimientos de autoensamblado consisten en la organización del crecimiento inorgánico o de la red híbrida, dirigido por surfactantes orgánicos [2, 5]. En la ruta B se emplean los llamados bloques nanoconstruidos (Nanobuilding Blocks = NBBs), que mediante ensamblaje o intercalación o intercalación y dispersión se unen.

Estas estrategias permiten controlar el diseño y ensamble de los materiales híbridos en un intervalo de 1 a 500 Å. Recientemente, se ha desarrollado la síntesis integrada o los métodos de micromoldeado en los cuales el uso controlado de la separación de fases, gotas de emulsión, gotas de látex, hilos bacterianos, plantillas coloidales permite controlar formas de objetos complejos a escala micro [2]. La combinación de estas estrategias permite la construcción de materiales jerárquicamente organizados en términos de estructura y funciones.

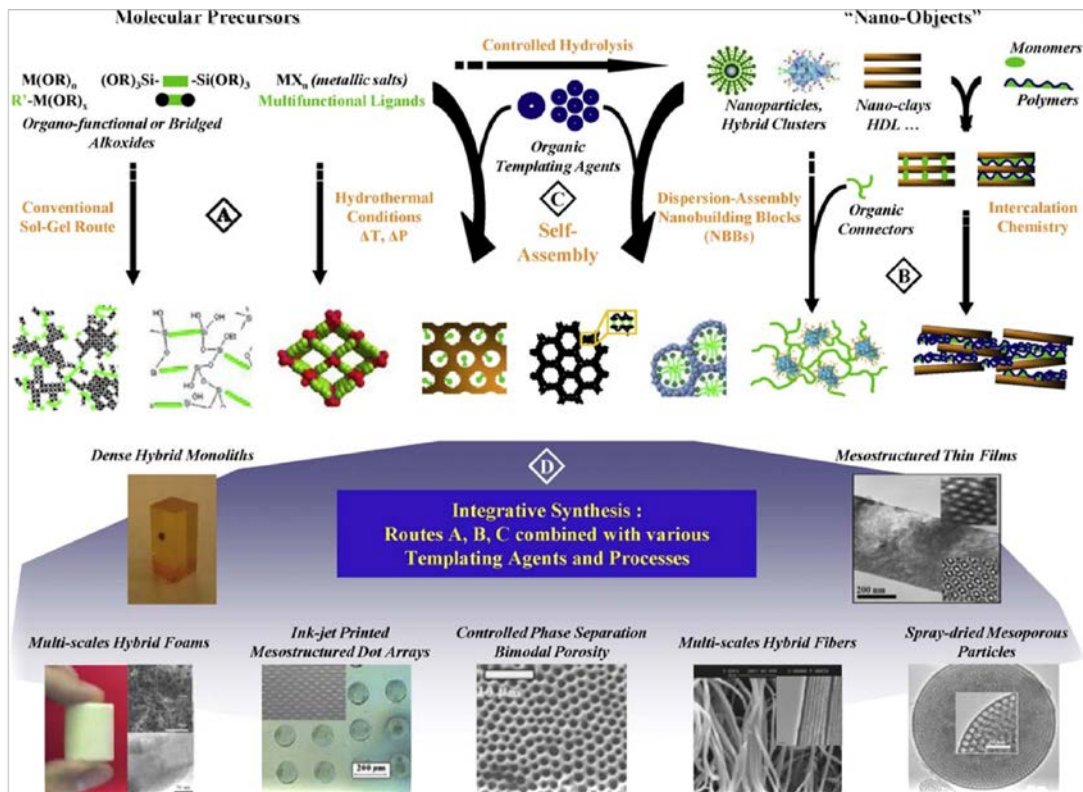


Figura 2.1. Esquema de rutas químicas que permiten la obtención de nanoestructuras inorgánicas y materiales orgánico-inorgánicos híbridos (Tomado de Sanchez et al., 2010 [2])

2.1.3. Propiedades y aplicaciones de los materiales híbridos

Prácticamente no hay límite en las combinaciones de componentes orgánicos e inorgánicos para la formación de materiales híbridos. Por lo tanto es posible obtener materiales con propiedades nuevas y diferentes composiciones [1, 3].

Las propiedades de las redes híbridas dependen en gran medida del grado de dispersión de las fases y, consecuentemente, dependen de varios parámetros químicos como pH, la temperatura de reacción, el disolvente, la naturaleza química de los monómeros funcionalizados, cantidad relativa de componentes orgánico e inorgánico, la naturaleza y cantidad de catalizador, la proporción de hidrólisis, el número de grupos funcionalizados y la reactividad de los agentes de entrecruzamiento.

Los materiales híbridos pueden ser procesados como geles, monolitos, películas, fibras, partículas o polvos. La variedad casi ilimitada del control de la estructura, propiedades y la flexibilidad de la composición dan a los materiales híbridos un gran número de aplicaciones [1, 2]. Un ejemplo sería su utilización en revestimientos electrónicos, en el sector del automóvil

donde se necesita una gran variedad de propiedades mecánicas, ópticas y adhesivas. Hoy en día los materiales híbridos juegan un papel en el desarrollo de muchos sistemas funcionales, una muestra de ellos son los siguientes:

- Microelectrónica: resistencias, condensadores dieléctricos spin-on, dieléctricos en multicapas y aplicaciones de polarización.
- Sistemas ópticos: condensadores de luz solar luminiscente, láseres, sensores, NLO o dispositivos fotovoltaicos, elementos micro-ópticos, lentes difractivas.
- Híbridos bioactivos: biosensores, biorreactores, cementos en aplicaciones dentales, liberación controlada de fármacos y moléculas.
- Decorativos: revestimientos de protección, aplicaciones de resistencia y sistemas de barrera; células solares, óptica, electrónica, embalajes de comida.

2.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL

2.2.1. Características del proceso sol-gel

El proceso sol-gel permite preparar, a temperatura ambiente, materiales porosos con propiedades texturales y superficiales controladas. Este proceso sustituye el procedimiento tradicional de fusión por el de polimerización de hidróxidos, alcóxidos o ésteres de metales y semimetales. El proceso sol-gel comienza con la hidrólisis de un precursor y condensación de las especies hidrolizadas para formar un sol o suspensión coloidal. A través de reacciones de condensación entre los coloides, la evolución del sol, da lugar a la formación de una red sólida porosa constituida por un esqueleto tridimensional embebido en un medio líquido, denominado gel. A menudo, el gel se mantiene inmerso en un medio líquido durante un tiempo determinado para favorecer las reacciones de entrecruzamiento, que fortalecen la estructura y aumentan la resistencia al craqueo durante la posterior etapa de secado. Cuando el secado se realiza en condiciones atmosféricas se obtienen los xerogeles, y cuando se lleva a cabo en condiciones supercríticas se forman los aerogeles [6-9].

Las propiedades ópticas, texturales y superficiales de los materiales sintetizados por el proceso sol-gel dependen del precursor, las condiciones de síntesis, curado y secado. La complejidad del proceso radica en la diversidad de etapas, cada una de ellas controlada por diferentes variables que, además, pueden interactuar [1]. El conocimiento y control de esas variables permite la obtención de materiales con propiedades deseadas.

En la actualidad, los xerogeles y aerogeles se encuentran en aplicaciones de campos científicos de vanguardia como son la preparación de materiales nanoestructurados, encapsulado de materiales biológicos o preparación de membranas, recubrimientos y sensores [10].

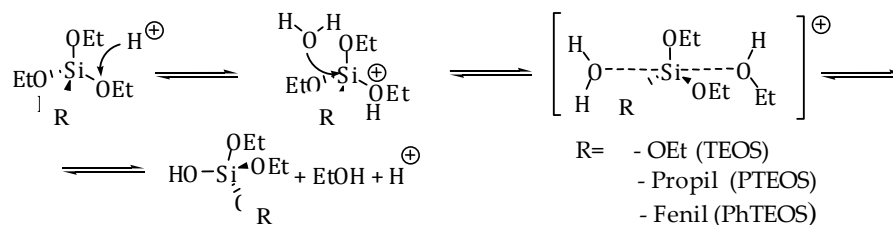
2.2.2. Etapas del proceso sol gel

El proceso sol gel consta de las siguientes etapas: hidrólisis, condensación, gelificación, curado, secado y densificación. Es importante conocer los fenómenos que rigen cada etapa y la influencia que tienen las variables experimentales sobre cada una de ellas para así controlar las propiedades del material final.

Hidrólisis

La síntesis sol-gel requiere un disolvente como etanol que facilita las reacciones de hidrólisis y condensación [11]. En la reacción de hidrólisis, una molécula de agua reemplaza grupos etoxi (-OEt) por grupos hidroxilo (-OH). La hidrólisis puede ser favorecida por el pH, los grupos funcionales orgánicos, la relación molar agua:precursor o el catalizador utilizado. Su estudio es complicado ya que los procesos de hidrólisis y condensación se dan simultáneamente, la presencia de otras especies que pueden afectar al equilibrio y, además, son varias las reacciones de hidrólisis y condensación posibles.

(a) HIDRÓLISIS en medio ácido



(b) HIDRÓLISIS en medio básico

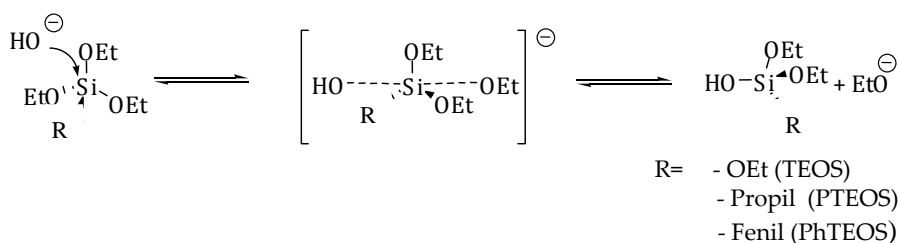


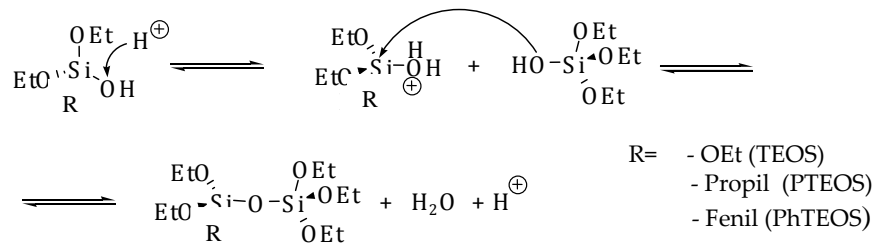
Figura 2.2. Esquema de la reacción de hidrólisis catalizada para un precursor alcóxido de silicio: (a) en medio ácido y (b) en medio básico.

En la Figura 2.2 se describe el mecanismo para la primera hidrólisis de un alcóxido de silicio. La hidrólisis en medio ácido incluye la protonación de un grupo alcóxido en una etapa rápida, y un ataque SN_2 por parte del H_2O desde el lado opuesto del grupo saliente (Figura 2.2 (a)). El átomo de silicio se encuentra pentacoordinado durante el estado de transición. A pH alcalino, la hidrólisis de alcoxisilanos (Figura 2.2 (b)) transcurre a través del ataque de un grupo hidroxilo, muy nucleófilo, a un átomo de silicio, con carga parcial positiva, formándose un estado de transición pentacoordinado, el cual pierde un alcóxido para formar el producto, o pierde el hidróxilo para volver al producto de partida. Según Fyfe [12], la presencia de grupos orgánicos en el precursor silicio facilita la hidrólisis debido a la estabilización del estado de transición intermedio.

Condensación

El estudio de la hidrólisis y condensación es complejo ya que ambos procesos se dan simultáneamente. En la mayoría de los casos, la condensación comienza antes de que la hidrólisis finalice. La reacción de condensación implica la formación de un enlace siloxánico a partir de un silanol ($Si-OH$) y un alcoxisilano ($Si-OR$), o a partir de dos silanoles. En el mecanismo de condensación con formación de agua en medio ácido, (Figura 2.3 (a)), se da un ataque rápido por parte del protón al átomo de oxígeno de un grupo silanol, que provoca un aumento del carácter electrófilo del átomo de silicio. A continuación, el silanol forma un enlace siloxano con otro silanol de una molécula contigua al silicio con carga parcial positiva, formándose un enlace siloxánico ($Si-O-Si$) y se libera una molécula de agua. En la Figura 2.3 (b) se representa el mecanismo de condensación en medio alcalino donde un hidróxilo libre, muy nucleófilo, sustrae el átomo de hidrógeno de un silanol, deja al átomo de oxígeno con carga negativa y libera una molécula de agua. Posteriormente, el oxígeno desprotonado ataca al silicio, de una especie contigua que posee carga parcial positiva, y forma un enlace siloxano. Al contrario que en las reacciones de hidrólisis, los grupos orgánicos retrasan la condensación debido a impedimentos estéricos.

(a) CONDENSACIÓN medio ácido



(b) CONDENSACIÓN medio básico

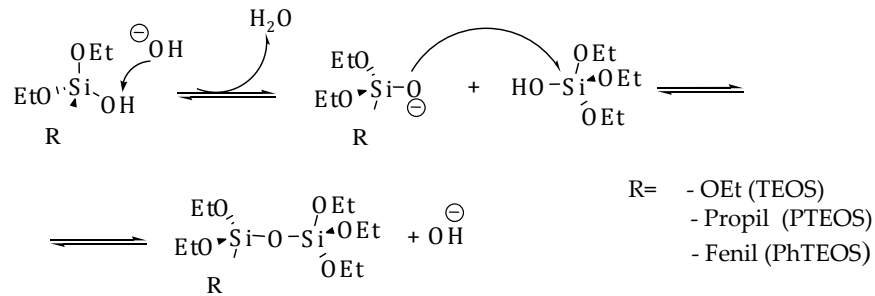


Figura 2.3. Esquema de la reacción de condensación catalizada para un alcóxido de silicio: (a) en medio ácido y (b) en medio básico.

Durante la condensación se forman las “partículas primarias”, constituidas por cadenas polinucleares de cationes silicio, unidos por puentes químicos oxo [13]. En la Figura 2.4 se representan las distintas formas en las que se pueden unir los dímeros para formar cadenas unidimensionales, ciclos bidimensionales y fractales tridimensionales [11].

Despejando el radio, tendremos el radio crítico, es decir el tamaño necesario para que el proceso sea espontáneo.

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_v} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln S} \quad (2.4)$$

El radio crítico aumenta con la tensión superficial y el volumen molar del sólido y disminuye con la temperatura y la sobresaturación [14].

LaMer y Dinegar [15] desarrollaron una teoría que explica la producción de coloides monodispersos. En una disolución suficientemente supersaturada, se generan simultáneamente muchos núcleos que crecen sin nucleación adicional. Todas las partículas nuclean casi simultáneamente. Este proceso hace posible el control de la distribución del tamaño del conjunto de partículas durante el crecimiento.

Gelificación

En esta etapa se conforma la estructura del sólido final. En esta fase las partículas se unen de una forma ordenada dando el gel. Según la naturaleza de las sustancias se ponen en juego diferentes fuerzas. En el caso de coloides acuosos la teoría de DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek) explica los fenómenos de coagulación atendiendo a fenómenos electrostáticos [13, 16].

La gelificación se detecta por un incremento repentino de la viscosidad del sol, aunque es compleja su caracterización analítica ya que es difícil apreciar el punto exacto del cambio químico. No se puede determinar de manera separada las etapas de hidrólisis, condensación, formación del sol y gelificación, por ello se considera que el tiempo de gelificación es el periodo transcurrido desde la mezcla inicial de reactivos hasta la formación del gel. El tiempo de gelificación (t_g) se ve afectado por varios factores: pH, temperatura (al aumentar disminuye t_g), naturaleza del precursor, y relaciones molares agua:precursor y disolvente:precursor.

Curado

En la etapa de curado, el gel se mantiene inmerso en un líquido, de modo que se favorecen las reacciones de entrecruzamiento que fortalecen la estructura. Este fortalecimiento, y el aumento en la rigidez del material, se producen por varios motivos.

- Reacciones de condensación y entrecruzamiento de los grupos siloxanos en la estructura del gel.
- Disolución y reprecipitación de la sílica de la superficie de partículas primarias sobre los puntos de contacto.
- Unión de oligómeros sin reaccionar.

El curado requiere tiempo, pero es barato y produce geles más estables y reproducibles. La elección de las condiciones de curado permite controlar el tamaño de poro y, por tanto, las fuerzas capilares generadas en los poros.

La estructura y propiedades de un gel varían como consecuencia de los procesos que tienen lugar durante el curado. Estos procesos, que pueden darse por separado o de manera simultánea, son policondensación, sinéresis y maduración de Ostwald o "coarsing". El tiempo de curado, la temperatura, el pH y la naturaleza del medio de curado afectan a la extensión de estos procesos [17, 18].

La policondensación se produce cuando reaccionan grupos silanoles suficientemente próximos entre sí. Dado que el nuevo enlace siloxano formado ocupa menos espacio que los dos silanoles, el gel se contrae y libera moléculas de disolvente del interior de los poros. Este fenómeno se denomina sinéresis. Estos procesos pueden continuar durante meses a temperatura ambiente, dependiendo del pH, la temperatura o la composición del gel.

La maduración de Ostwald o "coarsening" es un proceso de disolución y reprecipitación debido a la diferente solubilidad que existe entre superficies con distinto radio de curvatura. Cuanto menor es el tamaño de una partícula, mayor es su solubilidad. Las partículas más pequeñas se disuelven, y precipitan sobre partículas mayores. Las superficies convexas son más solubles que las cóncavas. Un gel inmerso en un líquido en el que es soluble, acumula el material rediseñado en regiones de curvatura negativa (superficies cóncavas). Por tanto, los "cuellos" entre las partículas tenderán a acumular el material disuelto de las zonas convexas, aumentando así el tamaño medio de poro y disminuyendo el área superficial total.

Secado

Cuando un alcogel se seca en condiciones atmosféricas, el producto resultante se denomina xerogel. Cuando el mismo alcogel es secado en condiciones supercríticas, el material obtenido es un aerogel. Uno de los principales problemas a la hora de preparar los monolitos es evitar la fractura del gel durante el secado en condiciones atmosféricas, debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfases líquido-vapor [19].

El secado se divide en tres estados. El primero, de velocidad constante ocurre en poros mayores de 20 nm. El volumen del gel decrece y es igual al volumen de líquido perdido por evaporación. Las fuerzas capilares deforman la red y causan su contracción. Cuando los poros son mayores de 20 nm la velocidad de evaporación por unidad de área superficial es independiente del tiempo, "periodo de velocidad constante". Estos comportamientos son aplicables a geles obtenidos por precipitación coloidal o geles alcóxidos catalizados por bases. Sin embargo, las cinéticas de secado de geles de alcóxidos catalizados por ácidos muestran que con poros menores de 20 nm, la velocidad de secado en este estado no es constante y decrece sustancialmente. Este comportamiento es debido a la disminución del radio del poro durante el secado, lo que provoca una disminución de la presión de vapor del líquido en los poros pequeños. En el caso de geles con poros menores de 5 nm, la evaporación no se produce a velocidad constante. Este fenómeno se atribuye al efecto del radio del poro en la velocidad de evaporación, la cual es proporcional a la diferencia entre la presión de vapor del disolvente dentro del poro (P_v) y la presión parcial del disolvente en la atmósfera (P_a). La evaporación se produce mientras P_v es mayor que P_a a una velocidad de evaporación V_e , según la ecuación:

$$V_e = K_e (P_v - P_a) \quad (2.5)$$

donde K_e es constante. Este estado termina cuando la contracción cesa.

En el segundo estado disminuye la velocidad de evaporación. Se produce la mayor densificación del empaquetamiento de la fase sólida, suficiente para resistir la mayor contracción, el radio de los meniscos se reduce, siendo similar al radio del poro. Cuanto menor es el radio del poro menor es P_v dentro de él y, por tanto, resulta más difícil que se evapore el disolvente. Los poros mayores se vacían en primer lugar. Según desciende la presión de vapor, los poros de menor tamaño comienzan a vaciarse y aumenta la capilaridad. El aumento de la presión capilar está condicionada por el tamaño de poro según la ecuación de Gibbs- Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_o}\right) = \frac{V_m \gamma}{RT} \cdot \frac{2}{r_m} \quad (2.6)$$

donde P_o es la presión de vapor del disolvente en una superficie plana, V_m es el volumen molar del disolvente, γ la tensión superficial, R la constante universal, T la temperatura y r_m el radio del poro. Si la magnitud de la presión capilar es grande, los poros que existen en el gel colapsan y el material se fractura. En este estado el transporte del líquido se produce por el flujo a través de las películas de la superficie que cubre parcialmente los poros vacíos.

En el tercer estado se alcanza cuando los poros están vacíos y las películas superficiales a lo largo de los poros no pueden ser sostenidas. El líquido residual sólo puede escapar por evaporación de dentro de los poros y por difusión. En este no hay cambios dimensionales, pero si una pérdida progresiva de peso hasta que se alcanza el equilibrio, que es determinado por la temperatura ambiente y la presión parcial del agua. El agua en este estado se elimina por difusión en estado gas.

La presión originada en los poros, que provoca la fractura del gel, puede evitarse de diversos modos. Una forma es adicionando agentes surfactantes que disminuyan la tensión superficial, eliminando los poros pequeños y controlando el tamaño de poro a través del control de la hidrólisis y la condensación (obteniendo poros mayores con una distribución de tamaño menor). A pesar de que el uso de aditivos químicos reduce la aparición de fracturas durante el secado y el encogimiento, pueden existir efectos indeseados como la modificación de ciertas propiedades del xerogel, por ejemplo, la reducción del área superficial o de la porosidad. Otra manera de evitar la fractura sería mediante el uso de condiciones supercríticas de secado. El secado supercrítico incluye tres pasos principales: calentamiento hasta alcanzar las condiciones supercríticas, despresurización del autoclave a temperatura constante mayor que la temperatura crítica, y enfriamiento del sistema hasta temperatura ambiente.

Densificación

A veces es necesario realizar una última etapa para obtener materiales más estables, esta se denomina densificación. Un ejemplo es cuando se quiere conseguir un gel con una mayor hidrofobicidad de la superficie, este es más estable porque no tiende a la hidratación. Para ello se debe llegar a la deshidratación completa del gel, es decir eliminar los restos de agua de hidratación que puede estar fisisorbida (moléculas de agua libres en los poros) o quimisorbida (moléculas de agua unidas químicamente a los grupos hidroxilo superficiales) y disminuir el número de grupos silanoles superficiales para imposibilitar una posterior rehidroxilación de la superficie. Los efectos del tratamiento térmico dependen de cada material, pero se puede realizar una aproximación del encogimiento y la pérdida de peso con la temperatura para muestras calentadas a velocidad constante [6]. Comúnmente se distinguen tres zonas que se muestran en la Figura 2.5.

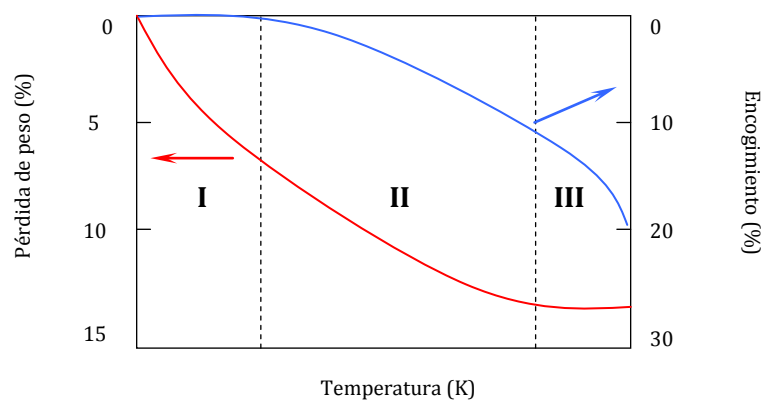


Figura 2.5. Pérdidas de peso y encogimiento de los xerogeles (en función de la temperatura) durante la densificación térmica [6].

Primera zona (Región I). Se produce la pérdida de peso debido a la desorción de agua o alcohol de los poros y a la condensación de los silanoles superficiales. Apenas existe encogimiento e incluso se observa cierta expansión en algunos casos.

Segunda zona (Región II): Las muestras presentan encogimiento y pérdida de peso. Los procesos que ocurren en este intervalo de temperatura son pérdida de compuestos orgánicos que influye en la variación del peso, que apenas afecta al encogimiento; condensación que produce pérdida de peso y encogimiento; y relajación estructural que provoca encogimiento sin pérdida de peso.

Tercera zona (Región III. El material encoge drásticamente, con una pequeña o nula pérdida de peso. Esta temperatura es cercana a la temperatura de transición vítrea, y superior a aquella en la que el gel viscoso puede fluir. Se produce una rápida densificación que implica una reorganización estructural que se encuentra limitada por la energía térmica. La densificación está termodinámicamente favorecida porque se reduce considerablemente el área superficial y, por tanto, disminuye la energía interfacial.

2.2.3. Ventajas y limitaciones del proceso sol-gel

El proceso sol-gel tiene un gran número de ventajas entre las que destacan las siguientes [6]:

- La temperatura requerida para todas las etapas excepto la densificación, es próxima a la temperatura ambiente. La degradación térmica tanto del propio material como de las especies atrapadas se reduce al mínimo y puede alcanzarse una mayor pureza y estequiometría.
- Precursores como alcóxidos metálicos y mezclas de alquil/alcóxidos son frecuentemente volátiles y purificados rápidamente (ejemplo por destilación o sublimación), usando técnicas desarrolladas por la industria microelectrónica. Esto, además, contribuye a mayor pureza de los productos obtenidos.
- Posibilidad de dopar homogénea y controladamente el gel con óxidos metálicos ya que, frecuentemente, son miscibles en los precursores.
- Permite la preparación de materiales altamente porosos y materiales nanocristalinos.
- La modificación química apropiada de los precursores, permite el control de la velocidad de hidrólisis y condensación, el tamaño de partícula, tamaño de poro, porosidad y la química superficial del material.
- Usando precursores funcionalizados es posible la unión covalente de especies orgánicas a la estructura silícea.
- Controlando las condiciones de curado y secado se controla el tamaño de poro y la resistencia mecánica.
- La utilización de precursores organometálicos que contienen ligandos orgánicos polimerizables permite obtener redes poliméricas orgánicas-inorgánicas.
- Las especies orgánicas atrapadas en la estructura pueden servir como plantillas para la creación de poros con tamaño y forma controlada. La posterior eliminación de estas especies, por calor o tratamiento con ácidos fuertes, dejan huecos en la estructura que pueden funcionar como centros catalíticos.
- Mediante precursores híbridos se pueden obtener materiales cerámicos con una amplia gama de formas complejas y producir películas delgadas o fibras sin necesidad de fusión.
- Las cualidades ópticas de estos materiales son buenas para su aplicación en sensores ópticos.

A pesar de las posibilidades que ofrece el proceso sol-gel, su aplicación no está exenta de limitaciones, las más destacadas son las siguientes:

- Los precursores suelen ser caros y sensibles a la humedad, siendo su uso limitado en plantas de producción a gran escala para aplicaciones especializadas tales como recubrimientos ópticos.
- El cambio dimensional producido en la densificación y secado requiere una cuidadosa atención.
- El proceso lleva tiempo en cuanto a secado y curado se refiere.

Se debe trabajar en la línea de solventar estas limitaciones para conseguir optimizar el método por el que se obtienen materiales sol-gel y así explotar sus ventajas al máximo y obtener aplicaciones inalcanzables por otros métodos

2.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Sanchez, F. Ribot, Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007-1047.
- [2] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *C. R. Chimie* 13 (2010) 3-39.
- [3] G. Kickelbick, *Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH, 2007.
- [4] C. Sanchez, G. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3061-3083.
- [5] G.J.D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093-4138.
- [6] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 2001 ed., Taylor & Francis, London, 2001.
- [7] A.C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*, 1998.
- [8] D. Segal, *Chemical synthesis of advanced Ceramic Materials*, 1991, p. 182.
- [9] W.O.R. Horacio E. Bergna, *Colloidal silica*, 2006.
- [10] J. Estella, Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol-gel, Departamento Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2009, p. 231.
- [11] B.D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer, 2007.
- [12] C.A. Fyfe, P.P. Aroca, A kinetic analysis of the initial stages of the sol-gel reactions of methyltriethoxysilane (MTES) and a mixed MTES/tetraethoxysilane system by high-resolution Si-29 NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9504-9509.
- [13] J.B. Vicent, M. Llusar, J. Badenes, M.A. Tena, M. Vicente, G. Monros, Occlusion of chromophore oxides by Sol-Gel methods: Application to the synthesis of hematite-silica red pigments, *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio* 39 (2000) 83-93.
- [14] L. Spanhel, M.A. Anderson, Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process - Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal-Growth in Concentrated ZnO Colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826-2833.
- [15] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847-4854.
- [16] G. Monros, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Badenes, E. Cordoncillo, Spinels from Gelatin-Protected Gels, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 85-90.
- [17] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 229-235.
- [18] J. Estella, J.C. Echeverria, M. Laguna, J.J. Garrido, Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 286-294.
- [19] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento de síntesis de los xerogeles híbridos, así como las técnicas de análisis y caracterización empleadas. En Apartado 3.1 se explica la síntesis de los xerogeles mediante el proceso sol-gel en medio ácido (pH 4,5) y en medio alcalino (pH 10), con y sin adición de fluoruro de amonio. En el Apartado 3.2 se detallan las técnicas utilizadas en la caracterización de las muestras. En el Apartado 3.3 se describe una aplicación de los materiales híbridos para la separación de gases por cromatografía utilizando columnas con xerogeles como fase estacionaria.

3.1. SÍNTESIS DE XEROGELES HÍBRIDOS

La síntesis de los xerogeles híbridos se realizó a 333 K, por el procedimiento sol-gel en medio ácido (pH 4,5) y alcalino (pH 10) siguiendo el esquema de la Figura 3.1. Se sintetizaron seis series de xerogeles híbridos, tres series empleando como precursores tetraetoxisilano (TEOS) y feniltrietoxisilano (PhTEOS) y otras tres empleando como precursores mezclas de tetraetoxisilano (TEOS) y propiltrietoxisilano (PTEOS), a pH 4,5 y 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio). Se varió la relación molar de RTEOS (R = P, Ph) entre 0 y el 100%, manteniendo constante la relación molar precursor:etanol:agua.

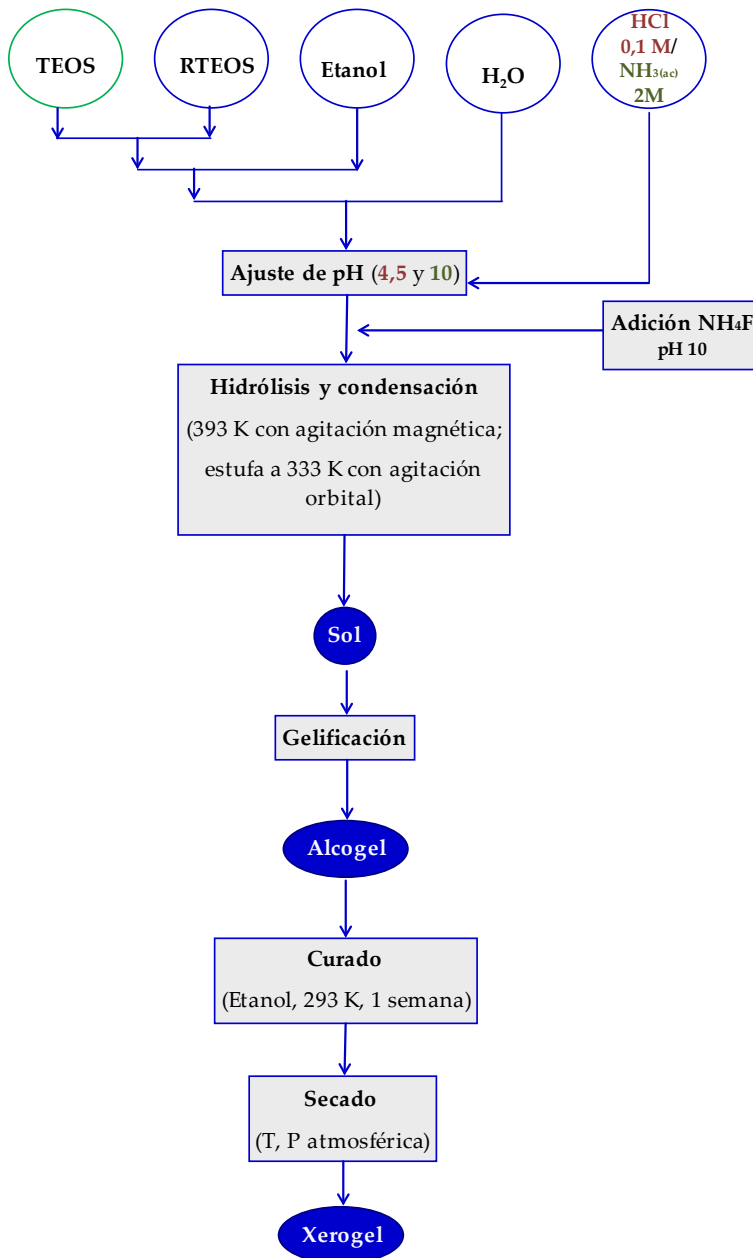


Figura 3.1. Esquema de la síntesis de xerogeles híbridos RTEOS/TEOS por el proceso sol-gel, siendo R= propilo o fenilo.

Para las series sintetizadas a pH 10 la relación molar precursores:etanol:agua fue 1:6:6, mientras que a pH 4,5 la relación molar fue 1:4,75:5,5. Estas relaciones molares se eligieron por conveniencia a partir de trabajos previos [1, 2]. En el caso de las series sintetizadas en medio básico, en unos casos se empleó NH_4F como catalizador de la gelificación y en otros no. La Tabla 3.1 presenta las seis series así como las condiciones empleadas en su síntesis. La nomenclatura incluye la referencia al precursor híbrido, PhTEOS o PTEOS, el pH de síntesis, 10 o 4,5, y el catalizador NH_4F que se indica con la letra F.

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis de las seis series de xerogeles híbridos.

| RTEOS | pH | Relación molar (Precursor:EtOH:H ₂ O) | Adición NH ₄ F | Nomenclatura |
|--------|-----|---|------------------------------|--------------|
| PhTEOS | 10 | 1:6:6 | No | PhTEOS 10 |
| | 10 | 1:6:6 | Si | PhTEOS 10F |
| | 4,5 | 1:4,75:5,5 | No | PhTEOS 4,5 |
| PTEOS | 10 | 1:6:6 | No | PTEOS 10 |
| | 10 | 1:6:6 | Si | PTEOS 10F |
| | 4,5 | 1:4,75:5,5 | No | PTEOS 4,5 |

Para la síntesis de los xerogeles, en primer lugar se mezclaron las cantidades apropiadas de los precursores silíceos TEOS (pureza $\geq 98\%$, Fluka, Suiza) y RTEOS (pureza $\geq 98\%$, Fluka, Suiza), en un recipiente de vidrio de 30 mL con diámetro de 35 mm y tapa de plástico roscada (Scharlab, Barcelona, España). Posteriormente, se añadió etanol absoluto como disolvente (GRPA análisis, Merck, Darmsted, Alemania) y, seguidamente, agua (calidad Milli-Q), gota a gota y con agitación magnética para facilitar la miscibilidad entre el agua y los precursores. Se ajustó el pH de la disolución a pH 10 con adición de NH_{3(ac)} 2 M, o a pH 4,5 con adición de HCl 0,1 M. La adición se realizó de forma controlada con una bureta automática (Tritinio mod, 702 SM, Metrohm, Herisau, Suiza). El procedimiento empleado en la serie preparada con NH₄F fue el mismo, si bien una vez que ajustado el pH se procedió a la adición de 40 μ L de NH₄F 0,5 M.

Los recipientes con las disoluciones se cerraron y dejaron hasta su gelificación en agitación orbital constante (SO1-Bibby Stuart, Stone, Reino Unido), en una estufa termostata a 333 K (J. P. Selecta S.A., Barcelona). Se consideró que los materiales habían gelificado cuando el material no cambiaba de forma al inclinar el recipiente. Tras la gelificación, los alcogeles se curaron durante 1 semana a temperatura ambiente con 5 mL de etanol en el mismo recipiente de síntesis y con la tapa cerrada. Cuando finalizó el periodo de curado, se secaron las muestras a temperatura ambiente y presión atmosférica para obtener los xerogeles [3]. Para ello los recipientes de síntesis se taparon con parafilmTM, al que se le realizaron unos orificios para facilitar la evaporación del disolvente. La evaporación provoca una reducción de tamaño o encogimiento del gel y, en algunos casos, la aparición de grietas y fracturas debido a las tensiones que se generan como consecuencia de las fuerzas capilares que se producen en el interior de los poros [4].

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR (Madison, USA) (Figura 3.2). Para facilitar la comparación de las bandas se registraron dos intervalos del espectro con dos concentraciones diferentes de muestra. Se registró la zona de 4000-2200 cm^{-1} con 2 mg de muestra dispersados en 198 mg de KBr para examinar con mayor detalle la región de los hidroxilos y enlaces C-H [5]. Por otro lado, para evitar la saturación de la señal y facilitar el análisis se registró el intervalo 2200-400 cm^{-1} con 0,6 mg de muestra dispersos en 199,4 mg de KBr para evitar la saturación de la señal y facilitar el análisis de la zona de los enlaces del esqueleto siloxánico. Primero se mezclaron 10 mg de muestra con 190 mg de KBr en un mortero de ágata. A continuación, se diluyeron 40 mg de la mezcla en 160 mg de KBr para preparar las pastillas de 2 mg; y 12 mg de la mezcla en 188 mg de KBr para las pastillas de 0,6 mg. Las pastillas se mantuvieron en una estufa a 423 K durante 24 horas para minimizar la cantidad de agua adsorbida. Los espectros se registraron con 32 barridos y una resolución de 2 cm^{-1} .



Figura 3.2. Espectrómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) se realizaron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro D-max (Rigaku, Tokyo, Japón), equipado con un ánodo de cobre giratorio y un monocromador de grafito utilizado para seleccionar la longitud de onda $\text{CuK}\alpha_1, 2$ (Figura 3.3). El dispositivo trabajó con un potencial de 40 kV e intensidad de 80 mA. Las mediciones se registraron entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ en pasos de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ con una velocidad de 1 paso por segundo.

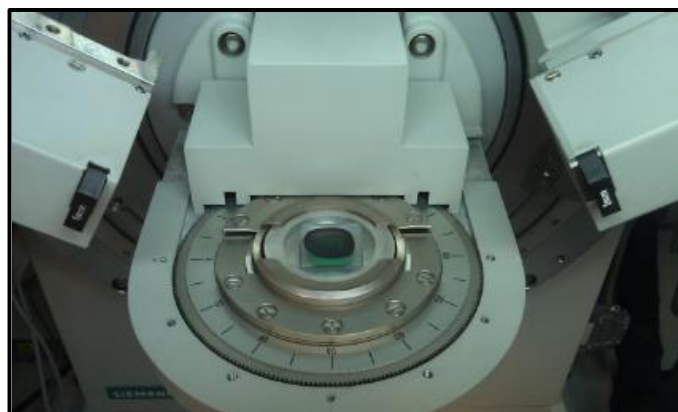


Figura 3.3. Espectrómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR.

3.2.3. Análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La pérdida de masa de las muestras se determinó mediante un análisis termogravimétrico (TGA), y las variaciones en el flujo de calor por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ambos análisis se realizaron simultáneamente. Estos análisis permiten estudiar la estabilidad de los xerogel y evaluar el efecto de la incorporación del material híbrido RTEOS. Cuando se calienta el xerogel pueden producirse cambios en su estructura y composición química. Los análisis se realizaron en un equipo termogravimétrico Setsys Evolution 1600 (Setaram, Caluire, Francia) y utilizando un crisol de platino (Figura 3.4). La masa inicial de muestra fue en torno a 20 mg y se pesaron con una precisión a la décima de miligramo. La rampa de temperaturas se programó a una velocidad de 10 K min^{-1} en atmósferas de aire, hasta alcanzar los 1273 K. En cada ensayo se sustrajo el blanco correspondiente a un ensayo en las mismas condiciones, aunque sin muestra.

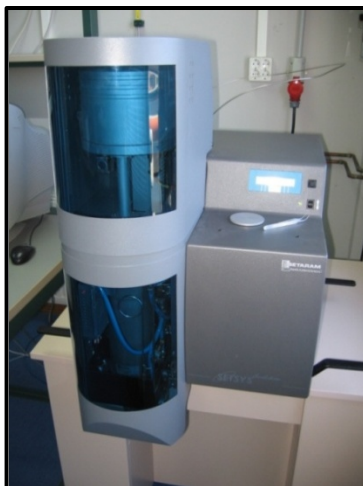


Figura 3.4. Equipo termogravimétrico Setsys Evolution 1600 de Setaram.

3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron utilizando un microscopio JEOL, modelo 2000 FXII (Figura 3.5), equipado con un espectrómetro de energía de dispersión INCA 200 (Oxford instruments, Abingdon, Reino Unido). La diferencia de potencial de trabajo fue 200 kV.

Previamente al análisis, las muestras se secaron en una estufa durante 2 horas a 393 K. A continuación se molieron en un mortero y se dispersaron en isopropanol. Posteriormente, se depositaron en rejillas de carbono Lacey para disminuir la carga estática y mejorar la resolución.



Figura 3.5. Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución JEOL-2000 FXII con analizador de rayos X dispersados INCA 200 de Oxford instruments.

3.2.5. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si .

La resonancia magnética nuclear permite dilucidar la estructura de los materiales y aporta información sobre la presencia y proporción entre diferentes especies. Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si , se obtuvieron con un espectrómetro Bruker AV-400MHz (Billerica, EEUU, Figura 3.6). Trabajando a 79,5 MHz para ^{29}Si . Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y los desplazamientos químicos se representaron en partes por millón relativos al tetrametilsilano (TMS). La frecuencia de rotación de las muestras fue de 5 kHz para el ^{29}Si . Se ha usado la notación clásica en los estudios de ^{29}Si RMN: T para los átomos de silicio unidos a tres átomos de oxígeno capaces de formar puentes siloxánicos (provenientes de precursores PTEOS y PhTEOS), y Q para los átomos de silicio unidos a 4 átomos de oxígeno capaces de formar puentes siloxánicos (provenientes del TEOS). La notación T y Q se completa con un índice i ($T_i = 0, 1, 2$ o 3 ; $Q_i = 0, 1, 2, 3$ o 4) que hace referencia al número de puentes Si-O-Si que tiene cada átomo de silicio [6]. Los espectros de ^{29}Si se presentan con desacoplamiento de ^1H .



Figura 3.6. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear AV-400MHz de Bruker.

3.2.6. Picnometría de helio

La densidad estructural (densidad real) se determinó con un picnómetro de helio Accupyc 1330 (Micromeritics, Norcross, USA, Figura 3.7). Previamente al análisis, se calibró el equipo de forma rutinaria con 20 purgas y 10 medidas. A continuación, se calibró el equipo de

manera precisa con 10 purgas y 5 medidas. Las muestras se analizaron con 10 purgas y cinco medidas. Para ello, se pesó con precisión una cantidad de muestra en una celda de 1 cm³, de tal manera que la muestra llenará la mayor parte de la celda. De esta forma disminuye la imprecisión en la medida derivada de los volúmenes muertos. En cada medida se comprobó que no existieran errores sistemáticos causados por fugas o desgasificaciones incompletas.



Figura 3.7. Picnómetro de helio Accupyc 1330 de Micromeritics.

3.2.7. Adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

Las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K se realizaron con un equipo volumétrico de adsorción ASAP 2010 Micromeritics (Norcross, USA). Se pesaron con precisión entre 100 - 150 mg de muestra en un tubo de vidrio Pirex de pared recta. Antes del análisis de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 423 K entre 15 y 24 horas en el puerto del equipo, con un vacío residual inferior a 0,7 Pa. Los volúmenes de gas adsorbido, expresados como líquido, se calcularon con la densidad del adsorbato en estado líquido (0,808 g cm⁻³ para el N₂ y 1,023 g cm⁻³ para el CO₂). Los tiempos de análisis variaron entre 15 y 40 horas en la adsorción de N₂, según características de la muestra. En los análisis de adsorción de N₂, para mantener la temperatura constante a 77 K, se puso una camisa isoterma alrededor del tubo con la muestra, y se utilizó un deward con N₂ líquido. En el caso de la adsorción de CO₂, la temperatura se mantuvo constante a 273 K introduciendo el tubo con la muestra en un baño termostático Digital Temperatura Controller (PolyScience, Niles, IL, EEUU) relleno con etilenglicol como refrigerante.

Los datos de adsorción se analizaron con el software del equipo o con el programa Data-Master (Versión 4.02), ajustando convenientemente los parámetros de cada método de cálculo. El área específica superficial se calculó a partir de los datos de adsorción de N₂ (sección molecular transversal 0,162 nm²) por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de acuerdo con los criterios descritos por Rouquerol et al [7], y mediante la aplicación de la Dubinin-

Radushkevich (DR) a los datos de adsorción de CO₂ (sección molecular transversal 0,170 nm²) [8] El volumen total de poros (V_t) se determinó a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa próxima a 1. El volumen de microporos se dedujo mediante la aplicación del método de DR para N₂ ($V_{DR(N_2)}$) y para CO₂ ($V_{DR(CO_2)}$). El volumen de mesoporos (V_{meso}) se obtuvo por diferencia entre la cantidad adsorbida a las presiones relativas 0,90 y 0,30. El volumen de macroporos (V_{macro}) se obtuvo por diferencia entre el volumen total y la cantidad adsorbida a $p/p^\circ = 0,90$.



Figura 3.8. Equipo de adsorción ASAP 2010 de Micromeritics.

Algunos xerogeles con altos porcentajes de grupos propilo o fenilo presentaron isoterma de nitrógeno con ciclos de histéresis abiertos en la rama de desorción a presiones relativas inferiores a 0,42. Para comprobar que estos ciclos no se debían a una mala praxis se desgasificaron las muestras a 573 K durante 48 h con un vacío residual inferior a 0,7 Pa, y se observó que el ciclo de histéresis no cerró a presiones relativas de 0,05. Se descartó presencia de agua o disolvente fisisorbido como razón del ciclo de histéresis. También se obtuvieron las isoterma de algunos materiales con más de dos años de diferencia para evaluar la estabilidad de su textura porosa.

Algunas muestras que presentaron ciclo de histéresis abierto se calentaron a temperaturas de 1073 K para ver si la descomposición de los grupos orgánicos a altas temperaturas tenía algún efecto en la forma de la isoterma, y se comprobó que al desaparecer los grupos orgánicos del material, este presentaba una isoterma distinta debido al cambio de la estructura sufrido durante el calentamiento, y el ciclo de histéresis cerraba.

3.3. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE GASES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA

Los xerogeles son materiales versátiles que pueden utilizarse en muchos ámbitos. Como aplicación, se emplearon algunos xerogeles en la separación y purificación de mezclas de gases. Para este estudio se emplearon los xerogeles híbridos sintetizados a pH 10 utilizando mezclas de feniltrietoxisilano (PhTEOS) y tetraetoxisilano (TEOS) como precursores. Se eligieron xerogeles híbridos representativos con proporciones de 20, 40 y 70% PhTEOS, cuyo modo de preparación se describe en el Apartado 3.1.

Los compuestos que utilizados para hacer las mezclas de separación fueron: benceno (99%, Merck), tolueno ($\geq 99,5\%$, Aldrich), m-xileno ($> 99\%$, Aldrich), ciclohexano (99,9%, Merck), n-hexano (99%, Merck), diclorometano (99%, Merck), tetracloruro de carbono (99,8%, Riedel Dehaen) y etanol (99,5%, Panreac).

Las medidas se realizaron con un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard, mod. 5890A, Ramsey, EE.UU.). La columna cromatográfica en la que se introdujo el xerogel fue un tubo de acero inoxidable de 100 mm \times 3,2 mm (Mettler AE240, East Lyme, EE.UU.). Como gas portador se utilizó helio con un caudal de 20 mL min^{-1} .

La columna con el xerogel se preparó con una cantidad de muestra entre 80 a 120 mg de material en polvo (Figura 3.9). La columna se purgó a 423 K durante 3 h bajo un caudal de 30 mL min^{-1} . Las mezclas de hidrocarburos se inyectaron manualmente con una jeringa (Hamilton, 7001 N, Frimley, Reino Unido), el volumen de muestra fue 0,1 μL . El tiempo de retención se determinó por duplicado a través de inyecciones repetidas y se registró el valor promedio de selectividad.



Figura 3.9. Instrumentación empleada en la aplicación de separación de mezclas por cromatografía gaseosa. Los materiales de relleno de las columnas fueron xerogeles híbridos preparados a pH 10 con PhTEOS/TEOS.

3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Estella, J.C. Echeverria, M. Laguna, J.J. Garrido, Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 274-282.
- [2] J. Musgo, J.C. Echeverria, J. Estella, M. Laguna, J.J. Garrido, Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* 118 (2009) 280-287.
- [3] J. Estella, J.C. Echeverria, M. Laguna, J.J. Garrido, Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 286-294.
- [4] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [5] J. Madejova, P. Komadel, Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 410-432.
- [6] B. Orel, R. Jese, A. Vilcnik, U.L. Stangar, Hydrolysis and solvolysis of methyltriethoxysilane catalyzed with HCl or trifluoroacetic acid: IR spectroscopic and surface energy studies, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 34 (2005) 251-265.
- [7] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, First edition ed., Academic Press, San Diego, 1999.
- [8] I. Rodriguez-Ramos, F. Rodriguez-Reinoso, The adsorption of N₂ and CO₂ on PAN carbons, *Carbon* 26 (1988) 905-906.

Capítulo 4

**TIEMPO DE GELIFICACIÓN,
ESTRUCTURA Y
TEXTURAPOROSA
DE LOS XEROGELES HÍBRIDOS**

4. TIEMPO DE GELIFICACIÓN, ESTRUCTURA Y TEXTURA POROSA DE LOS XEROGELES HÍBRIDOS

4.1. TIEMPO DE GELIFICACIÓN

En los procesos sol-gel, las reacciones de hidrólisis y policondensación dependen del precursor, del pH, la temperatura y de la concentración molar de reactivos. En el caso de reacciones en las que intervienen organotrialkoxisilanos, también dependen de la naturaleza de los sustituyentes del silicio debido a los efectos inductivos y estéricos que generan [1, 2]. Por otra parte, la separación de fases que se produce en disolventes polares tiene un efecto considerable en la gelificación. La separación de fases puede ser una ventaja cuando se desean xerogeles híbridos macroporosos, si bien, en la práctica, dificulta la obtención de xerogeles transparentes.

Consideramos que el tiempo de gelificación es el periodo transcurrido desde que se mezclan los reactivos hasta que se forma el gel. En la Figura 4.1 se muestran los intervalos de gelificación en función del pH y del porcentaje de precursor RTEOS. En ninguna de las series gelificaron todas las muestras en el intervalo de 0-100% de RTEOS (R = P, Ph). Cuando la síntesis se realizó a pH 4,5, se obtuvieron xerogeles para porcentajes molares en el intervalo 0-30% de PhTEOS y porcentajes molares en el intervalo 0-60% de PTEOS. Con porcentajes mayores se obtuvieron precipitados. Cuando se sintetizaron las muestras a pH 10, la serie PhTEOS/TEOS gelificó en el intervalo 10-80% PhTEOS y la serie PTEOS/TEOS en el intervalo 30-80% PTEOS. Con porcentajes inferiores se formaron suspensiones coloidales estables. Los silanoles se disocian a pH 10, de manera que aumenta la carga eléctrica y la estabilidad de los

coloides. Para porcentajes de RTEOS (R = P, Ph) de 90 y 100% se formaron precipitados. Las series RTEOS/TEOS sintetizadas a pH 10 con adición de NH_4F gelificaron entre 0 y 50% PTEOS para la serie PTEOS/TEOS y entre 0 y 70% PhTEOS para la serie PhTEOS/TEOS. Para porcentajes mayores no se obtuvieron xerogeles sino precipitados.

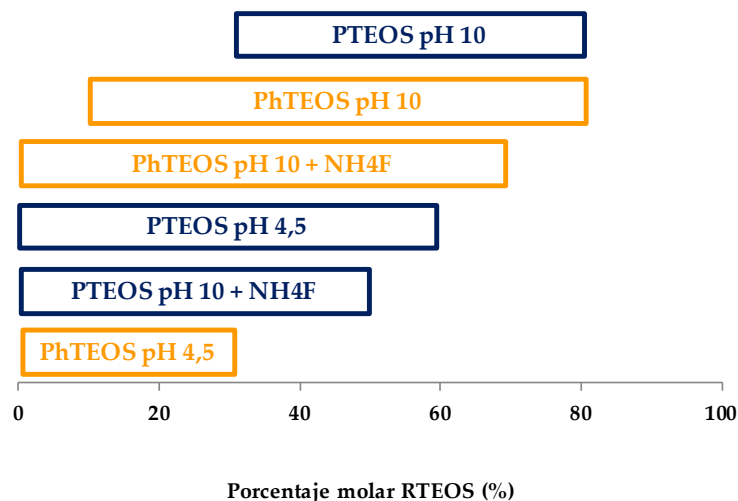


Figura 4.1. Intervalo de gelificación en función del pH y precursor híbrido.

La Figura 4.2 muestra la variación del tiempo de gelificación de los xerogeles híbridos sintetizados a pH 4,5, de las series RTEOS/TEOS (R= P, Ph), con el porcentaje molar del precursor híbrido. El tiempo de gelificación (t_g) incluye las etapas de hidrólisis, condensación y reticulación. A pH 4,5, el tiempo de gelificación aumentó con el porcentaje molar de RTEOS para ambos precursores. Para un mismo porcentaje de precursor híbrido, los tiempos de gelificación fueron inferiores para la serie PhTEOS/TEOS que para la PTEOS/TEOS. Los tiempos de gelificación variaron entre 23 horas para el xerogel sintetizado sólo con TEOS, 63 horas para el xerogel sintetizado con 30% de PhTEOS y 3648 horas para el xerogel sintetizado con 60% PTEOS.

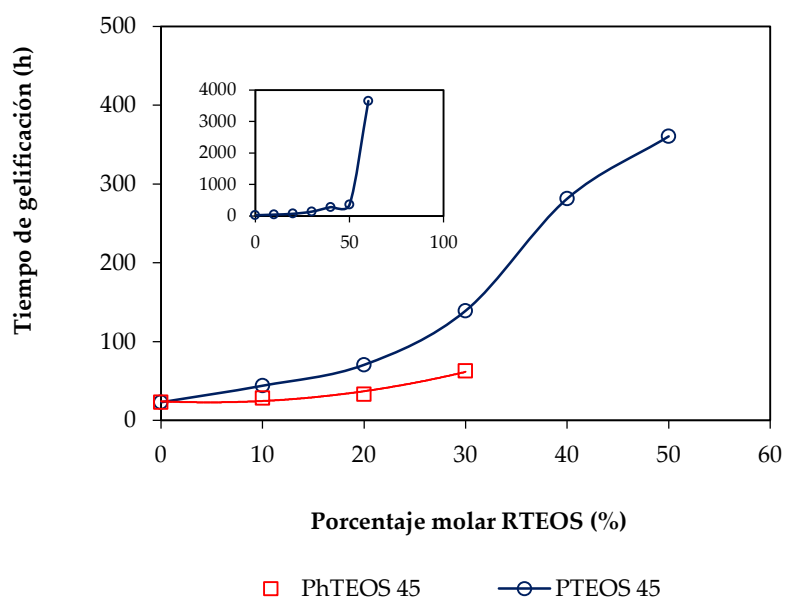


Figura 4.2. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 con el porcentaje molar de RTEOS (R= P, Ph).

Para estudiar la hidrólisis en medio ácido es necesario analizar la contribución de los efectos inductivo y estérico del radical propilo o fenilo. A pH ácido, la hidrólisis de alcoxisilanos (Figura 2.2) transcurre a través de la protonación de un grupo alcóxido en una etapa rápida, seguida de un ataque nucleófilo S_N2 del agua desde el lado opuesto al grupo saliente. El átomo de silicio se encuentra pentacoordinado en el estado de transición. La hidrólisis es más rápida que la condensación, y cada una de las sucesivas etapas de hidrólisis transcurre a más velocidad que la anterior. Si denominamos a la constante cinética de hidrólisis k_{hn} , donde n es el número de grupos hidrolizados, $k_{h1} \ll k_{h2} < k_{h3} < k_{h4}$ [3]. En reacciones catalizadas en medio ácido, los alquiltrietoxisilanos hidrolizan más rápido que los correspondientes tetraetoxisilanos debido a que el oxígeno de estos últimos tiene mayor densidad electrónica debido a la mayor electronegatividad de los grupos alcoxi respecto a los radicales alquilo (Tabla 4.1). Por ello, los silanos trifuncionales con grupo fenilo o propilo son más susceptibles a la hidrólisis que los tetraalcoxisilanos, dado que los grupos alquilo y fenilo son mejores electrodonadores que el grupo etóxido y estabilizan el estado de transición pentacoordinado [4-7]. Por ello, cada etapa de hidrólisis del RTEOS transcurre más rápido que su análogo del TEOS [8, 9].

Tabla.4.1. Electronegatividad de algunos grupos orgánicos empleados en el proceso sol-gel con precursores silíceos (adaptado de Kanamori y Nakanishi [10]).

| Grupo | χ | Grupo | χ |
|--------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| Si | 1,84 | -C ₆ H ₅ (-Ph) | 2,72 |
| -SiCl ₃ | 2,10 | -CH=CH ₂ | 2,79 |
| -CH ₃ | 2,47 | -NH ₂ | 2,99 |
| -C ₂ H ₅ | 2,48 | -OH | 3,49 |
| -C ₃ H ₇ | 2,48 | -OCH ₃ | 3,54 |
| -H | 2,62 | -OC ₂ H ₅ | 3,54 |

Tanto en el caso del TEOS como en el del RTEOS, antes de que comience la primera etapa de condensación, los precursores se pueden considerar hidrolizados, permaneciendo cantidades muy pequeñas de ellos sin hidrolizar [3, 8, 11].

Cuanto menos impedido esté el grupo Si-OH más fácilmente se da la condensación (Figura 2.2), por tanto, la condensación entre monómeros ocurre más rápidamente que entre dímeros y trímeros. Así mismo, la condensación entre dímeros de TEOS tiene lugar más rápidamente que la condensación entre dímeros de RTEOS, debido al bloqueo de posiciones por la presencia del propilo o fenilo, y la reducción efectiva de cuatro a tres grupos susceptibles de hidrólisis y condensación por cada átomo de silicio.

El fenilo es más electronegativo que el propilo, siendo un mejor acomodador de la carga. En una reacción de condensación, cuyo mecanismo es S_N2, los átomos de silicio unidos a un grupo fenilo tienen mayor carga positiva que los unidos a un grupo propilo. Por ello, a igual porcentaje los tiempos de gelificación son más bajos en la serie PhTEOS/TEOS.

La reactividad del TEOS o del RTEOS para copolimerizar es similar, lo cual implica que el TEOS y el RTEOS copolimerizan produciendo una matriz con los grupos orgánicos distribuidos aleatoriamente, es decir, sin dominios ordenados [2]. El crecimiento proporciona un polímero poco ramificado. Las sucesivas reacciones de condensación transcurren entre las especies menos condensadas. A medida que sucede la condensación de las especies hidrolizadas y se forman los primeros oligómeros, la colisión de partículas se vuelve menos probable debido a impedimentos estéricos. La energía de activación necesaria para que transcurran las sucesivas reacciones intramoleculares es cada vez mayor, siendo más lentas que las condensaciones iniciales en las que se forman los primeros oligómeros, propagación de cadenas o ramificación [11]. La etapa de gelificación ralentiza el tiempo global de gelificación. El aumento del porcentaje de RTEOS y el consiguiente bloqueo de posiciones enlazantes,

explicaría el aumento exponencial del tiempo de gelificación, por ello a partir de un 30% de PhTEOS no es posible obtener xerogeles.

La Figura 4.3 muestra la variación de los tiempos de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 10 sin fluoruro amónico de las series RTEOS/TEOS. Se obtuvieron xerogeles para porcentajes molares de PhTEOS entre 10% y 80% y para porcentajes molares de PTEOS entre 30 y 80%. Cuando el porcentaje de precursor híbrido fue superior al 80% se obtuvieron precipitados para ambas series (Figura 4.1). El porcentaje molar de RTEOS también afectó a la transparencia de los xerogeles. A medida que se incrementó el porcentaje de RTEOS aumentó la opacidad de los xerogeles.

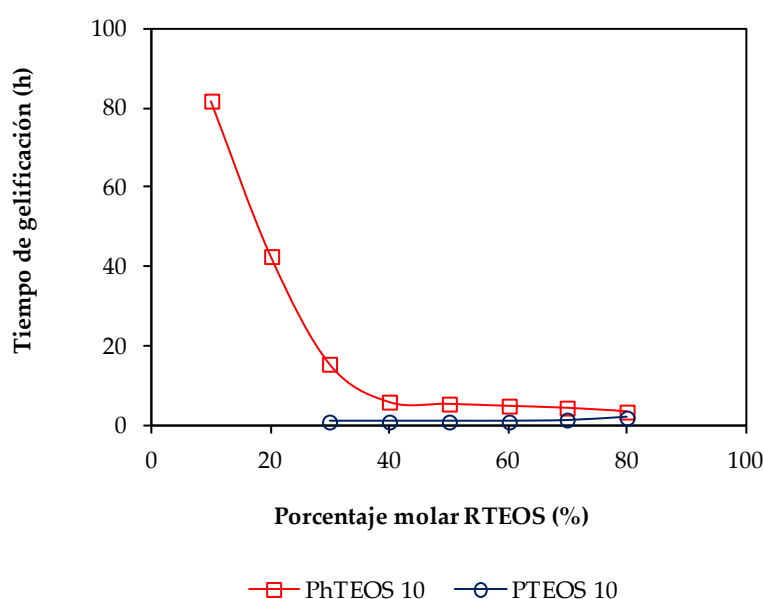


Figura 4.3. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 10 de las series RTEOS/TEOS ($R= P, Ph$) con el porcentaje molar de RTEOS.

La muestra preparada a pH 10 con TEOS como único precursor no gelificó después de 10 meses debido a la estabilidad de la suspensión coloidal [12, 13]. Para dilucidar la presencia de coloides, se midió el tamaño medio de partícula mediante espectroscopia de correlación fotónica. Los resultados indicaron la presencia de coloides con un tamaño medio de 260 nm. También se prepararon réplicas y se comprobó que, en la síntesis a pH 10 a partir sólo de TEOS, se forma una suspensión coloidal en menos de 30 minutos. Estas medidas permiten concluir que a pH 10 la hidrólisis de TEOS y la condensación de los productos de hidrólisis son etapas rápidas, de modo que la etapa limitante es la gelificación. Cuando se emplearon mezclas de PhTEOS y TEOS en la preparación de geles, los tiempos de gelificación variaron entre 82 horas para un porcentaje molar de 10% de PhTEOS y 3,6 horas para un 80% de PhTEOS. Para mezclas

de PTEOS y TEOS los tiempos de gelificación estuvieron entre 1,2 horas para el 30% de PTEOS y 2,2 h para el sintetizado con 80% de PTEOS. Los resultados indican que el grupo fenilo neutraliza más carga superficial de los coloides que el propilo.

Los precursores tipo RTEOS poseen un grupo funcional orgánico que reemplaza a uno de los etóxidos, por ello estos precursores tienen menos grupos hidrolizables, y una posición menos disponible para la condensación. A medida que aumenta la proporción de PTEOS o PhTEOS, crece la proporción de átomos de silicio que pueden formar sólo tres enlaces siloxanos, hecho que repercute en la estructura interna del xerogel y en la concentración de grupos hidroxilo superficiales. La disociación de los silanoles superficiales a pH 10 aumenta la carga superficial que estabiliza los coloides. Sin embargo, los grupos propilo o fenilo no se disocian y, por lo tanto, la densidad de carga de los coloides híbridos es inferior a la de los coloides obtenidos a partir de TEOS. La disminución de la carga superficial facilita así que gelifiquen los coloides. Un ensayo específico realizado a pH 10 con una proporción de PhTEOS al 20% demostró que los coloides se forman en menos de una hora. Con esta relación molar, la gelificación requirió aproximadamente 40 horas. Se añadió fluoruro amónico cuando había transcurrido una hora y la gelificación tuvo lugar en menos de 30 minutos. Esto demuestra que, en la síntesis de materiales híbridos a pH 10, la etapa limitante es la gelificación.

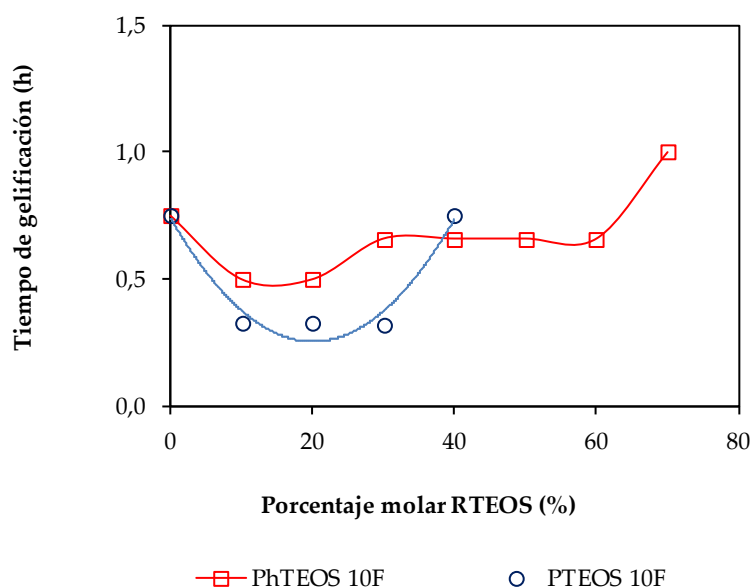


Figura 4.4. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 10, con adición de NH_4F , de las series RTEOS/TEOS ($R= P, Ph$) con el porcentaje molar de RTEOS.

El tiempo de gelificación de las muestras preparadas a pH 10 con mezclas de RTEOS y TEOS, en presencia de fluoruro amónico como catalizador (Figura 4.4) fue inferior a los tiempos de gelificación a pH 10 sin catalizador (Figura 4.3) y a pH 4,5 (Figura 4.2). Se obtuvieron xerogeles empleando porcentajes molares de PhTEOS iguales o inferiores a 70% y con porcentajes molares de PTEOS iguales o inferiores a 30% (Figura 4.1). Con porcentajes mayores se obtuvieron precipitados. El fluoruro amónico es un electrólito que disminuye la doble capa de los coloides y facilita la gelificación.

Las diferencias entre los tiempos de gelificación de los materiales a pH 4,5 y 10 se deben a la combinación de varios factores: el diferente mecanismo de la hidrólisis y la condensación, al crecimiento una vez formados los primeros oligómeros, y al bloqueo de una de cuatro posiciones por la presencia de grupos propilo o fenilo.

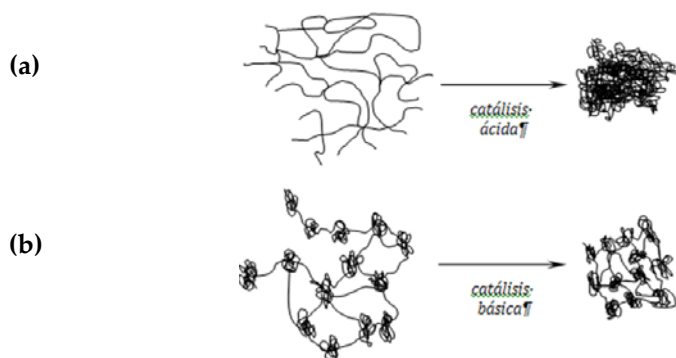


Figura 4.5. Esquema de las cadenas poliméricas formadas en condiciones de catálisis (a) ácida y (b) alcalina [14].

La Figura 4.5 muestra un esquema del crecimiento de las cadenas poliméricas en medio (a) ácido y (b) alcalino. La condensación en medio ácido se produce entre las especies menos condensadas, esto lleva a la formación de cadenas largas poco ramificadas. Tras la formación de estas cadenas, la gelificación transcurre mediante la condensación intramolecular y la ciclación de las mismas. Sin embargo, en medio alcalino, la condensación tiene lugar entre las especies más condensadas, por lo que el crecimiento ocurre a través de la formación de cadenas ramificadas, que forman aglomerados sobre los que continúan condensando monómeros u oligómeros pequeños. El progresivo bloqueo de posiciones enlazantes por la presencia de los grupos alquilo, o arilo, al aumentar el porcentaje de RTEOS cobra cada vez mayor importancia en medio ácido, mientras que en medio alcalino el efecto es menor. Las ya de por sí lentas cinéticas de ciclación de la red abierta poco ramificada obtenida en catálisis ácida se ven cada

vez más ralentizadas por la progresiva disminución de grupos susceptibles de sufrir condensación cuando aumenta el porcentaje de RTEOS. En medio alcalino, sin embargo, el efecto del bloqueo de posiciones no es tan importante porque el crecimiento ocurre de forma ramificada y porque es más frecuente la aproximación de especies pequeñas a aglomerados de mayor tamaño.

En condiciones de catálisis ácida, los procesos de hidrólisis y condensación iniciales al emplear PTEOS o PhTEOS no presentan diferencias marcadas que afecten al tiempo total de gelificación. La hidrólisis es algo más rápida en el caso del PhTEOS que en el del PTEOS, ya que la estabilización de carga en el estado de transición pentacoordinado es mayor para el fenilo que para el propilo. El bloqueo de una de las cuatro posiciones de condensación del RTEOS al ser sustituido PTEOS o PhTEOS debido a la presencia de grupos propilo o fenilo, respectivamente, tampoco es distinguible en las primeras etapas de condensación.

En el caso de la reacción de condensación, el efecto electrodonante y el bloqueo de una de las cuatro posiciones enlazantes en el RTEOS, con radicales propilo o fenilo, respectivamente, hacen que la condensación sea más lenta en su caso que con el TEOS.

Los precursores híbridos tipo alquiltrióxidosilano (RTEOS) poseen un grupo orgánico (R) que reemplaza a uno de los grupos etóxido del TEOS, por ello estos precursores híbridos tienen menos grupos hidrolizables, y una posición menos disponible para la condensación. A medida que aumenta el porcentaje molar de PTEOS o PhTEOS, crece la proporción de átomos de silicio que pueden formar sólo tres enlaces siloxanos, hecho que repercute en la estructura interna del xerogel y en la concentración de grupos hidroxilo superficiales. La disociación de los silanoles superficiales a pH 10 aumenta la carga superficial que estabiliza los coloides. Sin embargo, los grupos propilo o fenilo no se disocian y, por lo tanto, la densidad de carga de los coloides híbridos es inferior a la de los coloides obtenidos a partir de TEOS. La disminución de la carga superficial facilita así que gelifiquen los coloides. Un ensayo específico realizado a pH 10 con una proporción de PhTEOS al 20% demostró que los coloides se forman en menos de una hora. Con esta relación molar, la gelificación requirió aproximadamente 40 horas. Se añadió fluoruro amónico cuando había transcurrido una hora y la gelificación se produjo en menos de 30 minutos. Esto pone de manifiesto que, en la síntesis de materiales híbridos a pH 10, la etapa limitante es la gelificación.

4.2. ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA

4.2.1. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja facilita información sobre la composición de los materiales y, además, refleja los cambios estructurales provocados por la incorporación de los grupos orgánicos en la estructura de los xerogeles híbridos. Se registraron espectros con dos concentraciones diferentes de muestra con objeto de optimizar la señal (Apartado 3.2.1): dos miligramos de muestra dispersados en 198 mg de KBr para estudiar la región de los grupos silanoles Si-OH y C-H en el intervalo $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$, y 0,6 mg de muestra en 199,4 mg de KBr para estudiar las bandas del esqueleto siloxánico Si-O-Si en el intervalo $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [15].

La presencia de los grupos fenilo o propilo en los xerogeles se pone de manifiesto por las señales que aparecen entre 3100 y 2750 cm^{-1} . La incorporación de estos grupos orgánicos en la estructura de los xerogeles híbridos produce cambios en la intensidad y número de onda de las bandas correspondientes a los modos de vibración del esqueleto siloxánico, que son las de mayor intensidad del espectro. La Tabla 4.2 recoge los números de onda y la absorbancia de las bandas más relevantes de los espectros infrarrojos.

A modo de ejemplo, la Figura 4.6 muestra los espectros infrarrojos de las muestras sintetizadas a pH 10 con relaciones molares de PhTEOS entre 0 y 80% en los dos intervalos analizados: (a) $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ y (b) $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La zona entre 2800 y 1600 cm^{-1} no se ha representado por no existir bandas de relevancia. Para el xerogel sintetizado empleando únicamente TEOS como precursor silíceo y gelificado en presencia de fluoruro amónico (0% PhTEOS), las bandas que pertenecen a los diferentes modos de vibración del esqueleto siloxánico son las más intensas y aparecen alrededor de 1090 , 800 y 463 cm^{-1} (Fig. 4.6 (b)) [16-18]. La banda en torno a 1090 cm^{-1} es la más intensa y representa la vibración de tensión del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si. En torno a 800 cm^{-1} se observa la banda de la vibración de tensión del estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si. La banda de 463 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión de aleteo fuera del plano del enlace siloxano. Las bandas de los grupos hidroxilo (OH), principalmente debidas a los silanoles (Si-OH), se encuentran en torno a 3641 , 3427 y 958 cm^{-1} [16]. Unas bandas de baja intensidad localizadas hacia 2987 , 2931 y 2906 cm^{-1} (Figura 3.4 (a y b)) se asignan a restos de TEOS sin hidrolizar.

Tabla 4.2. Números de onda (cm^{-1}), tipo de vibración y unidad estructural asociada con las bandas principales de los espectros FTIR de los xerogeles híbridos sintetizados con mezclas de PTEOS-TEOS o PhTEOS-TEOS [16, 19-28].

| Número de onda (cm^{-1}) | Tipo de vibración | Unidad estructural |
|-------------------------------------|--|---|
| 3640 | v OH, H | SiO-H |
| 3420 | v (SiO-H, H) | SiO-H-H (H-puente) |
| 3140 | v (C-H) | C=C-H |
| 3090 | v (C-H) | C=C-H |
| 3078 | v (C-H) | C=C-H |
| 3056 | v (C-H) | C=C-H |
| 3032 | v (C-H) | C=C-H |
| 3018 | v (C-H) | C=C-H |
| 3010 | v (C-H) | C=C-H |
| 2960-2980 | v_{as} (C-H) | -CH ₃ |
| 2930 | v_{as} (C-H) | -CH ₂ -R |
| 2980-2900 | v_{s} (C-H) | CH ₃ terminal |
| 2880 | v_{s} (C-H) | Si-CH ₂ |
| 1460 | δ_{as} (C-H) | CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 1431 | v (C=C) | Si-Ph |
| 1410 | δ_{as} (C-H) | Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 1380 | δ_{s} (C-H) | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 1220-1290 | δ_{s} (C-H) | Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 1167 | v_{as} Si-O-Si (modo LO) | $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ |
| 1120-1134 | v (Si-O-Si) | $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (T ₄ , T ₈) |
| 1040-1090 | v_{as} Si-O-Si (modo TO) | $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ |
| 1010 | v_{as} (C-H) | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 999 | v_{s} (C=C) | Si-Ph |
| 990 | v_{s} (C-H) | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| 958 | v_{as} (Si-OH) | $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ |
| 800 | v_{s} Si-O | $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ |
| 780 | T _{δ,y} C-H | Si-CH ₂ -CH ₃ |
| 739 | T _{δ,y} C-H | Si-Ph |
| 690 | Φ C-H | Si-CH ₂ -CH ₃ , Si-Ph |
| 563 | v Si-O | SiO ₂ (T ₄) |
| 474 | Φ C-H | Si-Ph |
| 463 | δ Si-O-Si | -O-Si-O- |

v, vibración de tensión; v_{s} , vibración de estiramiento simétrico; v_{as} , vibración de estiramiento asimétrico; δ , vibración de deformación; T _{δ,y} , aleteo dentro y fuera del plano; Φ , vibración de deformación dentro y fuera del plano; T₈, octámero cúbico; Ph, grupo fenilo.

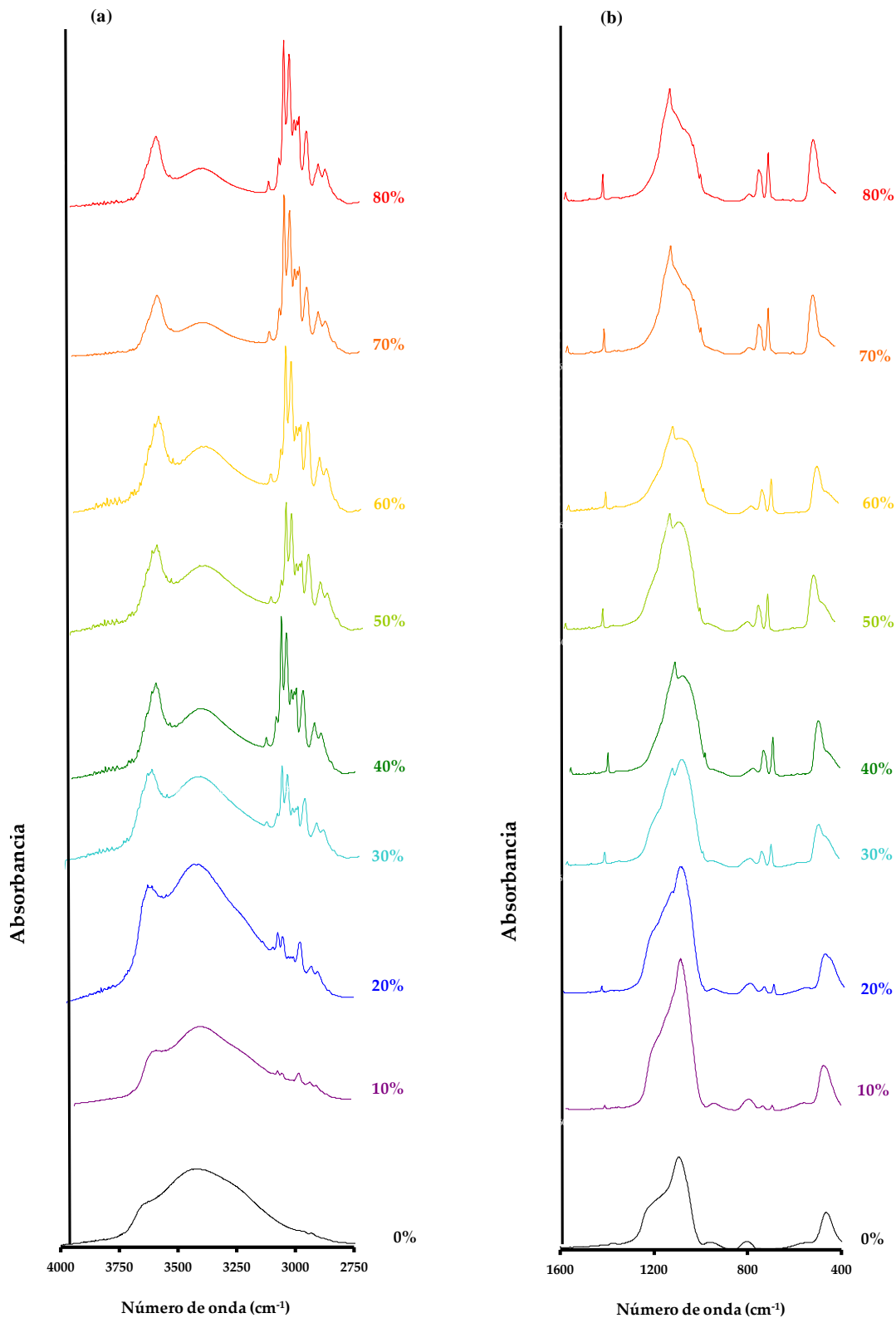


Figura 4.6. Espectros infrarrojos de los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS sintetizados a pH 10 con distintos porcentajes molares de PhTEOS: (a) 4000 – 2750 cm^{-1} y (b) 1600 – 400 cm^{-1} . Se incluyen los porcentajes molares de PhTEOS.

La incorporación del precursor PhTEOS al xerogel híbrido origina la aparición de diversas bandas en el intervalo $3140 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones de tensión C-H del grupo fenilo, y otras bandas de deformación y aleteo en el intervalo $1431 - 459 \text{ cm}^{-1}$ (Tabla 4.2). En la zona $3140 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ aparecen dos bandas sueltas de baja intensidad en torno a 3140 y 3095 cm^{-1} ; un doblete hacia 3074 y 3053 cm^{-1} , cuya intensidad es la mayor del intervalo; y un triplete de intensidad media y de frecuencias en torno a 3028 , 3016 y 3001 cm^{-1} , (Figura 4.6 (a)). En la región $1431 - 459 \text{ cm}^{-1}$ destacan las bandas en torno a 1431 , 999 , 739 , 698 y 474 cm^{-1} (Figura 4.6 (b)) que se asignan a los diferentes modos de vibración del grupo fenilo unido al silicio [17, 19, 20, 23, 25, 26, 29]. El análisis de correlación múltiple (Anexo A.4.1) que incluye el porcentaje molar de PhTEOS y la absorbancia de las bandas más significativas del espectro muestra una correlación positiva entre la relación molar del precursor y la intensidad de las bandas, así como la correlación positiva entre las bandas indicadas anteriormente. Por lo tanto, corrobora la asignación encontrada en la bibliografía [16, 19, 20, 25, 26].

La presencia del grupo fenilo en los xerogeles implica la sustitución del oxígeno puente entre silicios por grupos fenilos no hidrolizables. Cambios estructurales de corto alcance implican variación en los espectros infrarrojos. Los efectos más marcados se observan en la zona $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ donde se superponen diversas bandas de los modos de vibración del grupo siloxánico y en la región $3700 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupo silanol [16, 19, 20, 25, 26].

Los espectros infrarrojos de la serie PTEOS/TEOS a pH 10 presentan bandas estructurales similares a las descritas para la serie preparada con PhTEOS también a pH 10 (Figura 4.7): una banda ancha en torno a 3440 cm^{-1} relacionada con los grupos silanol unidos por puentes de hidrógeno; y bandas asociadas con el esqueleto siloxano que aparecen en torno a 1090 , 800 y 460 cm^{-1} . Además de estas bandas comunes, los xerogeles sintetizados con PTEOS presentan tres bandas específicas ~ 2958 , 2932 y 2874 cm^{-1} asociadas a distintos modos de vibración del propilo. Otro efecto común a los xerogeles híbridos es la aparición de una banda alrededor de 1147 cm^{-1} para la serie de PhTEOS y en torno a 1101 cm^{-1} para la serie de PTEOS. Esta banda se relaciona con la aparición de estructuras ordenadas generadas por bloqueo de una de las posiciones tetraédricas del silicio por grupos fenilo no enlazantes [28, 30-32]. Según Park et al., la presencia de esta banda indica la existencia de subunidades $(\text{SiO})_4$ que forman estructuras cúbicas octaméricas (T_8) cerradas o parcialmente cerradas [30], así como estructuras tipo escalera [33]. A medida que aumenta el porcentaje molar del RTEOS, la banda que aparece en torno a 1090 cm^{-1} , cuando se emplea TEOS como precursor, se desplaza a menores números de onda. En los xerogeles sintetizados con un 70 y 80% de PhTEOS a pH 10 la banda de 1090 cm^{-1} se convierte en un hombro, de la banda de 1134 cm^{-1} (Figura 4.6).

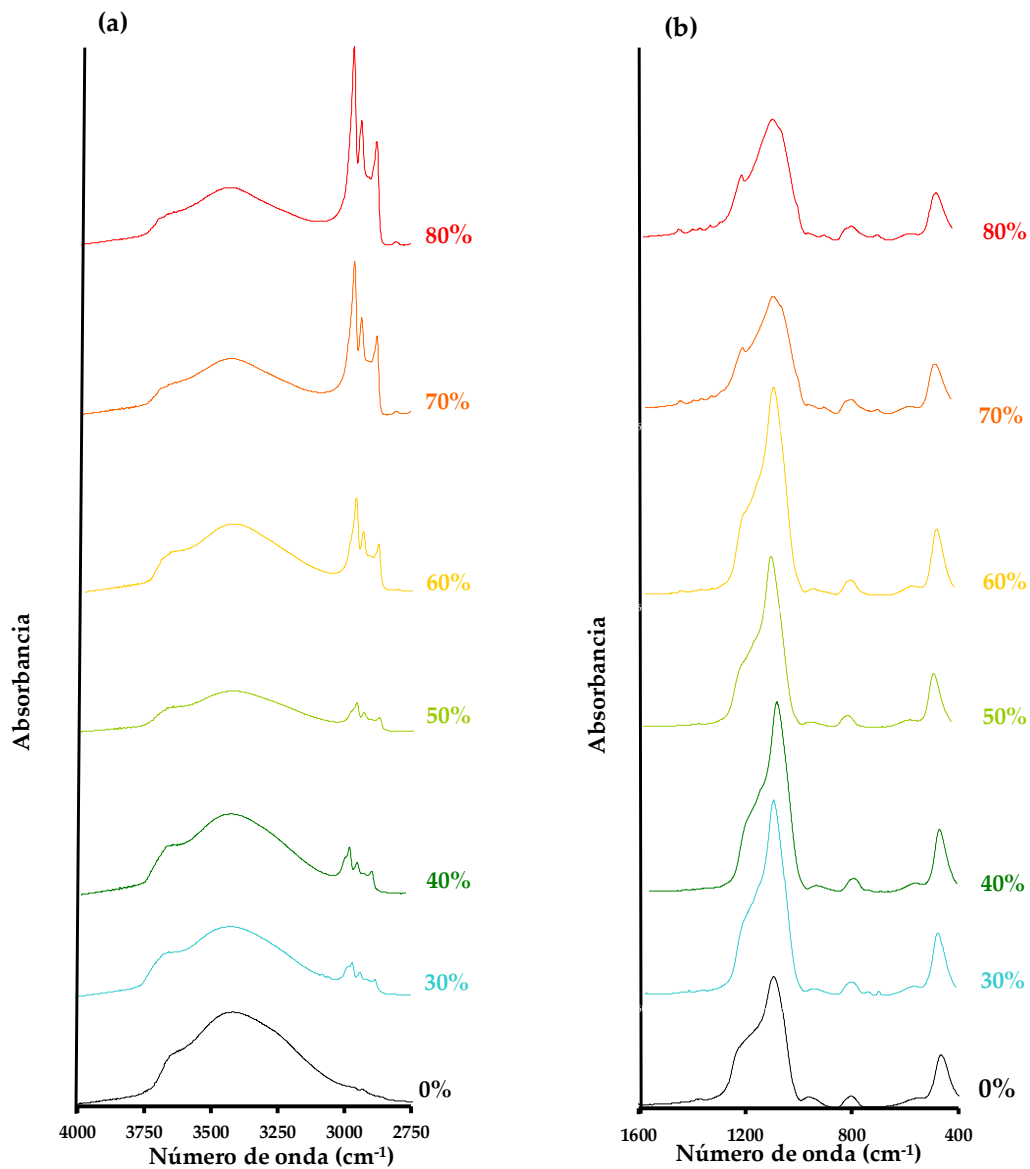


Figura 4.7. Espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados a pH 10 de la serie PTEOS/TEOS con distintos porcentajes molares de PTEOS: (a) 4000 – 2750 cm^{-1} y (b) 1600 – 400 cm^{-1} . Se incluyen los porcentajes molares de PTEOS.

La posición de la banda correspondiente al modo de vibración del enlace siloxano (Tabla 4.2) refleja los cambios estructurales que ocurren en la formación de xerogeles híbridos a partir de mezclas de TEOS y RTEOS, donde el radical R puede ser un grupo alifático o aromático. La posición de esta banda refleja también las cinéticas de condensación de las especies hidrolizadas. Desplazamientos a menores números de onda indican que la energía del enlace siloxano disminuye con la incorporación de grupos propilo o fenilo. Desplazamientos a mayores números de onda indican la formación de enlaces más fuertes. La Figura 4.8 muestra que el efecto del grupo orgánico en la fuerza del enlace siloxano depende del pH y del porcentaje molar del precursor híbrido. Cuando la síntesis se realizó a pH 4,5, el número de onda del máximo de la banda ν_{asym} Si-O-Si disminuyó con el porcentaje molar RTEOS. Para la serie PhTEOS/TEOS el máximo varió entre 1090 cm^{-1} para 0% y 1078 cm^{-1} para 30%, que fue el límite de formación de xerogeles. Con la serie PTEOS/TEOS, la tendencia fue similar y el número de onda del máximo se estabilizó en $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ para porcentajes del precursor superiores a 40%. Estos resultados indicarían que a pH 4,5 las reacciones de homo y copolimerización de las especies hidrolizadas de TEOS y PhTEOS, o PTEOS, transcurren a velocidad similar. Por ello se obtienen materiales homogéneos, sin dominios, donde las distancias de enlace aumentan con el porcentaje molar del precursor híbrido.

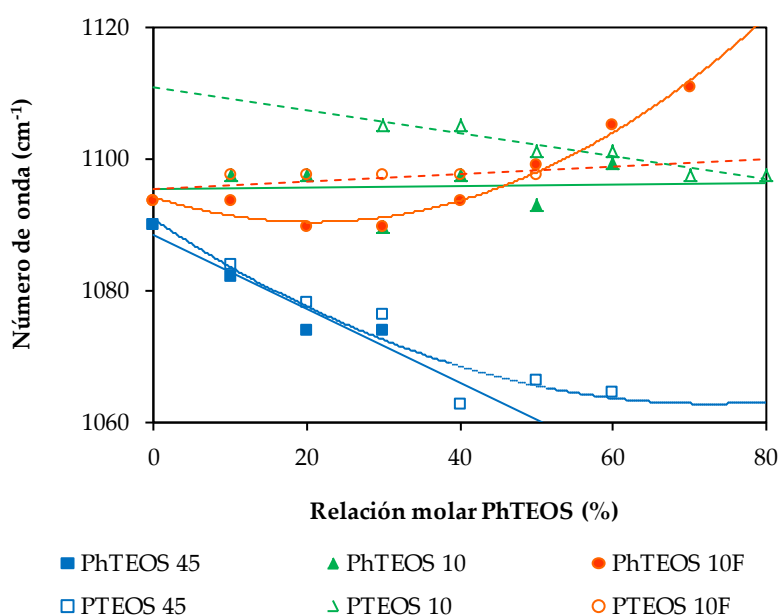


Figura 4.8. Desplazamiento de la banda de tensión asimétrica del enlace siloxano de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 y 10, con y sin adición de fluoruro de amonio.

Cuando la síntesis de los xerogeles se realizó a pH 10 el máximo de la banda de la vibración asimétrica del enlace siloxano se estabilizó entre 1090 y 1110 cm^{-1} (Figura 4.8). Dado que el número de onda del máximo es parecido al obtenido cuando se empleó TEOS como precursor, estos resultados indicarían que a pH 10 la velocidad de condensación de las especies hidrolizadas del TEOS es mayor que la velocidad de condensación de las especies procedentes de la hidrólisis del PTEOS o PhTEOS. Según esta hipótesis primero se forman agregados en los que los silicios tienen cuatro enlaces siloxanos y sobre estos núcleos condensan las especies hidrolizadas de los precursores híbridos. Por tanto, la estructura primaria de los xerogeles híbridos será similar a la obtenida con los xerogeles preparados a partir de TEOS.

La Figura 4.9 muestra la evolución de la absorbancia relativa de la banda de los grupos silanol unidos por puentes de hidrógeno que aparece a $\approx 3440 \text{ cm}^{-1}$ respecto a la absorbancia de mayor intensidad de la banda característica del grupo alquilo o arilo: 2960 cm^{-1} en el caso de los xerogeles sintetizados con PTEOS y 3075 cm^{-1} en los xerogeles sintetizados con PhTEOS, (a) pH = 4,5 y (b) pH = 10 con y sin adición de NH_4F . La absorbancia relativa del grupo silanol disminuyó conforme aumentó el porcentaje molar del precursor; por tanto, los xerogeles se hacen más hidrófobos al aumentar el contenido de grupos propilo o fenilo.

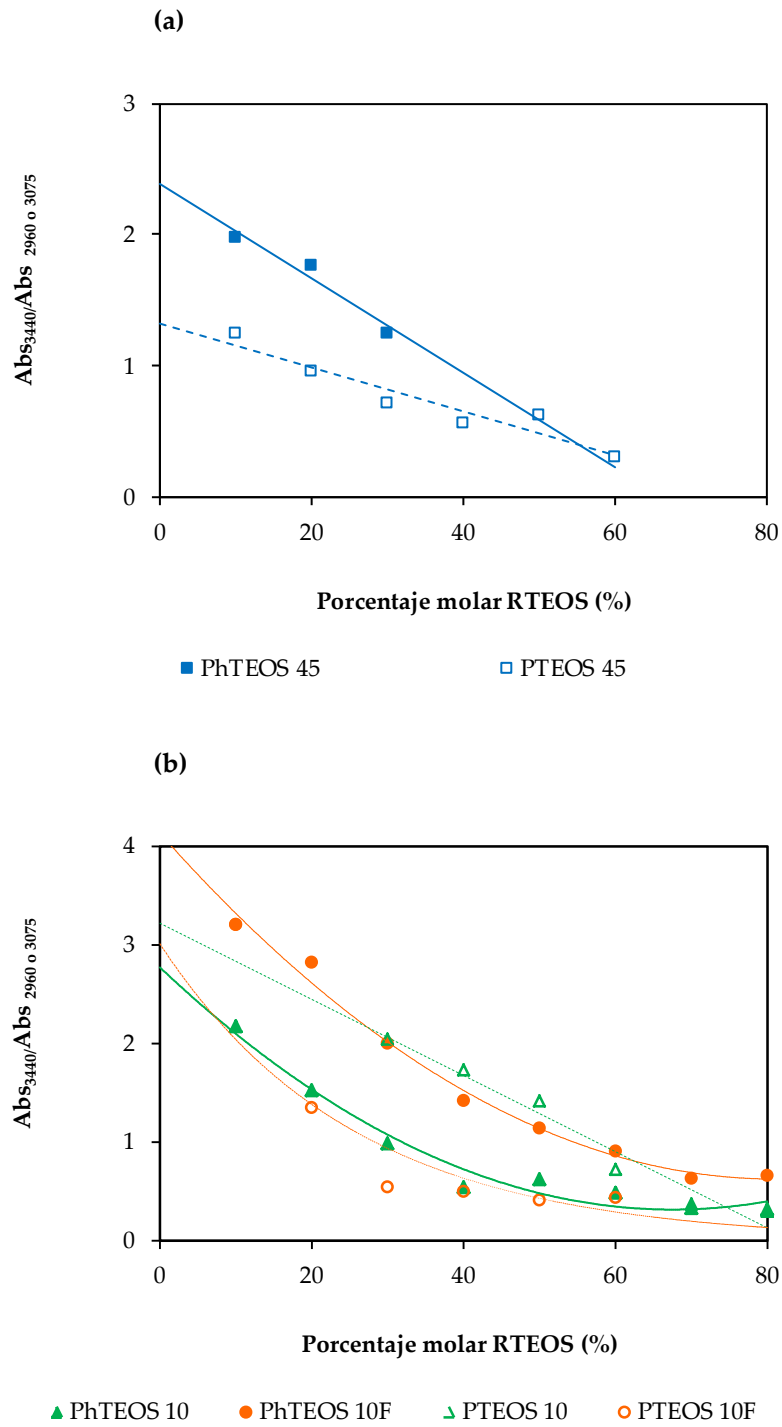


Figura 4.9. Efecto del porcentaje molar del precursor híbrido en la variación del cociente entre la absorbancia de la banda característica de los grupos silanoles, y la absorbancia de la banda más intensa del radical fenilo (3075 cm^{-1}) o propilo (2960 cm^{-1}) del precursor: (a) $\text{pH} = 4,5$ y (b) $\text{pH} = 10$.

4.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más empleada en el estudio de la estructura cristalina y la pureza de las fases que, a veces, constituyen los materiales. La difracción se produce cuando una radiación electromagnética, como los rayos X, incide sobre un sólido cristalino. Para que se produzca difracción es necesario que la distancia entre los átomos sea del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Analizando la intensidad de la difracción y los espaciados calculados con la ley de Bragg (Ecuación 4.1) se construye la estructura cristalina del sólido. En el caso de las muestras semicristalinas o amorfas, como los xerogeles híbridos, aparecen difractogramas con bandas anchas. Por tanto, la técnica permite estimar la cristalinidad del material y detectar la presencia de dominios ordenados.

La Figura 4.10 muestra los difractogramas de rayos X de las seis series de xerogeles. En ella se representa la intensidad de la radiación, en unidades arbitrarias, en función del ángulo de difracción, 2θ . Los difractogramas presentan una banda ancha para ángulos 2θ entre 19° y 23° . Esta señal es característica de la sílice amorfa. La banda se desplaza a 2θ menores con el porcentaje de RTEOS, lo cual supone un incremento del espaciado, calculado mediante la ley de Bragg. Al aumentar el contenido de precursor híbrido aparece otra banda a 2θ menores de 10° , que aumenta su intensidad, se estrecha y se desplaza a valores de 2θ mayores a medida que el porcentaje de RTEOS aumenta, lo que conduce a una reducción del espaciado. Esta banda no tiene réplicas, así que no hay ordenamiento de largo alcance.

Estas observaciones generales se pueden matizar en función del pH de síntesis, de la naturaleza del radical del precursor organotrioxisilano y de la acción, o no, de NH_4F que actúa como un catalizador. Cuando se empleó sólo TEOS en la síntesis, a pH 10 no se obtuvo xerogel, pero sí a pH 4,5 y a pH 10 con NH_4F sí. En estos casos el máximo del pico se encuentra a 2θ en torno $23,0^\circ$. La adición a la mezcla de reacción del segundo precursor conlleva un desplazamiento hacia ángulos menores, desplazamientos que se acentúan conforme aumenta el porcentaje de RTEOS. Este efecto es más pronunciado en la serie PhTEOS/TEOS que en la PTEOS/TEOS. Así, para los xerogeles sintetizados a pH 10 sin adición de fluoruro amónico, el máximo aparece a $2\theta = 22,0^\circ$ con 80% de PTEOS y a $19,2^\circ$ con un porcentaje equivalente de PhTEOS. Esta banda es característica de la sílice amorfa [6, 7, 34] y se asocia con el espaciado entre átomos de silicio unidos por un oxígeno; por tanto, refleja la distancia del enlace siloxánico. El desplazamiento de la banda hacia menores valores de 2θ al aumentar el porcentaje de RTEOS, indica un incremento de la distancia del enlace siloxánico, atribuible a los efectos inductivo y estérico del radical orgánico unido al átomo de silicio. El efecto inductivo del propilo o fenilo reduce la carga parcial positiva del silicio que, a su vez, resulta en una

fuerza atractiva menor entre silicio y oxígeno. Por otra parte, el efecto estérico del radical contribuye, también, al aumento de la distancia de enlace.

Para un pH concreto y la misma concentración de precursor, el efecto es más pronunciado para la serie de PhTEOS que para la de PTEOS. La presencia de estas bandas se asocia con la formación de anillos siloxánicos de cuatro miembros [19, 35, 36] que pueden formar ordenamientos octaméricos [7, 37] y estructuras en forma de escaleras [33, 38-40]. El aumento del impedimento estérico y el bloqueo de posiciones enlazantes, que provoca la presencia de grupos propilo y fenilo, favorecen las reacciones de condensación intramoleculares respecto de las intermoleculares. Dado que las muestras gelificaron, los dominios ordenados deben estar integrados en la matriz amorfa del xerogel [1].

La ley de Bragg (Ecuación 4.1) permite calcular el espaciado d (Ec.4.2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X ($\lambda(\text{CuK}\alpha_{1/2})=1,551782 \text{ \AA}$), y θ el ángulo de difracción formado entre los rayos incidentes y los planos de difracción, expresado en radianes.

$$d = \frac{1,551782}{2 \sin \frac{(2\theta\pi)}{180}} = \frac{0,775891}{\sin 0,034907\theta} \quad (4.2)$$

Según la ley de Bragg (Ecuaciones 4.1 y 4.2), el seno del ángulo 2θ es inversamente proporcional al espaciado. Cuando aumenta el seno de 2θ disminuye el espaciado y a la inversa.

En la Figura 4.11 se representan las distancias (d en nm) de las series sintetizadas en las series de PTEOS/TEOS y PhTEOS/TEOS a pH 4,5 y pH 10 con y sin adición de fluoruro de amonio: (a) distancias deducidas a partir de la banda $19^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ y (b) distancias para las bandas $2\theta \leq 10^\circ$.

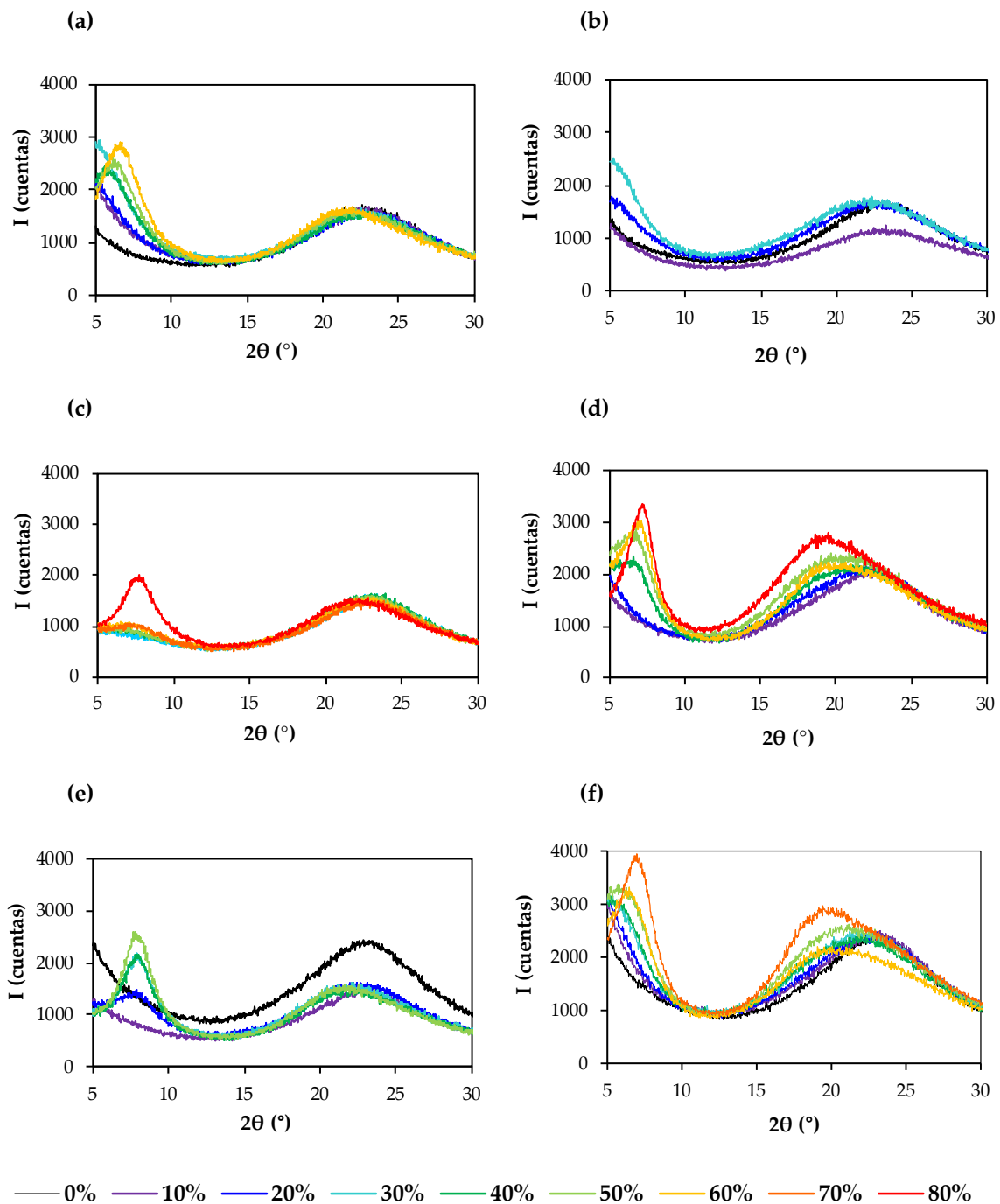


Figura 4.10. Difractogramas de rayos X de los xerogeles híbridos: a) PTEOS/TEOS a pH 4,5; b) PhTEOS/TEOS a pH 4,5; c) PTEOS/TEOS a pH 10; d) PhTEOS/TEOS a pH 10; e) PTEOS/TEOS a pH 10 con adición de fluoruro de amonio; y, f) PhTEOS/TEOS a pH 10 con adición de fluoruro de amonio.

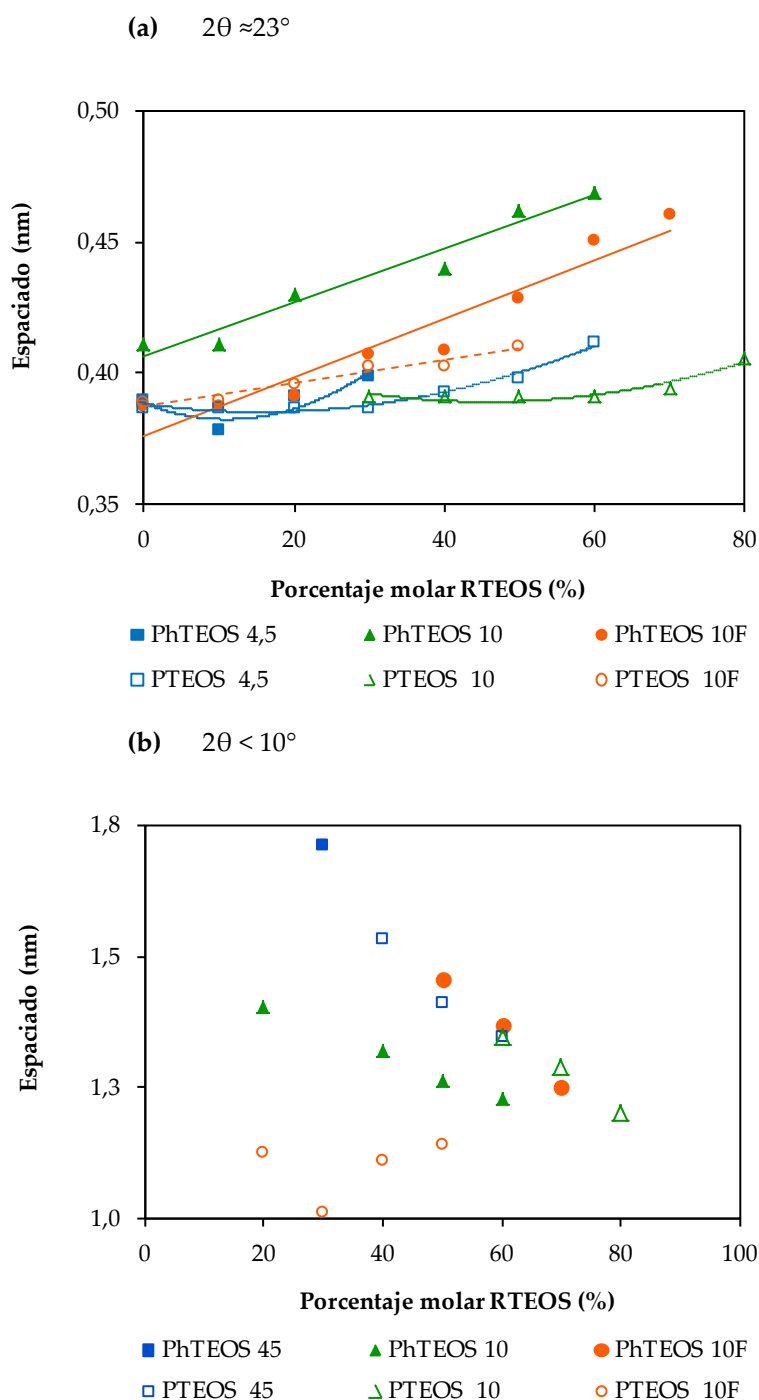


Figura 4.11. Variación de los espaciados, d , con el porcentaje molar de RTEOS ($R = P, Ph$), calculados a partir de los ángulos de difracción obtenidos por DRX para (a) $2\theta \approx 23^\circ$ y (b) $2\theta < 10^\circ$.

Para las seis series de xerogeles, el espaciado calculado a partir de la banda $2\theta \approx 23^\circ$ (Figura 4.11 (a)) varía entre 0,37 y 0,47. Esta distancia aumenta para todas las series con el porcentaje molar de RTEOS, debido al descenso de carga parcial positiva del Si cuando pasa de estar unido a cuatro oxígenos a estar unido a tres. Estos datos concuerdan con el

desplazamiento de la banda a 1090 cm^{-1} del FTIR y la explicación dada en el apartado 4.2.1. Los espaciados de la serie sintetizadas a pH 10 sin fluoruro amónico son mayores que para el resto de las series.

Por otro lado, las distancias calculadas a partir del pico $2\theta \leq 10^\circ$ (Figura 4.11 (b)) disminuyen al aumentar el porcentaje molar de RTEOS. La pendiente y el origen de las rectas obtenidas al unir las distancias varían, aunque parece que las rectas prácticamente convergen para el 80% de RTEOS. La disminución general de esta distancia, está probablemente relacionada con el aumento de la proporción de dominios ordenados y con la compactación. Los diferentes orígenes y pendientes de las rectas pueden ser consecuencia de la forma en que afecta cada precursor al mecanismo de gelificación a cada pH, aunque no parece haber una correlación con pH o el precursor. La diferencia de tamaño y forma entre el grupo propilo o fenilo no parece marcar una diferencia significativa en la distancia calculada, aunque sí en el porcentaje molar al que se observa por primera vez el pico $2\theta \leq 10^\circ$, así como en la intensidad relativa del mismo.

4.2.3. Análisis termogravimétricos y calorimetría de barrido diferencial

Los análisis termogravimétricos registran la pérdida de masa en función de la temperatura cuando se calienta una muestra en una atmósfera controlada. La calorimetría diferencial de barrido mide el flujo de calor aportado a la muestra y la referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Los análisis combinados, termogravimétricos (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), permiten evaluar la estabilidad térmica de los xerogeles y el efecto de la incorporación de los grupos orgánicos en la hidrofobicidad de los materiales. Para facilitar la interpretación y discusión, de los resultados se agrupan según el pH de preparación de las series y, para los xerogeles sintetizados a pH 10, según se haya adicionado o no fluoruro amónico como catalizador de la gelificación.

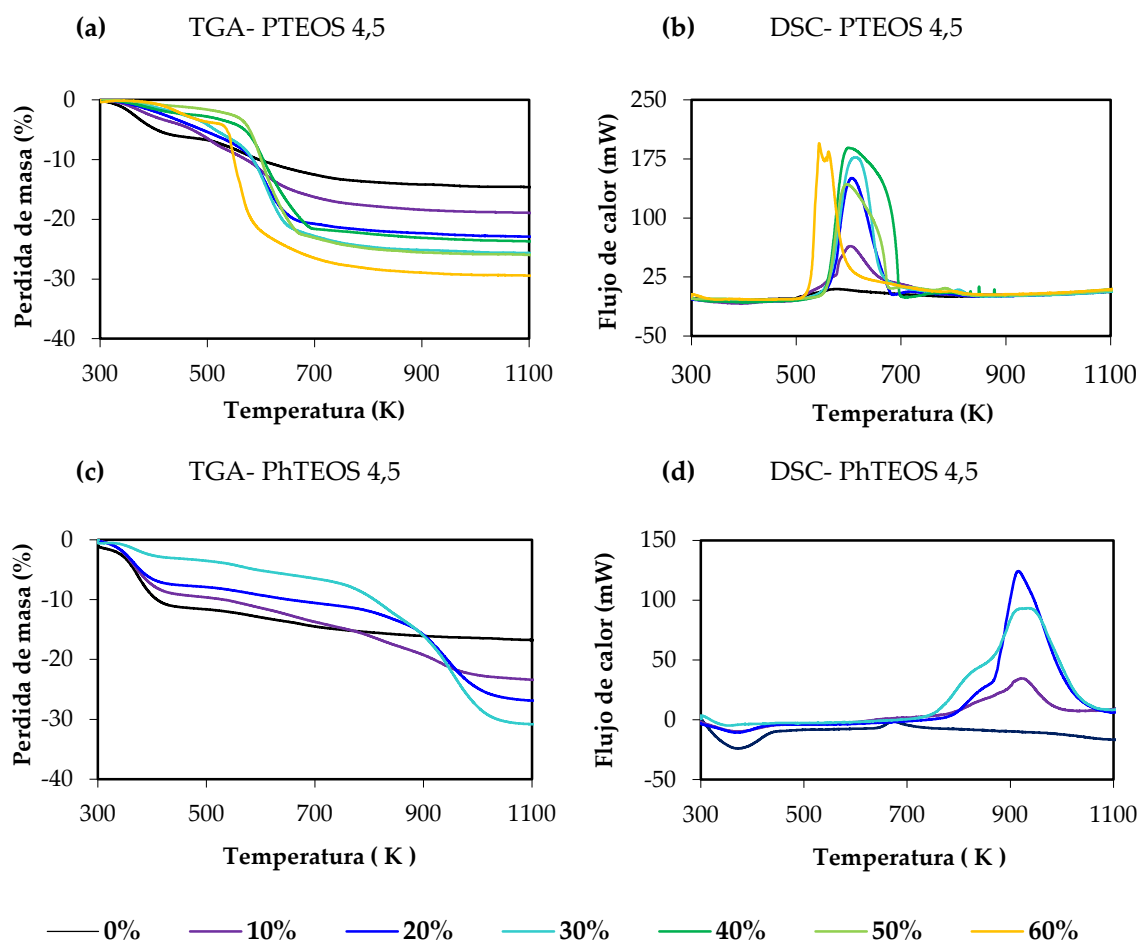


Figura 4.12. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 con distintos porcentajes molares de RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

La Figura 4.12 muestra las curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 con distintos porcentajes molares de precursor híbrido. Las curvas termogravimétricas difieren en los intervalos de temperatura y en la magnitud de las pérdidas de masa, que dependen del precursor y del porcentaje molar. Según las curvas DSC, la pérdida de masa tiene lugar según un proceso endotérmico y otro exotérmico, que son comunes a todas las muestras de los xerogeles [32]. El intervalo endotérmico tuvo lugar a temperaturas inferiores a 500 K cuando se prepararon xerogeles con mezclas PTEOS - TEOS y a temperaturas inferiores a 700 K en la síntesis con PhTEOS - TEOS. Los porcentajes de pérdida de masa para PTEOS variaron entre 1,5% y 5,9%; y para PhTEOS entre 10,9% y 15,0%. El intervalo de temperaturas donde se produjeron cambios exotérmicos fue entre 500 y 800 K para la serie PTEOS, y entre 750 y 1100 K para la serie PhTEOS. Cuando se prepararon los xerogeles con PTEOS, la pérdida de masa del intervalo exotérmico varió entre 13,1% para 10% de precursor y 26,7% para el 60% de precursor. Cuando se sintetizaron los xerogeles con PhTEOS, el porcentaje de pérdida con desprendimiento de energía varió entre 8,1% para 10% de PhTEOS y 24,7% para 30%.

La pérdida de masa que ocurre en el proceso endotérmico se asocia con la eliminación de especies fisisorbidas como agua, etanol y restos de los precursores silíceos o especies hidrolizadas que no hubieran condensado. Por otra parte, la disminución de masa en el intervalo de flujo de calor exotérmico se relaciona con la oxidación de los grupos orgánicos para formar CO_2 y H_2O . Para dilucidar los cambios que tienen lugar en la estructura de los materiales híbridos durante los análisis térmicos, una muestra de xerogel sintetizado a pH 4,5 con 60% de PTEOS fue sometida a un tratamiento térmico con la misma rampa de calentamiento aplicada en los análisis TGA-DSC. Se tomaron muestras a 298, 473 y 673 K para obtener los espectros FTIR según el procedimiento descrito en el Apartado 3.2.1 (Figura. 4.13). El espectro del xerogel preparado a pH 4,5 con 60% de PTEOS y secado en condiciones atmosféricas presenta las bandas características del grupo propilo a 2960, 2930 y 2890 cm^{-1} que se asocian con modos de vibración del enlace C-H del radical propilo. Estas bandas se mantienen tras calentar las muestras a 473 K; por tanto, los cambios de masa de las curvas TGA por debajo de esta temperatura no pueden atribuirse a la oxidación del grupo propilo. Sin embargo, las bandas específicas de la presencia del grupo propilo en los xerogeles desaparecieron después de calentar las muestras a 673 K, cuyo espectro es similar al obtenido cuando se utilizó sólo TEOS como precursor silíceo. En resumen, los espectros FTIR corroboran la asignación de la pérdida de masa de los xerogeles preparados con mezclas de TEOS y PTEOS a pH 4,5 a especies fisisorbidas para temperaturas inferiores a 473 K y a la oxidación de los grupos propilos entre 473 y 673 K.

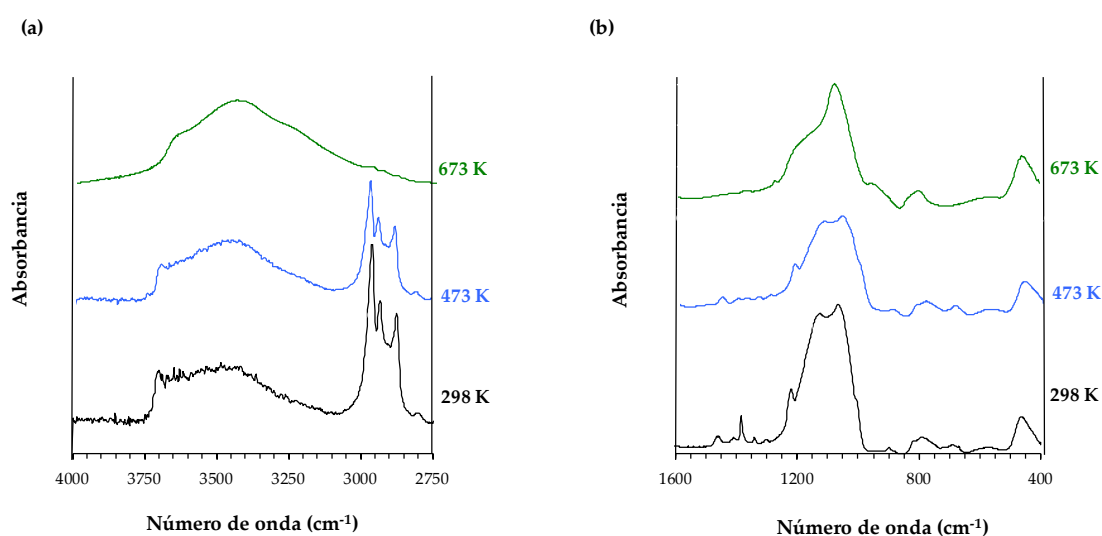


Figura 4.13. Espectros FTIR del xerogel sintetizado a pH 4,5 con 60% de PTEOS obtenidos tras calentar la muestra a 298, 473 y 673 K: (a) 4000 – 2750 cm^{-1} y (b) 1600 – 400 cm^{-1} .

Dado que el comienzo del proceso exotérmico, curvas DSC, corresponde con el inicio de la reacción de oxidación de los grupos propilo o fenilo con el oxígeno del aire para dar CO_2 y agua, la pérdida de masa de este intervalo permite cuantificar la cantidad de estos grupos presentes en los xerogeles. La Figura 4.14 muestra pérdida de masa de los xerogeles de las series PhTEOS y PTEOS preparadas a pH 4,5. Para la serie PhTEOS se obtuvieron xerogeles en el intervalo 0 – 30% y para la serie PTEOS en el intervalo 0 – 60%. Los porcentajes de pérdida se obtuvieron entre ~500 y 1250 K para PTEOS, y entre ~725 y 1250 K para PhTEOS. Para porcentajes molares de los precursores iguales o inferiores a 30%, la pérdida de masa fue proporcional al porcentaje molar. La pendiente de la recta fue -0,778 g por 100 moles para PhTEOS y -0,462 para PTEOS. Si la gráfica se hubiera representado para un mol de precursor híbrido, las pendientes hubieran sido $77,8 \text{ g mol}^{-1}$ y $46,2 \text{ g mol}^{-1}$. El hecho de que estos valores sean similares a la masa molar de los grupos fenilo y propilo, que son 77 mol^{-1} y 43 g mol^{-1} , hace suponer que las especies formadas por hidrólisis de los precursores RTEOS han condensado para formar xerogeles sin separación de fases. Las pérdidas de masa de los xerogeles sintetizados con porcentajes molares de PTEOS superiores a 30% no siguen un comportamiento lineal, los valores pueden ajustarse con un modelo polinómico de segundo orden ($R^2 = 0,995$). Los resultados experimentales sugieren que 30% de PTEOS es el límite superior de miscibilidad completa de los precursores a pH 4,5 y que para porcentajes mayores se formarían nuevas estructuras, en concordancia con los resultados descritos en los apartados dedicados a la caracterización de las muestras por espectroscopia infrarroja y por difracción de rayos X.

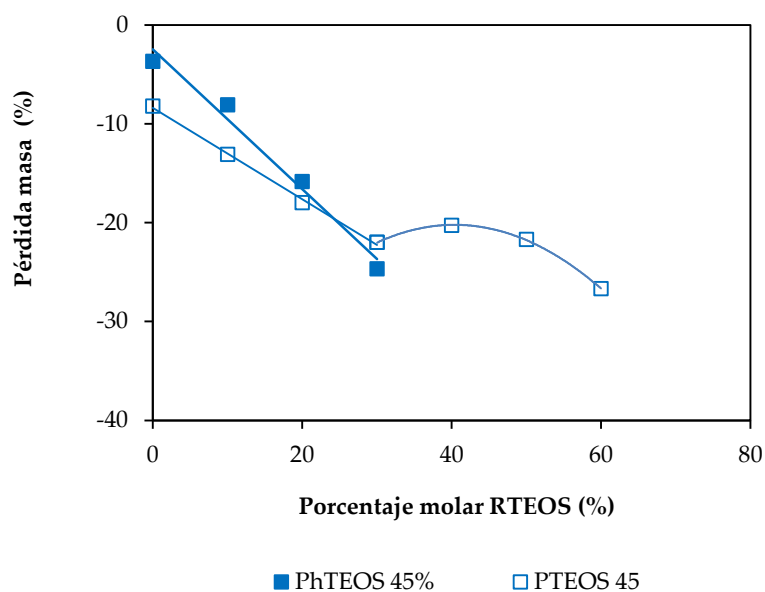


Figura 4.14. Variación de la pérdida de masa de las series PhTEOS/TEOS y PTEOS/TEOS a pH 4,5 en el intervalo de temperatura 500 – 1250 K en función del porcentaje molar de RTEOS.

La Figura 4.15 incluye las curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 en función del porcentaje molar de RTEOS: (a) TGA – PTEOS, (b) DSC – PTEOS, (c) TGA – PhTEOS, (d) DSC – PhTEOS. La forma de las curvas TGA, los intervalos de cambios endotérmicos y exotérmicos de las curvas DSC, y las tendencias en las pérdidas de masa son similares a las descritas para los xerogeles sintetizados a pH 4,5. En la serie preparada a pH 10 con PTEOS, la zona de pérdida de masa en el intervalo de cambios endotérmicos llegó hasta aproximadamente 500 K y la pérdida varió entre 4,9% para 80% de PTEOS y 6,5% para 30% de PTEOS. En la serie preparada con PhTEOS también a pH 10, el límite superior del intervalo endotérmico fue aproximadamente 745 K. La pérdida de masa varió entre 8,5% para 80% PhTEOS y 12,3 para 10% PhTEOS [41]. La pérdida de masa de los cambios exotérmicos en los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS varió entre 6,7% para 10% de precursor y 25,7% para el 80% de precursor. Cuando se sintetizaron los xerogeles con PhTEOS, el porcentaje de pérdida varió entre 7,2% para 10% de PhTEOS y 40,6% para 80% de PhTEOS.

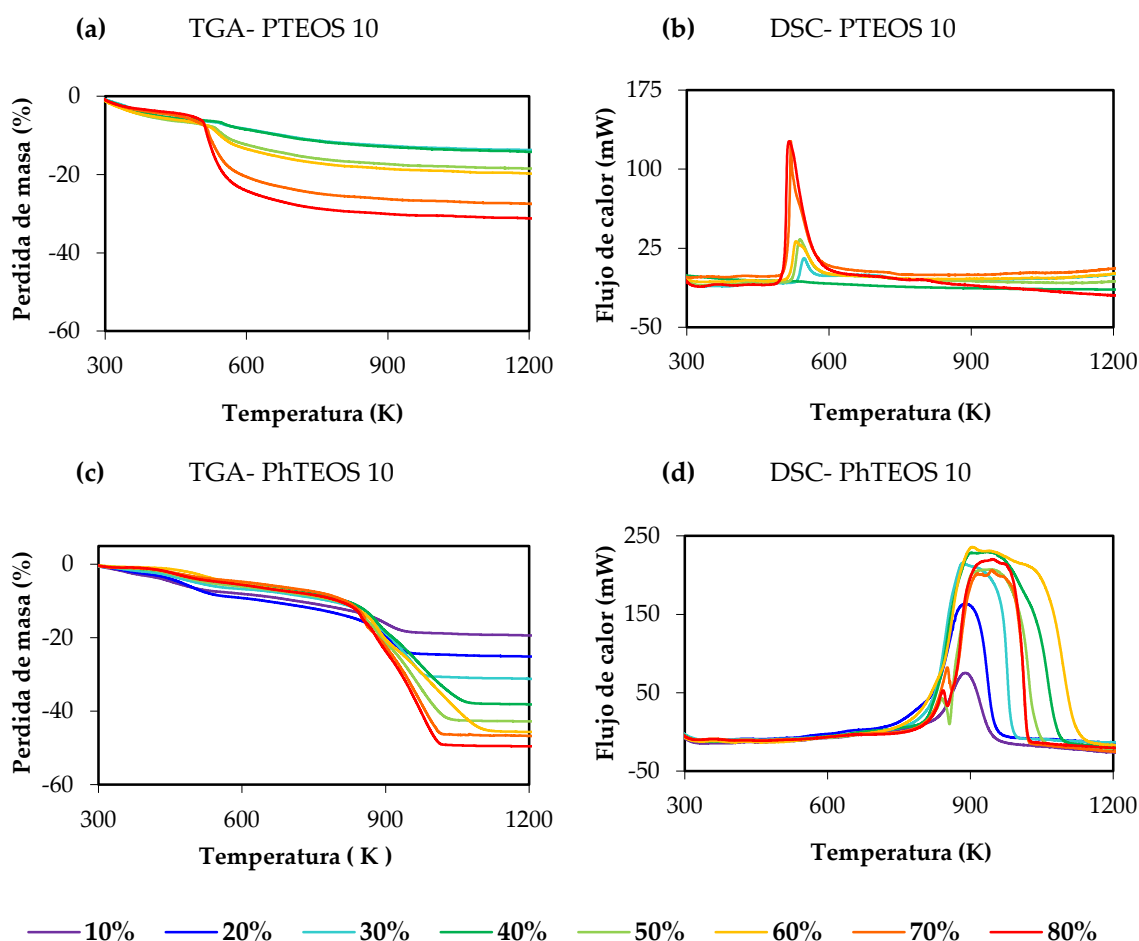


Figura 4.15. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con distintos porcentajes molares de RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, y (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

Para analizar los cambios estructurales de los xerogeles durante los análisis térmicos se obtuvieron los espectros FTIR de una muestra de xerogel sintetizado con 50% PhTEOS calentado a 298, 573, 773 y 1073 K (Figura 4.16). El tratamiento térmico se realizó con la misma rampa de calentamiento que en los análisis TGA-DSC (Figura 4.15).

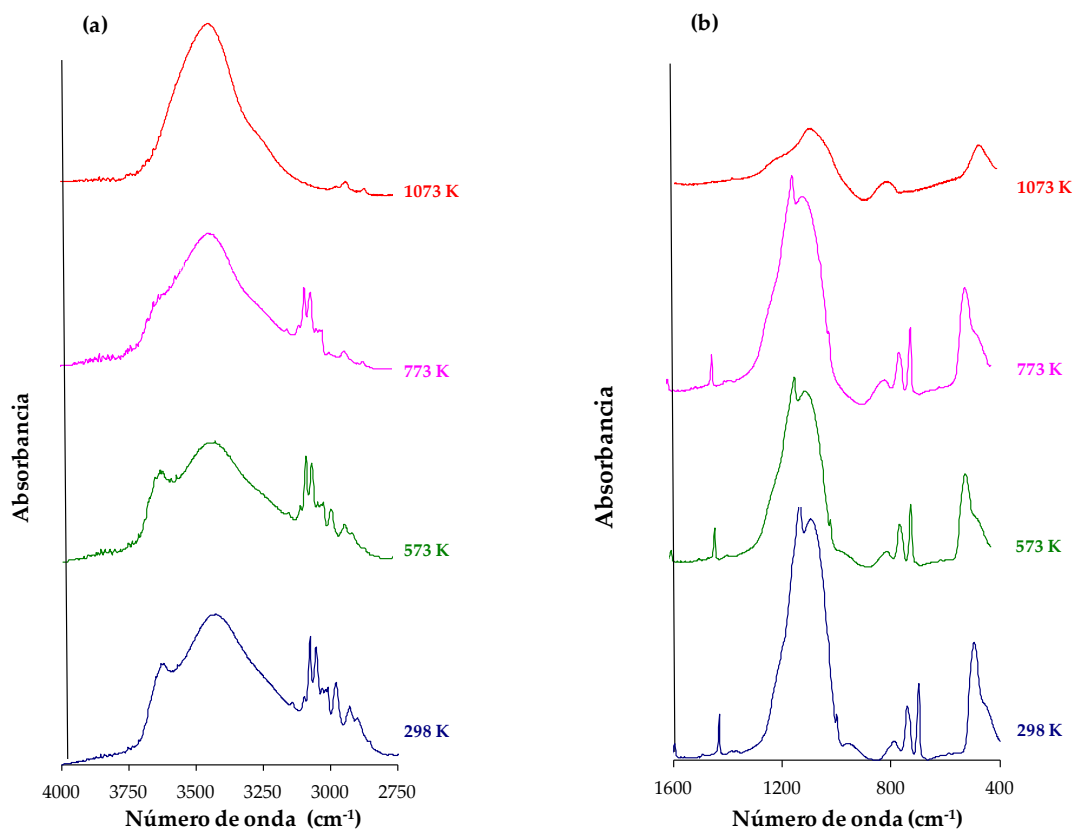


Figura 4.16. Espectros FTIR del xerogel sintetizado a pH 10 con 50% de PhTEOS obtenidos tras calentar la muestra a 298, 573, 773 y 1073 K: (a) 4000 – 2750 cm^{-1} y (b) 1600 – 400 cm^{-1} .

Los espectros IR ponen de manifiesto que hasta 573 K no se observan cambios estructurales en el xerogel. Por tanto, la pérdida de masa debe corresponder a moléculas fisisorbidas, principalmente agua y etanol presentes en el medio de reacción. Las dos señales endotérmicas de este intervalo de temperatura reflejarían bien una heterogeneidad en los centros de adsorción, bien diferencias cinéticas en la liberación. Entre 573 y 773 K, los cambios más significativos de los espectros son la disminución de intensidad de las bandas asignadas a los enlaces hidroxilo de los grupos silanoles (3627 y 958 cm^{-1}) y las bandas correspondientes a restos de cadenas alquílicas que posiblemente no hayan reaccionado (2987, 2931 y 2906 cm^{-1}). Según Van Blaaderem, los xerogeles tienen alrededor del 5% de grupos residuales etóxido sin hidrolizar, independientemente de las condiciones de reacción [42]. El espectro infrarrojo registrado tras calentar la muestra a 1073 K muestra que a esa temperatura han desaparecido todas las señales del fenilo (Tabla 4.2, Apartado 4.2.1). La desaparición de las bandas asociadas

con el grupo fenilo confirma la atribución del pico exotérmico de los análisis DSC a la pérdida de la materia orgánica por las reacciones de oxidación de carbono e hidrógeno con el oxígeno del aire. Todos estos cambios exotérmicos corresponden a la ruptura y formación de enlaces. Como los análisis se realizaron en presencia de aire, cabe esperar que la pérdida de masa corresponda a la oxidación de los grupos fenilo para dar CO_2 y agua.

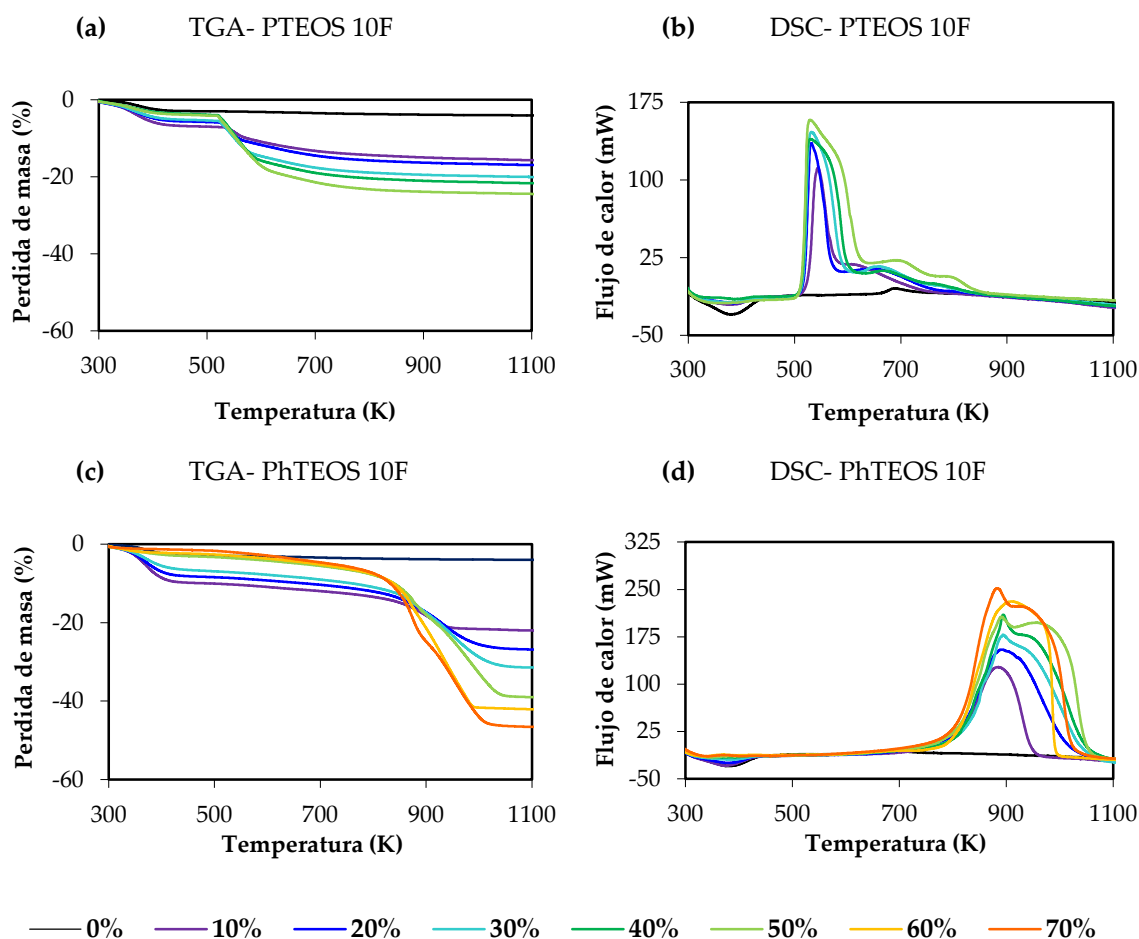


Figura 4.17. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con adición de fluoruro de amonio con distintos porcentajes de precursor RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, y (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

La Figura 4.17 muestra las curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con adición de NH_4F como catalizador de la gelificación, en función del porcentaje molar de precursor híbrido: (a) TGA – PTEOS, (b) DSC – PTEOS, (c) TGA – PhTEOS, (d) DSC – PhTEOS. La forma de las curvas, los intervalos de los procesos endotérmicos y exotérmicos de las curvas DSC, y los porcentajes de pérdida de masa son similares a los descritos en las series sintetizadas a pH 10 sin la adición de fluoruro amónico. Los porcentajes de pérdida de masa en el intervalo endotérmico variaron para PTEOS entre 3,8% y 6,9%; y para PhTEOS entre 5,0% y 11,7%. El

intervalo de temperaturas donde se produjeron cambios exotérmicos fue entre 500 y 800 K para la serie PTEOS /TEOS y entre 750 y 1100 K para la serie PhTEOS/TEOS. En los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS, la pérdida de masa varió entre 6,9% para 10% de precursor y 20,7% para el 50% de precursor. Cuando se sintetizaron los xerogeles con PhTEOS, el porcentaje de pérdida varió entre 10,6% para 10% de PhTEOS y 40,2% para 70% de PhTEOS.

La Figura 4.18 resume la estabilidad térmica de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 y 10, a partir de PTEOS y PhTEOS. Para un precursor determinado, no hay diferencias significativas en la estabilidad térmica de los xerogeles híbridos cuando se sintetizaron a pH 4,5 o pH 10, ni cuando se añadió NH_4F para facilitar la gelificación. Por otro lado, la estabilidad térmica de los xerogeles derivados de la serie PhTEOS/TEOS fue unos 200 K mayor que la estabilidad de los xerogeles sintetizados en la serie PTEOS/TEOS.

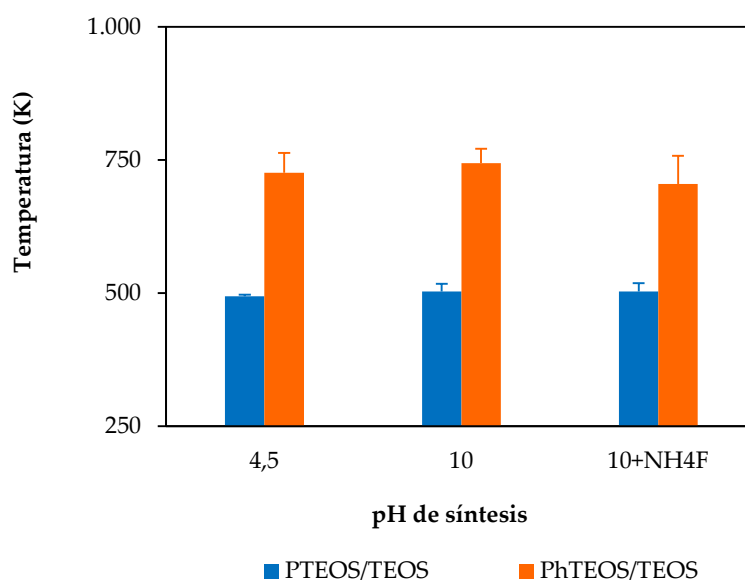


Figura 4.18. Estabilidad térmica de los xerogeles híbridos sintetizados a pH 4,5 y 10.

La Figura 4.19 muestra pérdida de masa de los xerogeles de las series PhTEOS/TEOS y PTEOS/TEOS preparadas a pH 10. La pérdida de masa de los xerogeles preparadas con PTEOS sin fluoruro amónico muestra dos tendencias. Para porcentajes de PTEOS entre 30 y 60%, la pendiente fue de -0,22 g por 100 moles de precursor híbrido; para porcentajes de PTEOS entre 60 y 80%, la pendiente fue -0,64 g por 100 moles. Para la serie de PTEOS con fluoruro amónico, los resultados experimentales pueden ajustarse a un modelo lineal con una pendiente de - 0,33 g por 100 moles de precursor. Para los xerogeles preparados con PhTEOS, las pérdidas de masa pueden ajustarse a una línea recta en el intervalo 0 – 30% de precursor. La pendiente fue -0,73 g

por 100 moles para la síntesis sin fluoruro amónico y -0,66 para la síntesis con fluoruro amónico. Para porcentajes superiores a 30%, las muestras preparadas sin catalizador no gelificaron y las muestras preparadas con adición de NH_4F estabilizaron la pérdida de masa en torno a 35%. En resumen, un porcentaje molar de 30% de PhTEOS parece que marca la transición en la homogeneidad de los xerogeles amorfos.

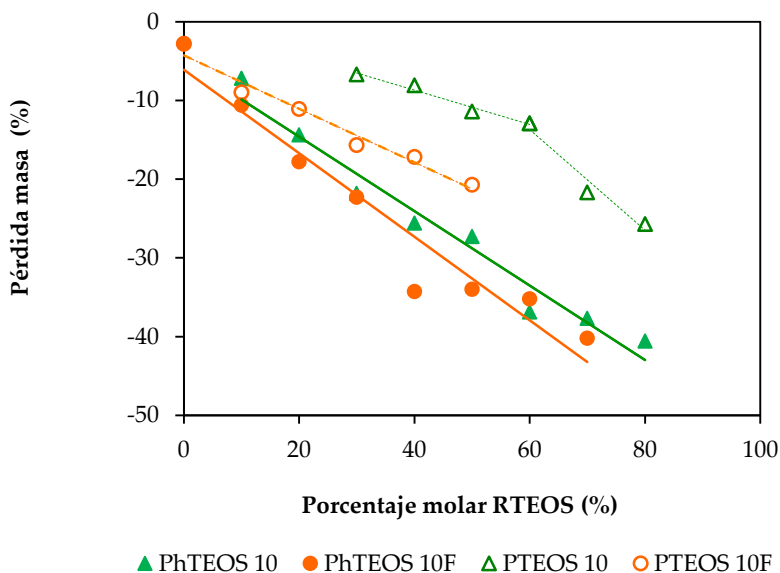


Figura 4.19. Variación de la pérdida de masa en el intervalo de cambios exotérmicos en función del porcentaje molar de PhTEOS o PTEOS de los xerogeles sintetizados a pH 10 sin o con NH_4F .

4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La Figura 4.20 presenta las micrografías HRTEM de las muestras sintetizadas sólo con TEOS a pH 4,5 y pH 10 con adición de fluoruro de amonio. Todas las micrografías están a 200.000 aumentos, para facilitar la comparación. La muestra sintetizada con TEOS presenta agregados de partículas primarias de unos 10 nm de diámetro. Debido a los límites de resolución de la técnica no podemos determinar si hay microporos.

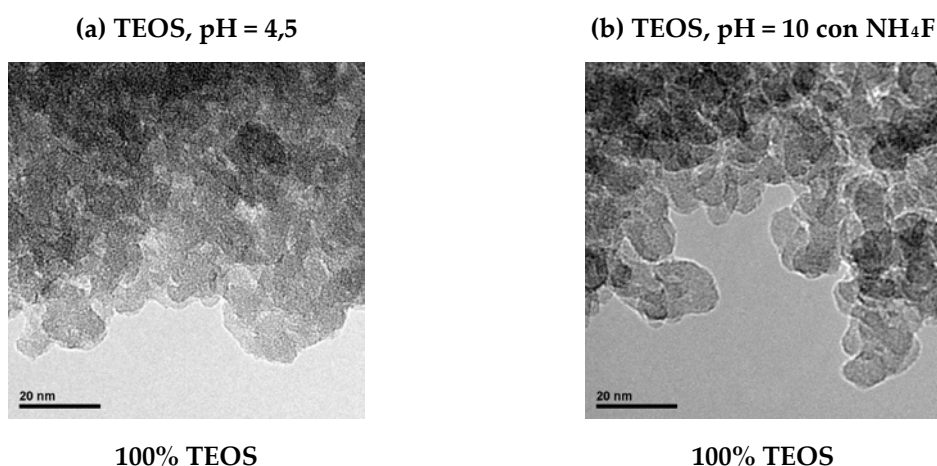
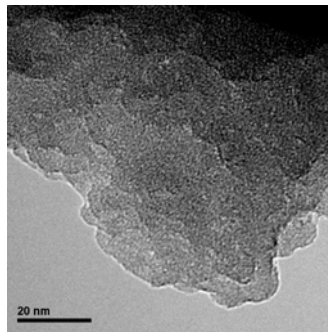
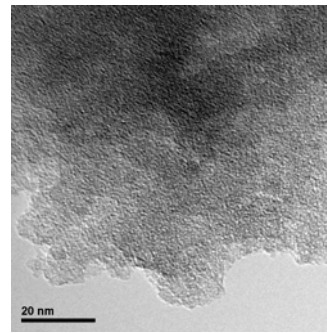


Figura 4.20. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a partir de 100% TEOS: (a) pH 4,5, (b) pH 10 con NH₄F. La muestra preparada a pH 10 sin NH₄F no gelificó después de meses.

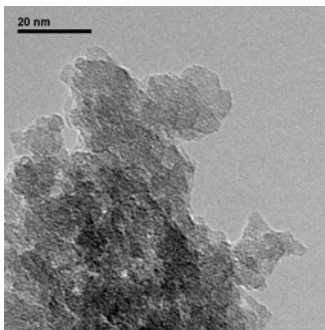
Para un mismo precursor y pH de síntesis, las partículas tienden a unirse cuando aumenta el porcentaje del RTEOS. Conforme aumenta el porcentaje de precursor los agregados de partículas son más difíciles de discernir pasando a ser un continuo sin aparición de poros. En la Figura 4.21 se presentan las micrografías HRTEM de las series sintetizadas a pH 4,5 para los xerogeles híbridos de las series PhTEOS/TEOS y PTEOS/TEOS a 200.000 aumentos. Cuando se utiliza PhTEOS como precursor estos aglomerados son más grandes que los que presentan a mismo porcentaje los xerogeles sintetizados con PTEOS.

(a) PhTEOS/TEOS, pH = 4,5

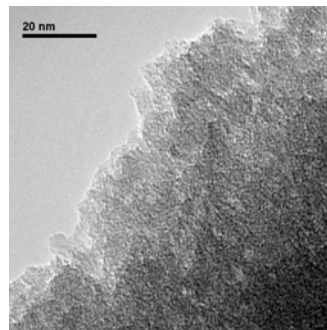
10%



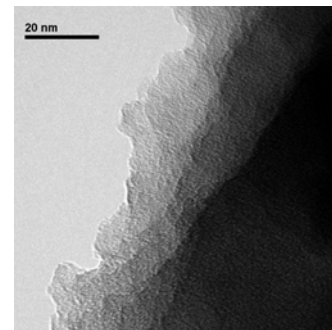
30%

(b) PTEOS/TEOS, pH = 4,5

10%



30%



50%

Figura 4.21. Micrografías obtenidas (HRTEM) a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 4,5: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

Las micrografías de los xerogeles sintetizados a pH 10 presentan aglomerados de partículas cuyo tamaño disminuye conforme aumenta el porcentaje de RTEOS (Figura 4.22). Estos aglomerados son menores de ≈ 4 nm de diámetro en la micrografía del xerogel sintetizado con 10% de PhTEOS y con un 30% de PTEOS. Al aumentar la proporción de RTEOS aumenta la aglomeración de partículas, de forma que para el 80% de PhTEOS los agregados de partículas son más difíciles de identificar, mostrándose la fase continua en forma de planos superpuestos. Estos cambios en las micrografías van unidos a los resultados obtenidos en los espectros infrarrojos con la aparición de la banda a 1134 cm^{-1} (Apartado 4.2.1), y del pico a $8^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ en DRX (Apartado 4.2.2).

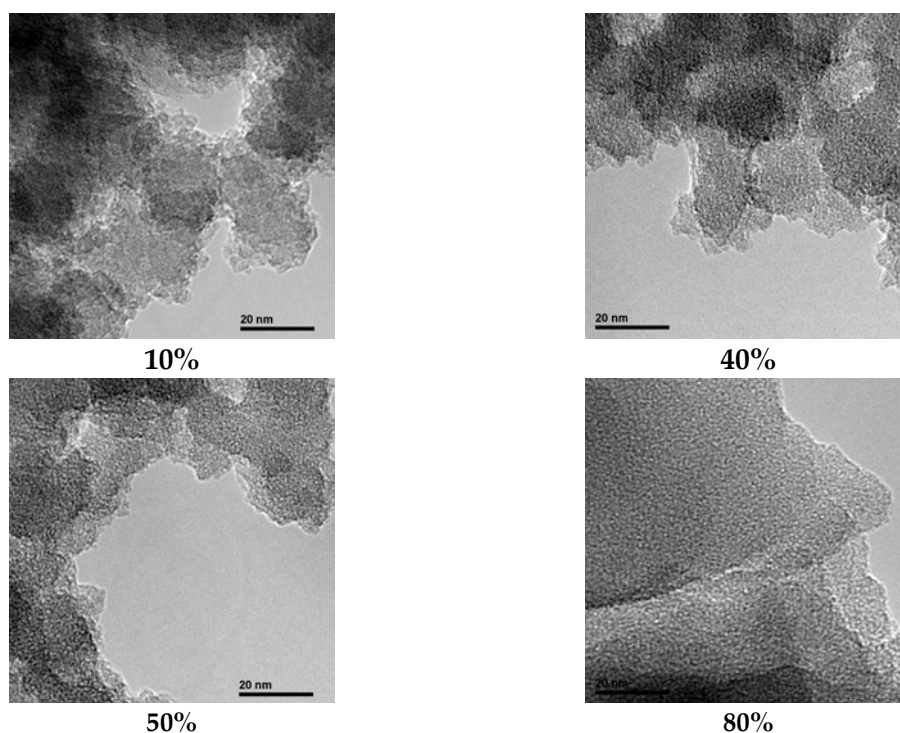
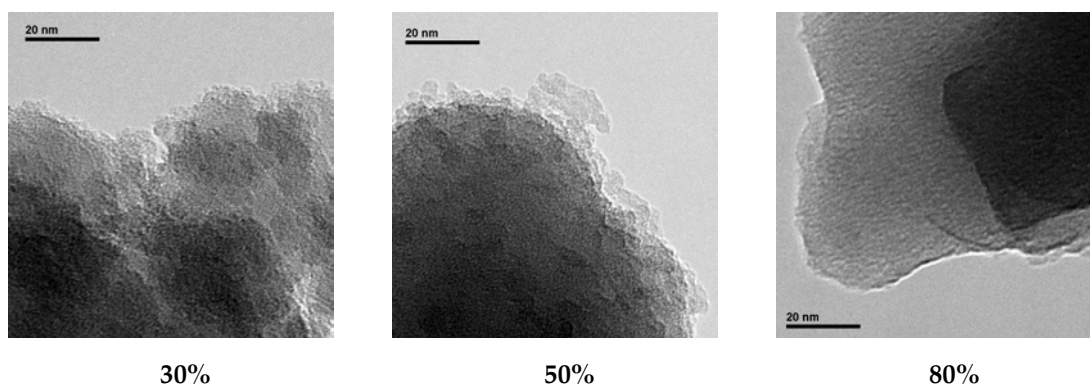
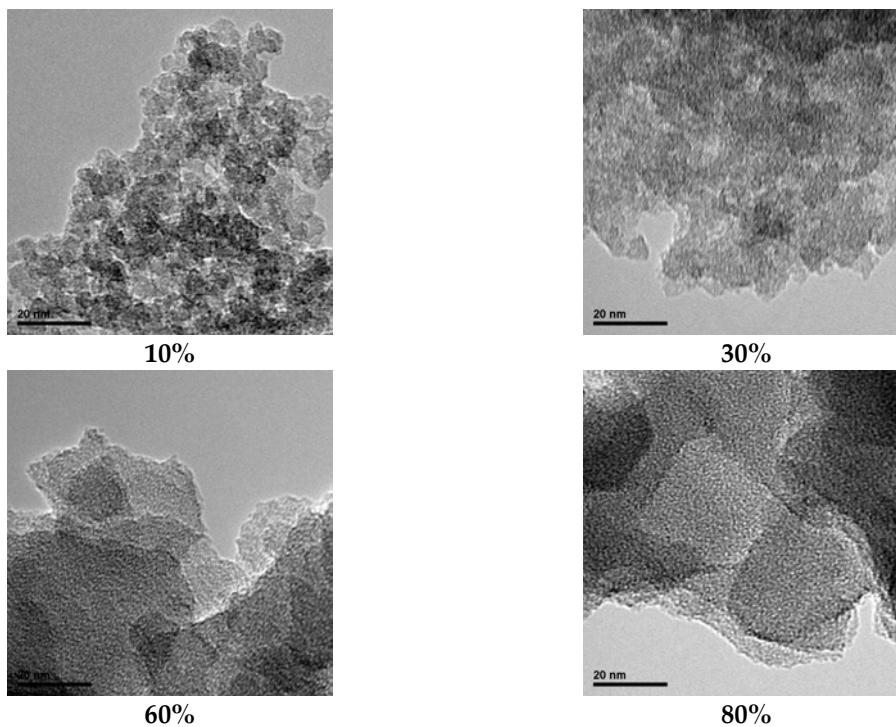
(a) PhTEOS/TEOS, pH = 10**(b) PTEOS/TEOS, pH = 10**

Figura 4.22. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 10: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

La micrografía del xerogel sintetizado con 100% TEOS a pH 10 y con adición de fluoruro de amonio muestra partículas globulares con diámetros ≈ 13 nm con poros (Figura 4.20). El tamaño de los aglomerados aumenta con el porcentaje molar de RTEOS ($R = P, Ph$) hasta llegar a un continuo en las muestras con mayor porcentaje de precursor (Figura 4.23). El efecto de los dos precursores es similar pero se manifiestan a menores porcentajes molares de PTEOS que de PhTEOS ya que los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS tardan más en gelificar

que con PTEOS. Las diferencias morfológicas se deben a los diferentes mecanismos que explican su formación, de ahí las diferencias en las cinéticas de hidrólisis y condensación (Apartado 4.1).

(a) PhTEOS/TEOS, pH = 10 con adición de NH₄F



(b) PTEOS/TEOS, pH = 10 con adición de NH₄F

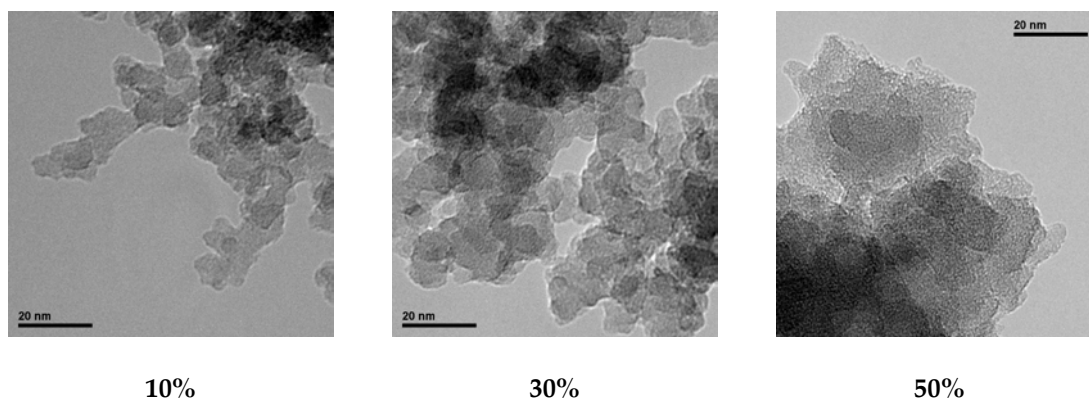


Figura 4.23. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 10 y NH₄F: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

4.2.5. Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si

La Figura 4.24 muestra los espectros ^{29}Si RMN de los xerogeles sintetizados con mezclas RTEOS/TEOS ($R = P, Ph$) a pH 10 con adición de NH_4F para diferentes porcentajes molares de RTEOS. Los espectros de ^{29}Si RMN de la muestra sintetizada con 100% TEOS (Figura 4.24(a)) presentan tres señales de alto campo a -92, -101,1 y -111,6 ppm y pertenecen a especies cuaternarias Q^2 , Q^3 y Q^4 respectivamente, que corresponden a átomos de silicio unidos a dos, tres y cuatro enlaces siloxano, respectivamente (Tabla 4.3). Los desplazamientos químicos son los característicos de xerogeles sintetizados a partir de TEOS [43]. En la Figura 4.24(a) se presentan las asignaciones y desplazamientos químicos de los espectros ^{29}Si RMN de las muestras sintetizadas a pH 10 con adición de fluoruro de amonio utilizando 20, 40 y 60% PhTEOS como precursor. Además de las especies cuaternarias (Figura 4.24(a)) aparecen dos señales a bajo campo en torno a -69,7 y 78,5 ppm que pertenecen a especies ternarias, T^2 y T^3 . Al aumentar el porcentaje molar de RTEOS, las especies ternarias ganaron en intensidad respecto a las cuaternarias, convirtiéndose T^3 en la especie más intensa, sufriendo un desplazamiento hacia bajo campo, y desapareciendo la señal Q^2 . Estos resultados reflejan que a medida que se incorporan mayores contenidos de RTEOS, el grado de condensación de las especies derivadas de RTEOS también aumenta. Este efecto ha sido descrito en la preparación de xerogeles híbridos sintetizados con mezclas de MTEOS-TEOS y ETEOS-TEOS [4].

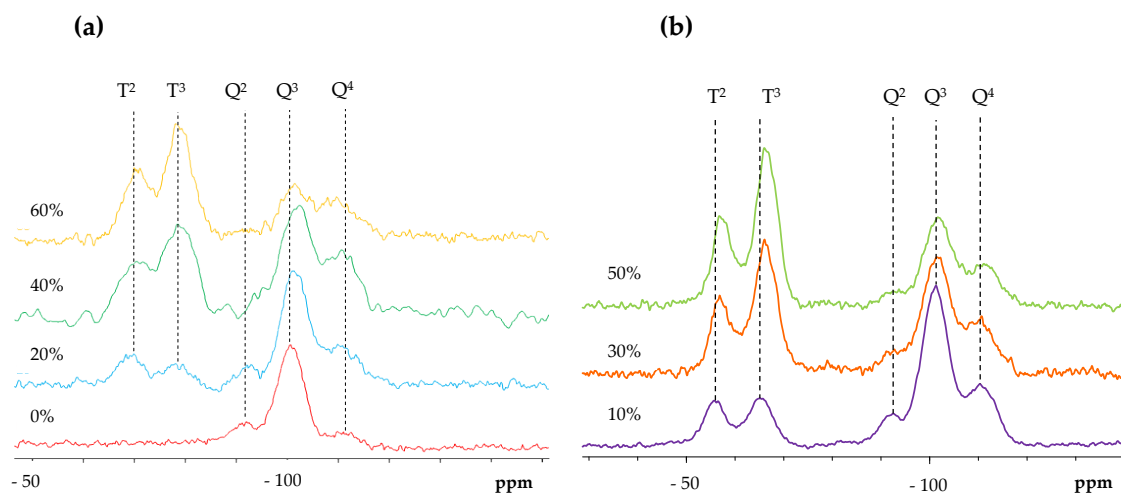


Figura 4.24. Espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles sintetizados con mezclas RTEOS/TEOS ($R = P, Ph$) a pH 10 con adición de NH_4F : (a) 0, 20, 40, 60% PhTEOS; y, (b) 10, 30, 50% PTEOS.

La Figura 4.24 (b) muestra los espectros ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS, con porcentajes molares de 10, 30, 50% de PTEOS sintetizada a pH 10 con adición de fluoruro de amonio. Las asignaciones y los desplazamientos químicos de los espectros se recogen en la Tabla 4.4. Las señales de bajo campo, entre -56,7 y -66 ppm, pertenecen a las especies ternarias (T^2 y T^3), mientras que las señales a alto campo, entre -92 y -111,0 ppm, pertenecen a las especies cuaternarias (Q^2 , Q^3 y Q^4). Al aumentar el porcentaje molar de PTEOS, las especies T ganaron en intensidad respecto a las Q (Figura 4.24 (b)). El que la señal T^3 se convierta en la especie más intensa, junto con el desplazamiento del máximo de la banda T hacia valores de campo más negativos, podría atribuirse a la formación de especies poliédricas o a la condensación de las especies hidrolizadas de PTEOS con las especies condensadas de TEOS, según se ha señalado en el apartado dedicado a la espectroscopia infrarroja con la aparición de la banda FTIR a 1113 cm^{-1} [6, 38, 44].

La presencia de grupos fenilo produce un desplazamiento de la resonancia hacia bajo campo debido al efecto inductivo del radical fenilo que conduce a una disminución de la carga parcial positiva del silicio [43]. El efecto inductivo del radical fenilo es menor que el de los grupos metilo, etilo y propilo [4]. Por cada enlace siloxano adicional a un átomo de silicio, se produce un desplazamiento de la señal hacia alto campo entre 8 y 10 ppm [43]. Por otra parte, el desplazamiento químico de cada una de las especies apenas varía al aumentar el porcentaje molar de PhTEOS (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS a pH 10 sintetizada con adición de NH_4F con 0, 20, 40, 60% de PhTEOS.

| PhTEOS 10F (%) | Desplazamiento químico (ppm) | | | | |
|-------------------|------------------------------|-------|-------|--------|--------|
| | T^2 | T^3 | Q^2 | Q^3 | Q^4 |
| 0 | a | a | -92,0 | -101,1 | -111,6 |
| 20 | -69,7 | -78,5 | -92,7 | -100,6 | -109,6 |
| 40 | -69,8 | -77,9 | a | -100,9 | -110,0 |
| 60 | -69,8 | -77,5 | a | -101,2 | -108,9 |

a: no detecta

Tabla 4.4. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS sintetizada a pH 10 con adición de NH_4F con 10, 30 y 50% de PTEOS.

| PTEOS 10F (%) | Desplazamiento químico (ppm) | | | | |
|------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | T ² | T ³ | Q ² | Q ³ | Q ⁴ |
| 10 | -56,7 | -65,7 | -92,5 | -101,3 | -110,3 |
| 30 | -56,9 | -66,1 | -91,4 | -101,3 | -110,5 |
| 50 | -56,8 | -66,0 | -91,6 | -101,5 | -111,0 |

Tabla 4.5. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de los espectros ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS sintetizada a pH 4,5 con 0, 10, 30 y 60% de PTEOS.

| PTEOS 45 (%) | Desplazamiento químico (ppm) | | | | | |
|-----------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | T ¹ | T ² | T ³ | Q ² | Q ³ | Q ⁴ |
| 0 | | a | a | -93,2 | -101,1 | -111,4 |
| 10 | -47,9 | -56,4 | -64,1 | -92,2 | -100,9 | -110,2 |
| 30 | | -56,1 | -64,6 | -90,9 | -100,3 | -109,4 |
| 60 | | -56,0 | -65,7 | | -101,4 | -110,4 |

a: no detecta

La Figura 4.25 muestra los espectros ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS con porcentajes molares de 0, 10, 30 y 60% de PTEOS a pH 4,5. Las señales Q³ y Q⁴ son más intensas que la señal Q². Para porcentajes molares de PTEOS iguales o menores de 30%, la intensidad de la señal Q³ es mayor que Q⁴. Para la muestra con un 60% PTEOS la señal Q⁴ es más intensa que Q³ (Figura 4.25). La señal T³ sufre un desplazamiento hacia campo alto, en torno a 1,6 ppm, al aumentar el porcentaje de PTEOS (Tabla 4.5). Este efecto puede atribuirse a la formación de especies poliédricas o a la condensación de las especies hidrolizadas de PTEOS con las especies condensadas de TEOS, que a pH 4,5 presentan cinéticas de condensación más rápidas que las de PTEOS.

En el caso de las señales de bajo campo, las más intensas fueron T² y T³, y por tanto, las especies con dos o tres enlaces siloxánicos, respectivamente. Conforme aumenta la proporción de PTEOS en la mezcla de precursores silíceos, la intensidad de la señal T³ fue más marcada que la T².

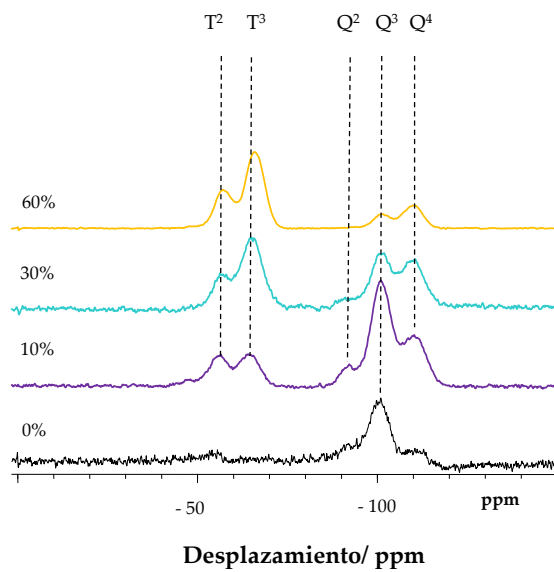


Figura 4.25. Espectros RMN de ^{29}Si de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 a partir de PTEOS y TEOS con 0, 10, 30, 60% de PTEOS.

4.3. TEXTURA POROSA

4.3.1. Densidad de helio

La densidad de un material es función de los átomos que lo constituyen y de la organización espacial de los mismos. En general, los compuestos inorgánicos son más densos que los orgánicos. Como se indicó en el apartado dedicado a difracción de rayos X, la incorporación de los grupos propilo y fenilo en la estructura de los xerogeles produjo un aumento de la distancia Si – O del enlace siloxano. Por este motivo, la hipótesis de partida es que los xerogeles híbridos serán menos densos que los xerogeles inorgánicos.

En los materiales porosos se miden dos tipos de densidad, según se incluyan o se excluyan los poros en el cómputo del material. La determinación experimental en cada caso requiere diferente equipamiento. La densidad absoluta, también conocida como real, verdadera o esqueletal, se obtiene cuando el volumen excluye los poros del material. Tradicionalmente se utilizaba agua u otro líquido capaz de llenar los poros. Actualmente se emplea helio porque el procedimiento es más rápido, preciso y cómodo que cuando se emplean líquidos. Por este motivo, la densidad obtenida con un picnómetro que emplea helio como gas se denomina densidad de helio, con una connotación clara al procedimiento experimental. El helio llena rápidamente los poros más pequeños del material. Previamente a la determinación de la densidad, el picnómetro debe ser calibrado con algún objeto cuyo volumen se conozca de forma exacta y precisa.

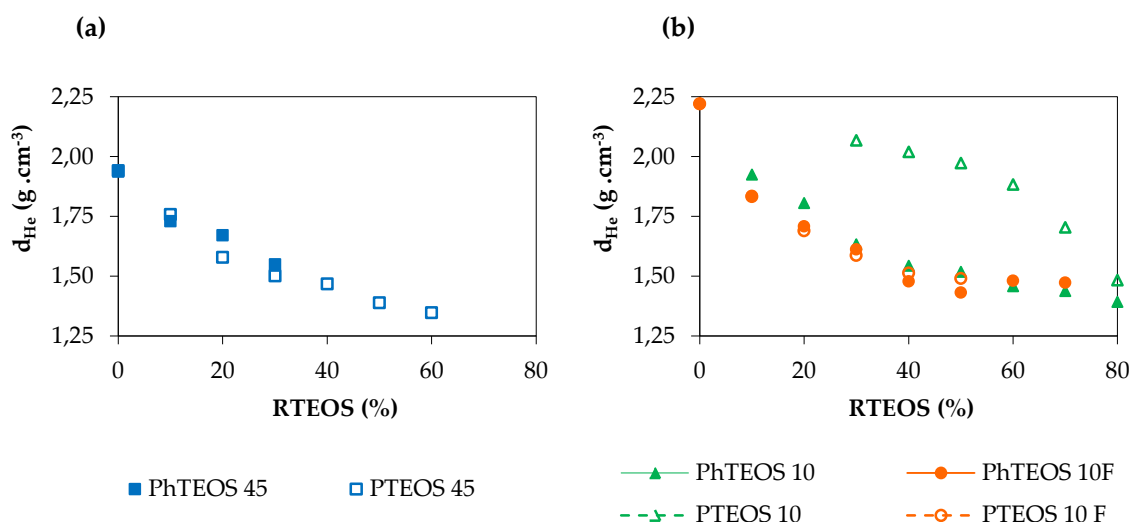


Figura 4.26. Variación de la densidad de helio con el porcentaje molar de RTEOS/TEOS (R = P, Ph) de los xerogeles sintetizados (a) a pH 4,5 y (b) a pH 10 (en el caso de pH 10 con adición y sin adición de NH_4F).

La Figura 4.26 representa la variación de la densidad de helio de los xerogeles con el porcentaje molar de RTEOS. La densidad disminuye al aumentar el porcentaje molar de precursor. Esto se debe al aumento de la proporción de materia orgánica (grupos propilo y fenilo) y su menor densidad en comparación con la sílica. Las mayores densidades las presentan los xerogeles sintetizados a pH 10 en la serie PTEOS/TEOS, le sigue la serie PhTEOS/TEOS a pH 10. Las menores densidades se obtuvieron en xerogeles sintetizados a pH 4,5 a partir del 20% de PTEOS para la serie PTEOS/TEOS (Figura 4.26 (a)).

A pH ácido las densidades varían desde $1,94 \text{ g cm}^{-3}$ (100% de TEOS) hasta $1,35 \text{ g cm}^{-3}$ (con un 60% de PTEOS para la serie PTEOS/TEOS) y $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ (con un 30% de PhTEOS para la serie PhTEOS/TEOS). Hasta un porcentaje del 10% son mayores las densidades obtenidas con la serie PTEOS/TEOS y a partir de este porcentaje son mayores las de la serie PhTEOS/TEOS.

Para las series sintetizadas a pH 10 con adición de fluoruro de amonio la densidad esquelética del xerogel sintetizado con 100% de TEOS fue $2,22 \text{ g cm}^{-3}$. Los xerogeles sintetizados con PTEOS presentan unas densidades esqueléticas que varían de $1,83 - 1,49 \text{ g cm}^{-3}$ para porcentajes 10% y 50% respectivamente, y cuando el precursor es PhTEOS varían de $1,84 - 1,47 \text{ g cm}^{-3}$ para los porcentajes 10% y 70% respectivamente (Figura 4.26 (b)).

En la serie PTEOS/TEOS las densidades variaron entre $2,07$ y $1,48 \text{ g cm}^{-3}$, para 30% y 80% PTEOS respectivamente. Para la serie PhTEOS/TEOS las densidades de los xerogeles se encontraron entre $1,92 \text{ g cm}^{-3}$ (10% PhTEOS) y $1,39 \text{ g cm}^{-3}$ (80% PhTEOS). Conforme aumentó el porcentaje molar de PhTEOS, disminuye la densidad. Si bien en la Figura 4.26 (b) se pueden observar dos tramos diferenciados, antes y después del 40% de PhTEOS.

Los valores mayores se aprecian en la serie PTEOS/TEOS sintetizada a pH 10. Esto se debe al diferente mecanismo de reacción. A pH 10 predominan los entrecruzamientos, haciendo que el material sea más denso. Los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS sintetizada a pH 10 no alcanzan valores tan altos porque el grupo fenilo es mucho más voluminoso que el propilo, esto genera más impedimentos estéricos que dificultan la formación entrecruzamientos (Figura 4.26 (b)).

A pH alcalino y bajos porcentajes de RTEOS, en primer lugar la estructura se forma a partir TEOS y sobre ella condensan las unidades de RTEOS hidrolizadas. Ello hace que las densidades sean mayores y más cercanas a la sílica. A pH ácido las moléculas de RTEOS copolimerizan con el TEOS más fácilmente haciendo que las estructuras generadas sean menos densas, debido a la entrada de grupos propilo o fenilo en de la estructura. La serie sintetizada a pH 10 con adición de fluoruro de amonio no marca una tendencia clara, las densidades son mayores que las de los xerogeles preparados a pH 4,5. Esto puede deberse a que a pH ácido la

condensación ocurre entre especies menos condensadas, lo que lleva a la formación de cadenas largas poco ramificadas, a materiales menos densos.

La Figura 4.27 representa la densidad de helio de los xerogeles en función de la materia orgánica correspondiente a las series preparadas con PTEOS o PhTEOS a pH 4,5 y 10. El contenido de materia orgánica se dedujo de las curvas termogravimétricas, en concreto, de la pérdida de masa de los cambios exotérmicos. Para los dos grupos orgánicos, propilo y fenilo, la densidad de los xerogeles fue inversamente proporcional al contenido de materia orgánica, y el efecto fue más pronunciado en presencia del grupo propilo que del fenilo. Las pendientes del ajuste lineal para los xerogeles que contienen el grupo propilo variaron entre $-0,0287 \text{ g cm}^{-3}$ por 100 g de materia orgánica para los xerogeles sintetizados a pH 10 y $-0,0308 \text{ g cm}^{-3}$ por 100 g para la serie preparada a pH 4,5. Para los xerogeles que contienen el grupo fenilo, las pendientes variaron entre $-0,0125 \text{ g cm}^{-3}$ por 100 g de materia orgánica para los xerogeles sintetizados a pH 4,5 y $-0,0155 \text{ g cm}^{-3}$ por 100 g para la serie preparada a pH 10 sin presencia de fluoruro amónico. La extrapolación de las líneas de ajuste al valor 0 de materia orgánica indica la densidad de la estructura silíceo o de la red siloxánica. Para un mismo pH de síntesis el grupo propilo forma estructuras más densas que el fenilo, que tiene una estructura planar y es más voluminoso que el grupo propilo.

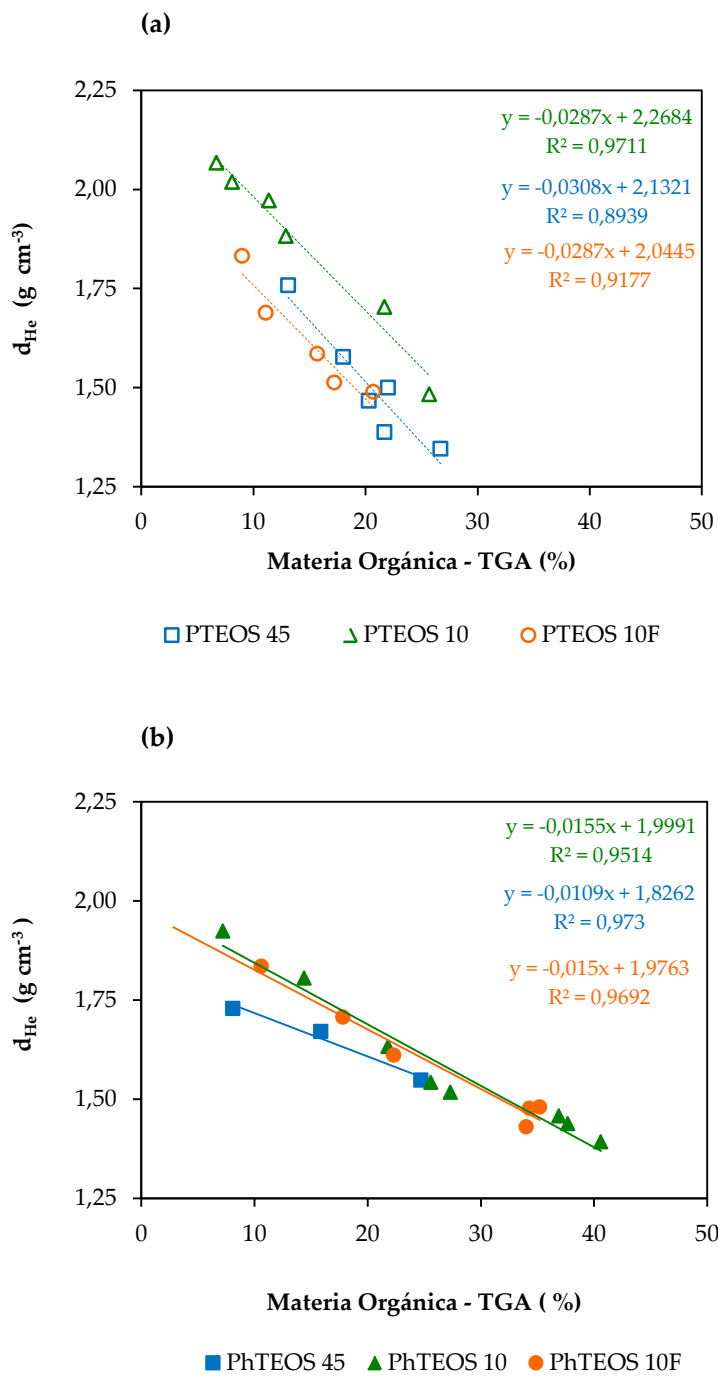


Figura 4.27. Variación de la densidad de helio en función de la pérdida de materia orgánica de los xerogeles.

4.3.2. Isotermas de adsorción

4.3.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno

En líneas generales, a 77 K, independientemente del pH de síntesis y de la adición no de NH_4F , se aprecia que al aumentar porcentaje molar de RTEOS, baja la cantidad adsorbida, los codos de las isotermas se abren o desaparecen, se reduce la pendiente de la meseta, haciéndose paralela al eje de presiones y, según la serie, los xerogeles terminan por no adsorber N_2 (Figura 4.28-4.33)

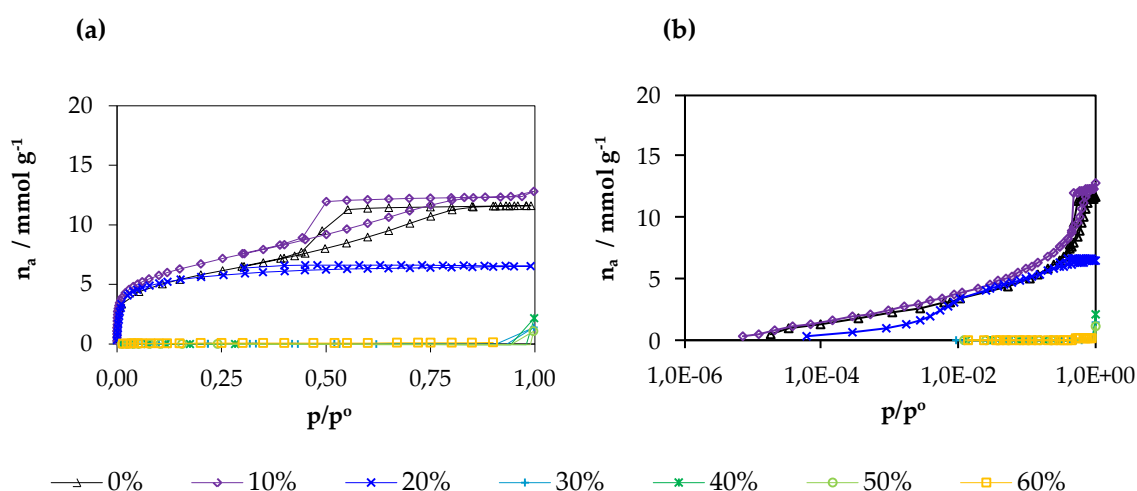


Figura 4.28. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 4,5: (a) escala normal y (b) escala semilogarítmica.

La Figura 4.28 muestra las isotermas de adsorción de N_2 (77 K) de la serie PTEOS/TEOS a pH = 4,5, en escala normal y semilogarítmica. Las isotermas presentan la cantidad adsorbida, expresada en mmol g^{-1} , en función de la presión relativa, para los porcentajes de precursor entre 0 y 60% de PTEOS. Las muestras preparadas con porcentajes de PTEOS mayores de 60% precipitaron. La cantidad de nitrógeno adsorbido disminuyó al aumentar el porcentaje molar de PTEOS. Los xerogeles sintetizados con un porcentaje de PTEOS igual o mayor al 30% no adsorbieron N_2 . Esto podría deberse a la ausencia de porosidad o a la existencia de poros con diámetros inferiores a 0,7 nm, que dificultan la difusión del N_2 en ellos. En escala semilogarítmica (Figura 4.28 (b)) se aprecia con más detalle, cómo varía en la serie la cantidad adsorbida a $p/p^0 < 0,01$, observándose que la cantidad adsorbida a estas p/p^0 no es idéntica para todos los xerogeles, signo de una reducción de la microporosidad, bien porque baja el número de microporos o se reduce su tamaño, o por ambas cosas. Las isotermas de los xerogeles sintetizados con 0 y 10% de PTEOS son Tipo IVa (clasificación de IUPAC [45]), presentan un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en mesoporos (2 - 50 nm), con codos

cerrados y bien definidos que ponen de manifiesto la presencia de microporosidad. El tramo inicial en este tipo de isotermas, también es atribuible a la adsorción en monocapa-multicapa. A presiones relativas más altas, la cantidad adsorbida aumenta debido a la condensación capilar en mesoporos. La cantidad adsorbida se estabiliza a $p/p^{\circ} > 0,80$. Si la condensación capilar y la evaporación capilar no se producen a la misma presión provocan la aparición de un ciclo de histéresis, en este caso del Tipo H2a [45] que tiene forma triangular, con una meseta prolongada casi plana y una rama de desorción de pendiente pronunciada. Aunque en estos sistemas, la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidos, suelen estar constituidos por redes de poros interconectados de diferentes tamaños y geometrías [46]. La isoterma del xerogel sintetizado con 20% de PTEOS pertenece al Tipo Ib (clasificación de la IUPAC). Estas isotermas poseen un tramo inicial de pendiente acentuada, codo relativamente cerrado y meseta paralela al eje de presiones, y son características de adsorbentes microporosos con poros menores de 2 nm, en los que las interacciones adsorbente-adsorbato son elevadas. Siempre que exista accesibilidad, en los microporos la energía de adsorción es elevada y su llenado se produce a muy bajas presiones relativas. En la Figura 4.28 (b) se aprecia el llenado a p/p° inferiores a 0,01, siendo el xerogel sintetizado con un 20% de PTEOS menos microporoso que los sintetizados con porcentajes molares de PTEOS menores de 20%. La rama de desorción de esta isoterma muestra la presencia de un ciclo de histéresis muy estrecho que no cierra p/p° inferiores a 0,42 (punto de cierre para la condensación de nitrógeno en mesoporos), esto –en principio- podría ser un caso de histéresis a baja presión. Este tipo de histéresis es raro y, generalmente, se asocia a una mala praxis experimental, consecuencia de que el sistema no ha alcanzado su equilibrio. Para corroborar este fenómeno, se comprobó la ausencia de fugas en el sistema y se repitieron las isotermas midiendo la cantidad adsorbida hasta p/p° iguales a 0,05. Las nuevas isotermas confirmaron la presencia de los ciclos de histéresis a baja presión. Estos ciclos de histéresis, cuando son reales, se atribuyen a factores muy diversos como la quimisorción del adsorbato, deformación de los poros o a la retención de nitrógeno en poros de dimensiones similares de N_2 . Nuestra hipótesis es que el adsorbato queda retenido en los dominios ordenados que se forman en la matriz amorfa del xerogel cuando aumentan los porcentajes de RTEOS en las síntesis y sustentan los resultados discutidos en DRX (Apartado 4.2.2) y FTIR (Apartado 4.2.1).

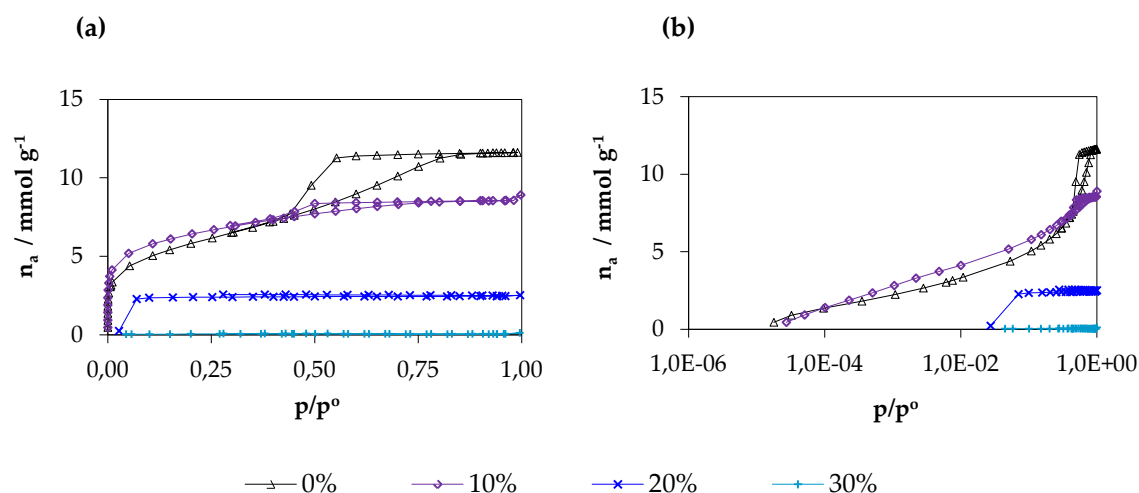


Figura 4.29. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 4,5: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

La Figura 4.29 (a) muestra las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS sintetizados a pH 4,5, en escala normal y semilogarítmica. Para porcentajes mayores PhTEOS del 30%, los xerogeles no gelificaron, precipitaron. Igual que en la serie PTEOS/TEOS, la cantidad de nitrógeno adsorbida se redujo a medida que aumentó el porcentaje molar de PhTEOS. Los xerogeles sintetizados con porcentajes mayores de 20% de PhTEOS no adsorbieron N_2 a 77 K. Las isotermas de los xerogeles sintetizados con porcentajes de PhTEOS de 0 y 10% son tipo IV (características de materiales mesoporosos)) con un ciclo de histéresis de Tipo H2, característico de una distribución de poros con tamaños y formas no bien definidas formando redes de poros interconectados. El ciclo de histéresis cierra a una presión relativa próxima a 0,42. La isoterma sintetizada con un 20% PhTEOS podría decirse que no tiene codo, dado que no adsorbe a bajas presiones. Ello hace difícil su clasificación. La adsorción de N_2 aparece a p/p^0 en torno a 0,05 (Figura 4.29 (b)). Podría ser que los poros fuesen inferiores a 0,7 nm y que presentase problemas difusionales elevados. A causa de la diferencia entre adsorción y desorción, la isoterma presenta un ciclo de histéresis de Tipo H1. Este ciclo de histéresis se asocia habitualmente con materiales porosos formados por aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes dispuestas de manera regular[47]. En escala semilogarítmica (Figura 4.29 (b)) se puede apreciar con más detalle como varía en la serie la cantidad adsorbida a $p/p^0 < 0,01$.

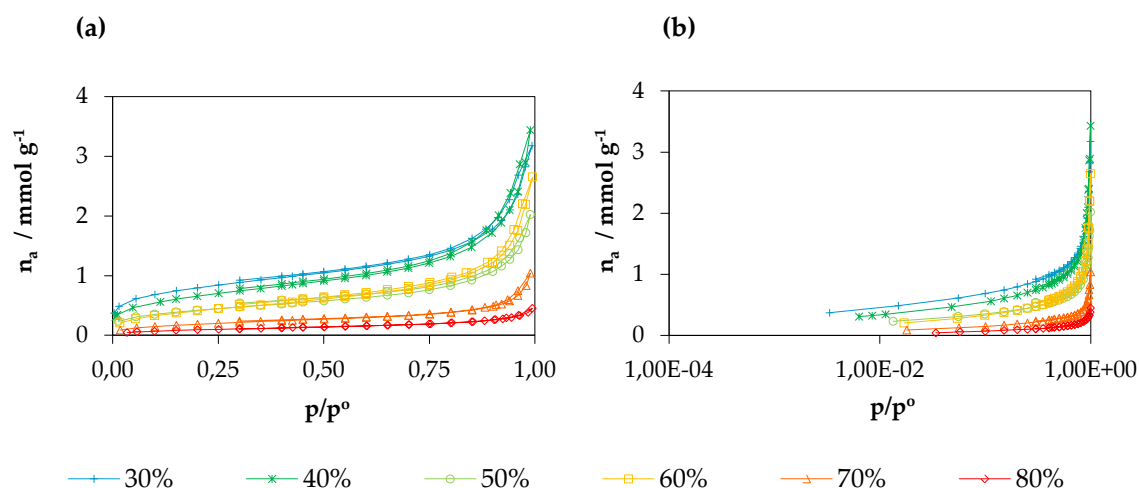


Figura 4.30. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 10: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

La Figura 4.30 (a) incluye las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para de los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS a pH 10 en escala normal y semilogarítmica, obtenidos con porcentajes molares comprendidos entre el 30% y 80% de PTEOS. Las muestras no gelificaron después de tres meses para porcentajes menores de 30% y precipitaron para porcentajes molares de 90% y 100%. La cantidad de N_2 adsorbida fue unas cinco veces inferior a la adsorbida para los xerogeles sintetizados a pH 4,5, si bien, de igual forma, la cantidad adsorbida disminuyó con el porcentaje molar de PTEOS. Estas isotermas pertenecen al Tipo II de la clasificación de la IUPAC. La forma de la rama de adsorción corresponde a adsorción mono-multicapa sin restricciones, de manera que la cantidad adsorbida aumenta gradualmente con la presión relativa. Las isotermas presentan un ciclo de histéresis estrecho Tipo H3 que no presenta adsorción límite, que a menudo, se asocia con la condensación capilar entre partículas [48]. El ciclo de histéresis no cierra y continúa abierto a presiones relativas inferiores a 0,42. En estos casos, la eliminación del nitrógeno residual adsorbido sólo es posible si el adsorbente se desgasifica a temperaturas más altas. Este fenómeno, como en la serie de pH 4,5, puede asociarse con la retención irreversible de moléculas de N_2 en los dominios ordenados (Apartado 4.2.1 y 4.2.2). En escala semilogarítmica (Figura 4.30 (b)) se puede apreciar con más detalle como varía, en la serie, la cantidad adsorbida a $p/p^0 < 0,01$.

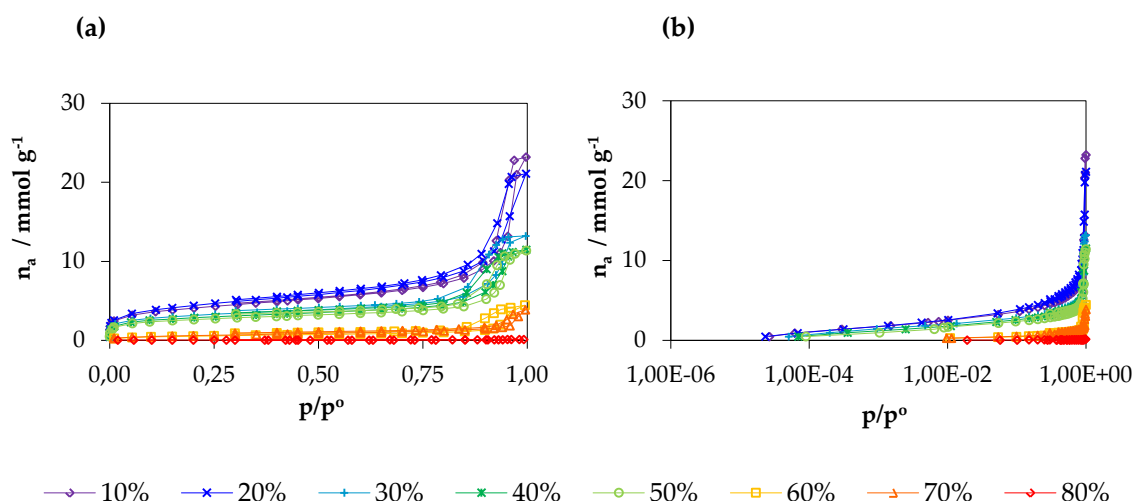


Figura 4.31. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 10: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

La Figura 4.31 (a) muestra las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de xerogeles sintetizados a pH 10 de la serie PhTEOS/TEOS en escala normal y semilogarítmica. De acuerdo con la clasificación IUPAC las isothermas son de tipo IV. La incorporación de PhTEOS como precursor redujo la cantidad de N_2 adsorbida (77 K). Este efecto fue muy marcado a $p/p^0 < 0,1$ (Figura 4.31 (b)) y relaciones molares superiores a 50% donde los xerogeles no adsorbieron N_2 , por restricciones cinéticas a la difusión de N_2 en microporos estrechos. El aumento del porcentaje molar de PhTEOS también afectó al ciclo de histéresis de las isothermas que disminuyó en magnitud y se desplazó hacia presiones relativas algo mayores. Según la clasificación de la IUPAC, los ciclos de histéresis corresponden al Tipo H1 para porcentajes de PhTEOS inferiores al 50% y H2b [45] para porcentajes mayores. El Tipo H1 es un ciclo estrecho que presenta ramas verticales y casi paralelas. Se asocia, habitualmente, con materiales porosos formados por aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes dispuestas de manera regular con distribuciones estrechas de tamaños de poro [47]. Este ciclo también es característico de materiales con poros cilíndricos de tamaño uniforme [49-51]. El ciclo de histéresis Tipo H2b se ha observado en algunas sílicas mesoporosas. En estos sistemas, la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas, y tienden a estar constituidos por redes de poros interconectados de diferentes tamaños y geometrías. En escala semilogarítmica (Figura 4.31 (b)) se puede apreciar con más detalle cómo varía en la serie PhTEOS/TEOS la cantidad adsorbida a $p/p^0 < 0,01$.

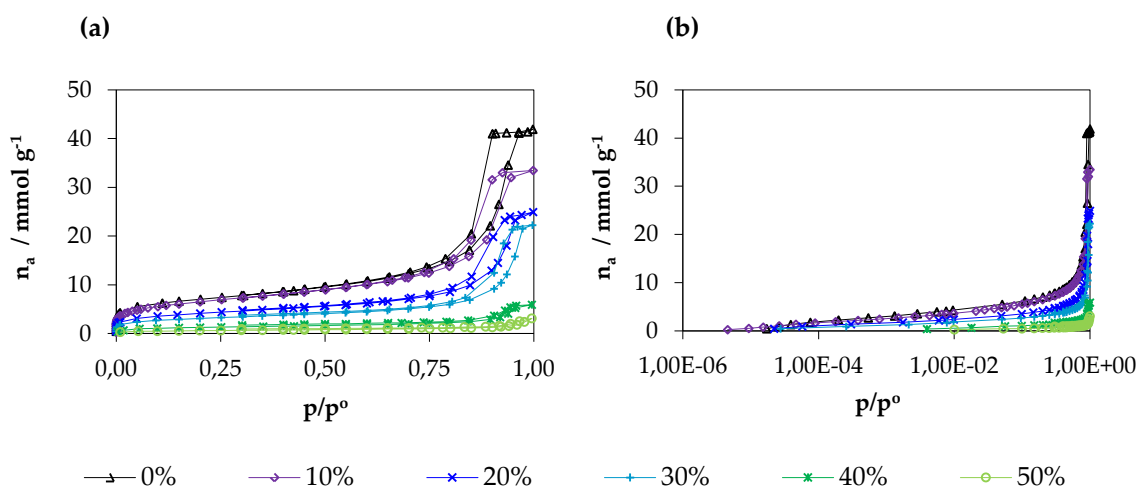


Figura 4.32. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 10 con adición de NH_4F : (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

La Figura 4.32 muestra las isotermas de adsorción de N_2 (77 K) de la serie PTEOS/TEOS a pH = 10 con adición de NH_4F , (a) en escala normal y (b) semilogarítmica. Se obtuvieron xerogeles a porcentajes de PTEOS comprendidos entre el 0 y el 50%. Para porcentajes mayores de 50% precipitaron, formándose una pasta. Conforme aumentó la relación molar de PTEOS se redujo la cantidad de N_2 adsorbido a 77 K, se cerraron los codos y la pendiente de la meseta se hizo menor, a porcentajes mayores de 30% PTEOS no adsorbieron N_2 . Los xerogeles sintetizados con porcentajes entre 0 y 30% PTEOS presentan isotermas de Tipo IV, características de sólidos mesoporosos y un ciclo de histéresis de tipo H1 asociado a materiales porosos formados por aglomerados.

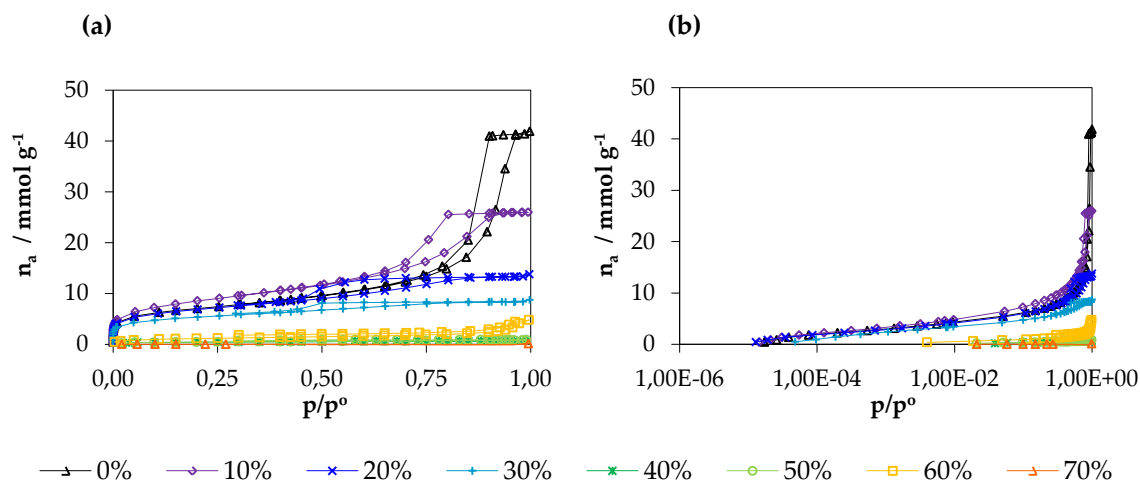


Figura 4.33. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 10 con adición de NH_4F : (a) en escala normal y (b) en escala semilogarítmica.

La Figura 4.33 muestra las isotermas de adsorción de N_2 (77 K) de la serie PhTEOS/TEOS a pH 10 con adición de NH_4F , (a) en escala normal y (b) semilogarítmica. En estas condiciones, se obtienen xerogeles con porcentajes de 0 – 70% de PhTEOS, a porcentajes mayores las mezclas precipitaron. La cantidad de N_2 adsorbido a 77 K, igual que en las otras series, se redujo al aumentar el porcentaje molar de PhTEOS. El xerogel 70% de PhTEOS no adsorbió N_2 . Las isotermas son del Tipo IV (clasificación de la IUPAC) que se atribuyen a materiales mesoporosos. Todas las isotermas presentaron ciclo de histéresis. El ciclo de histéresis de la isoterma del xerogel sintetizado solo con TEOS es tipo H1. El ciclo de histéresis de las isotermas de los xerogeles con un 10, 20, 30% de PTEOS es H2b.

4.3.2.2. Isotermas de CO₂ a 273 K

La Figura 4.34 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los xerogeles sintetizados con mezclas RTEOS/TEOS (R = P, Ph) a pH 4,5 y 10, con y sin adición de NH₄F. Se trata de isotermas incompletas que llegan hasta $p/p^0 = 0,03$, lo cual -por otra parte- permite explorar mejor la zona de adsorción de bajas presiones relativas; es decir, el intervalo de adsorción de los microporos. A diferencia de la adsorción de N₂, todos los xerogeles adsorbieron CO₂. En los xerogeles que no adsorbieron N₂, se confirma de esta manera la presencia de microporos estrechos (< 0,7 nm) y el fenómeno de difusión restringida del N₂ en los ultramicroporos presentes. A 273 K las moléculas de CO₂ tiene más energía cinética que las de N₂ a 77 K, y no presentan problemas difusionales.

Todos los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS a pH 4,5 (Figura 4.34 (a)) adsorbieron CO₂ y, de igual forma que en las isotermas de N₂ (77 K), la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la relación molar de PTEOS. A partir del 10% de PTEOS aparece en la rama de desorción un ciclo de histéresis. A partir de 20% de PTEOS no adsorben N₂ (Figura 4.28) y sí adsorben CO₂, esto indica la presencia de microporos estrechos. Los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS a pH 4,5 adsorbieron CO₂ (Figura 4.34 (b)) y la cantidad adsorbida se redujo al aumentar la relación molar de PhTEOS. Todas las isotermas tienen ciclo de histéresis. El xerogel preparado con un 30% de PhTEOS no adsorbió N₂ (Figura 4.29) y sí CO₂. Los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS a pH 10 (Figura 4.34 (c)) igualmente adsorbieron CO₂, disminuyó la cantidad adsorbida al aumentar el porcentaje molar de PTEOS a excepción del xerogel sintetizado con un 40% de PTEOS que es el que presenta la mayor cantidad adsorbida. Los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS a pH 10 (Figura 4.34 (d)) presentaron un comportamiento similar.

Los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS a pH 10 con adición de fluoruro de amonio (Figura 4.34 (e)) adsorbieron CO₂ y la cantidad adsorbida también disminuyó con la relación molar de PTEOS. El xerogel sintetizado con un 30% de PTEOS es una excepción ya que adsorbe menos CO₂ que el sintetizado con un 40% de PTEOS. Las isotermas con un 0 y 20% PTEOS tienen un pequeño ciclo de histéresis.

Los xerogeles sintetizados a pH 10 con adición de fluoruro de amonio de la serie PhTEOS/TEOS (Figura 4.34 (f)), comprendidos entre 0 a 70% de PhTEOS, adsorbieron CO₂ y la cantidad disminuyó, igualmente, al aumentar el porcentaje molar de PhTEOS. Todas las isotermas tienen ciclo de histéresis aunque este es mayor para los xerogeles sintetizados con un 30, 40 y 50% de PhTEOS.

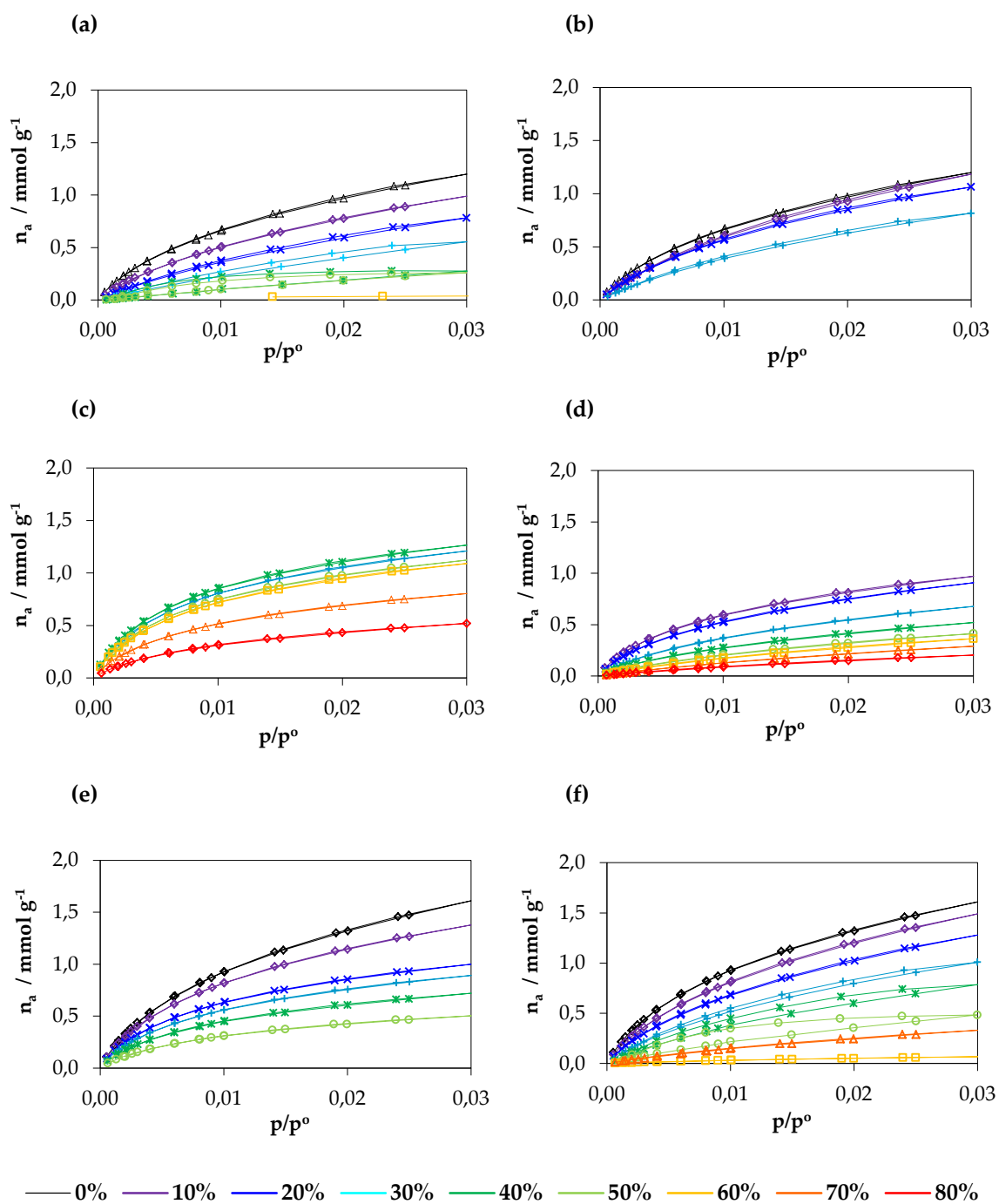


Figura 4.34. Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los xerogeles de las series a distintos pH: a) PTEOS/TEOS a pH 4,5; b) PhTEOS/TEOS a pH 4,5; c) PTEOS/TEOS a pH 10; d) PhTEOS/TEOS a pH 10; e) mezcla PTEOS/TEOS a pH 10 con adición de NH₄F; y f) PhTEOS/TEOS a pH 10 con adición de NH₄F.

4.3.3 Parámetros texturales

4.3.3.1. Áreas superficiales específicas

Las áreas superficiales específicas (a_s) se calcularon (a) por el método BET (aplicado a los datos de adsorción de N_2 a 77 K) y, (b) por el método Dubinin-Radushkevich (DR) (para los datos de adsorción de CO_2 a 273 K). El método BET se basa en el cálculo de la capacidad de la monocapa y, a pesar de sus limitaciones, continúa siendo el procedimiento estándar, recomendado por la IUPAC [45], para la determinación de áreas superficiales específicas [52, 53]. De acuerdo con los criterios descritos por Rouquerol et al. [48], se eligió el intervalo de presiones relativas $0,04 \leq p/p^\circ \leq 0,20$. La Figura 4.35 muestra la variación de las áreas superficiales específicas, calculadas por el método BET a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K, con el porcentaje molar de RTEOS (los datos se encuentran en las Tabla A.4.2 del Anexo). En general, en la figura se observa que el empleo de un 10% de RTEOS en aquellas series donde se produce gelificación, supone un aumento del valor de a_s . Esto mismo, se contempla en las isothermas de adsorción de N_2 (77 K), en ellas se produce una ligera apertura del codo, lo que da a entender que la distribución de microporosidad se amplía; sin embargo, a partir del 10%, los codos se cierran y las áreas superficiales específicas empiezan a bajar hasta que terminan por ser nulas, consecuencia de la difusión restringida del adsorbato en poros menores de 0,7 nm. Las áreas superficiales específicas a iguales porcentajes y condiciones, pH 10 con y sin adición de fluoruro de amonio, son más altas para las series sintetizadas con PhTEOS y TEOS como precursor. El descenso del área superficial está ligado, en parte, a la formación de una estructura laminar observada en las micrografías HRTEM.

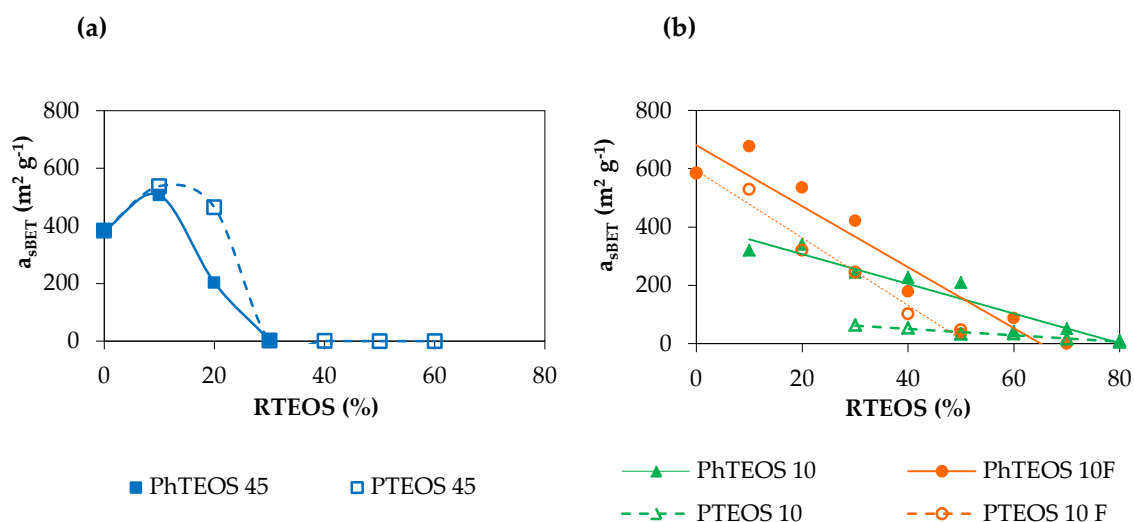


Figura 4.35. Variación del área superficial específica (método BET aplicado a los datos de adsorción de N_2 a 77 K) de los xerogeles de las seis series con el porcentaje molar de RTEOS ($R = P, Ph$): (a) pH 4,5 y (b) pH 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio).

El método Dubinin-Radushkevich (DR) se basa en la teoría del llenado de microporos de Dubinin. En nuestro caso se ha aplicado a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K, para el intervalo lineal de presiones relativas comprendido entre $4,0 \cdot 10^{-5}$ y $2,0 \cdot 10^{-2}$ (Tabla A 4.2 del anexo). La Figura 4.36 muestra la variación de las áreas superficiales específicas con el porcentaje molar de RTEOS. El CO_2 adsorbido a 273 K es más sensible a la microporosidad estrecha que N_2 (77 K) dado que tienen prácticamente el mismo tamaño, pero en su proceso de adsorción desaparecen las restricciones cinéticas en poros estrechos ($< 0,7 \text{ nm}$). Por otro lado, es aceptado en la comunidad científica que el CO_2 cubre la porosidad y el N_2 la llena. En los xerogeles las áreas superficiales DR fueron menores que las áreas superficiales BET, signo claro de la presencia de ultramicroporos en los mismos. Si comparamos las a_s de los xerogeles obtenidos a pH ácido con los sintetizados a pH alcalino, se puede apreciar que los xerogeles de la serie PTEOS/TEOS a pH 10 alcanzaron los mayores valores, esto junto a las isothermas indica que existen poros de unos 0,7 nm. A iguales porcentajes y condiciones, las áreas específicas superficiales DR (CO_2) para las series sintetizadas a pH 4,5 (Figura 4.36 (a)) y pH 10 con adición de fluoruro de amonio (Figura 4.36 (b)), son mayores en la serie PhTEOS/TEOS que en la serie PTEOS/TEOS.

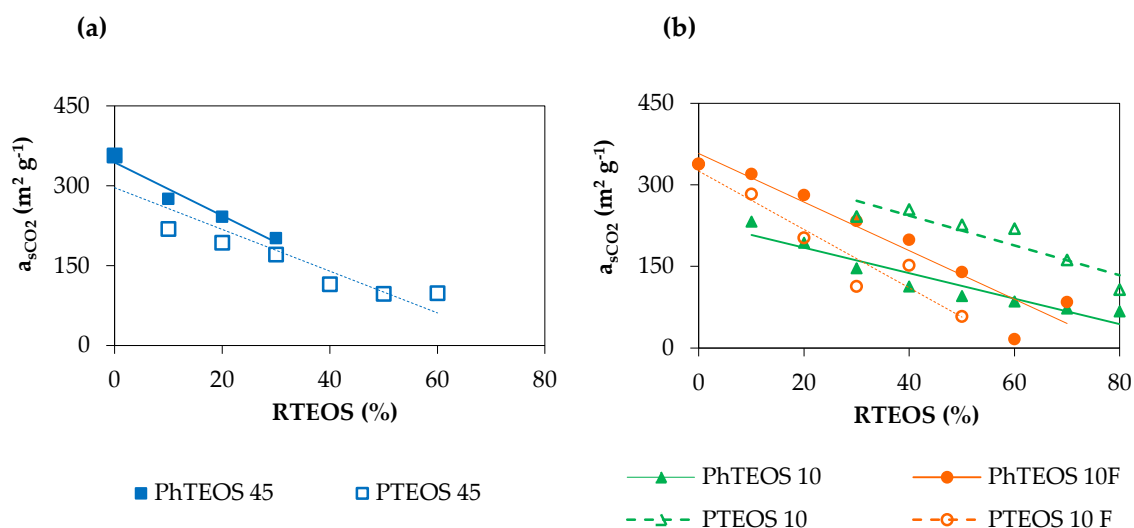


Figura 4.36. Variación del área superficial específica (método DR aplicado a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K) de los xerogeles de las seis series con el porcentaje molar de RTEOS ($R = P, Ph$): (a) pH 4,5 y (b) pH 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio).

4.3.3.2. Volumen y tamaños medio de poro

El volumen total de poros (V_t) incluye el volumen de toda la porosidad de un material (micro, meso, macro y espaciado entre partículas). Se ha calculado a partir de la cantidad adsorbida de N_2 a una $p/p^0 \approx 1$. Para ello, la cantidad adsorbida, en cm^3 CNPT g^{-1} se pasa a volumen adsorbato, considerando que a 77 K el N_2 se encuentra como líquido ($0,808 g cm^{-3}$), es fácil comprobar que el factor de conversión es 0,001547 [53]. Los datos se encuentran en la Tabla A.4.2 del anexo.

La Figura 4.37 muestra la variación de los volúmenes totales (V_t) de N_2 adsorbidos con el porcentaje molar de RTEOS para las seis series RTEOS/TEOS ($R = P, Ph$) a pH 4,5 y pH 10 (con y sin adición de NH_4F), los datos se encuentran en la Tabla A.4.2. En general, se observa que volumen total disminuyó para todas las series al aumentar el porcentaje de RTEOS, debido al cierre de la microporosidad y la reducción de la meso y de la macroporosidad con la entrada de RTEOS en la estructura del material (Apartado 4.3.2.1). También se aprecia que los materiales sintetizados a pH 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio) presentan valores más altos que los obtenidos a pH 4,5; si bien, llegan a ser nulos para los xerogeles sintetizados a pH 10 con 80% de PhTEOS y PTEOS. Todo esto ya se pone de manifiesto en las isothermas de adsorción (Apartado 4.3.2.1). Si se comparan las serie PTEOS/TEOS con la PhTEOS/TEOS (Figura 4.37 (b)), para un mismo porcentaje, y condiciones de síntesis, se ve que los volúmenes más altos los presentan -lógicamente- los xerogeles que adsorbieron más nitrógeno, es decir, las

series sintetizadas con mezclas PTEOS/TEOS con NH_4F sin el catalizador, se invierte esta tendencia y los valores más altos se encuentran en la serie PhTEOS/TEOS.

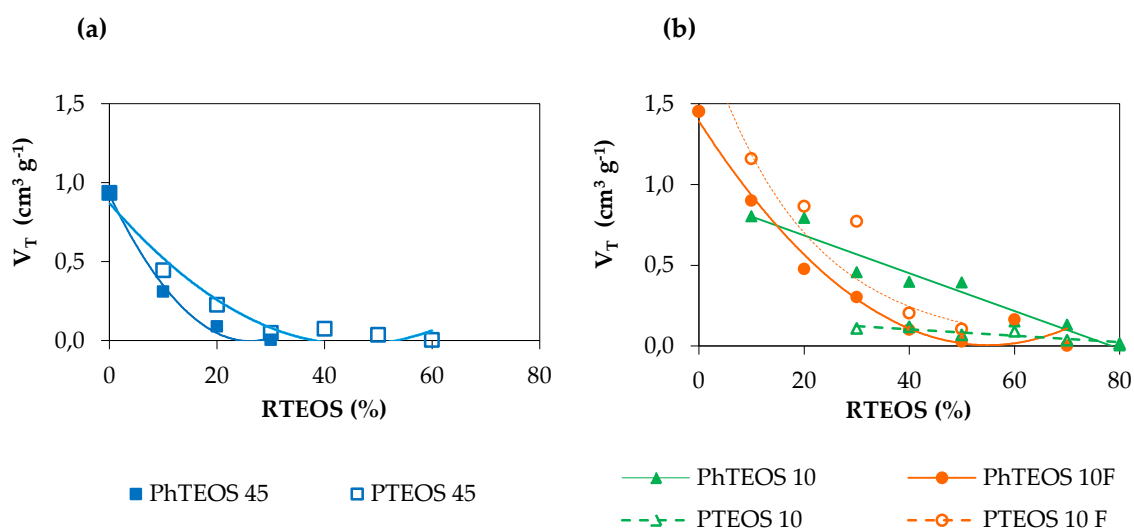


Figura 4.37. Variación del volumen total de N_2 ($p/p^0 \approx 1$) con el porcentaje de RTEOS para las seis series RTEOS/TEOS ($R = P, Ph$): (a) pH 4,5; y, (b) pH 10 (con y sin adición de NH_4F).

La Figura 4.38, a modo de resumen, presenta la distribución de volúmenes de poros expresados como líquido y en porcentaje relativo al V_t de N_2 adsorbido (los datos se encuentran en la Tabla A.4.2 del Anexo) para las seis series. Los volúmenes se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción de N_2 (77 K) y CO_2 (273 K) empleando el método DR para calcular los volúmenes de microporos ($V_{\text{micro}}(\text{N}_2)$ y $V_{\text{micro}}(\text{CO}_2)$), diferencia entre la cantidad adsorbida a presiones relativas entre 0,9 y 0,3 para el V_{meso} , y entre ≈ 1 y 0,9 para V_{macro} . Se trata de materiales con porosidad distribuida en los tres intervalos. Para bajos porcentajes de RTEOS, los $V_{\text{micro}}(\text{N}_2)$ son mayores que los $V_{\text{micro}}(\text{CO}_2)$, si bien la tendencia se invierte en el momento en que la entrada del RTEOS, se reducen los entrecruzamientos y el tamaño de los microporos, hecho que genera problemas en la difusión del N_2 a 77 K.

A pH ácido los xerogeles (Figura 4.38 (a) y (b), de ambas series, son fundamentalmente microporosos, la meso es escasa a pesar de presentar isothermas tipo IV, si bien con codos bien definidos (Figura 4.28 y 4.29), hasta un 20% de RTEOS, y a partir de este porcentaje los xerogeles reducen notablemente la adsorción de N_2 , pero adsorben CO_2 . De esta forma se pone de manifiesto la presencia de microporosidad estrecha, menor de 0,7 nm. También aumenta la macroporosidad. Esta tendencia es más marcada en la serie PTEOS/TEOS que en la PhTEOS/TEOS. Por tanto, indica que existen en estos materiales microporos $\leq 0,7$ nm y que el N_2 llena los mesoporos y la superficie externa, el CO_2 cubre las paredes de los microporos $< 0,7$ nm [54, 55].

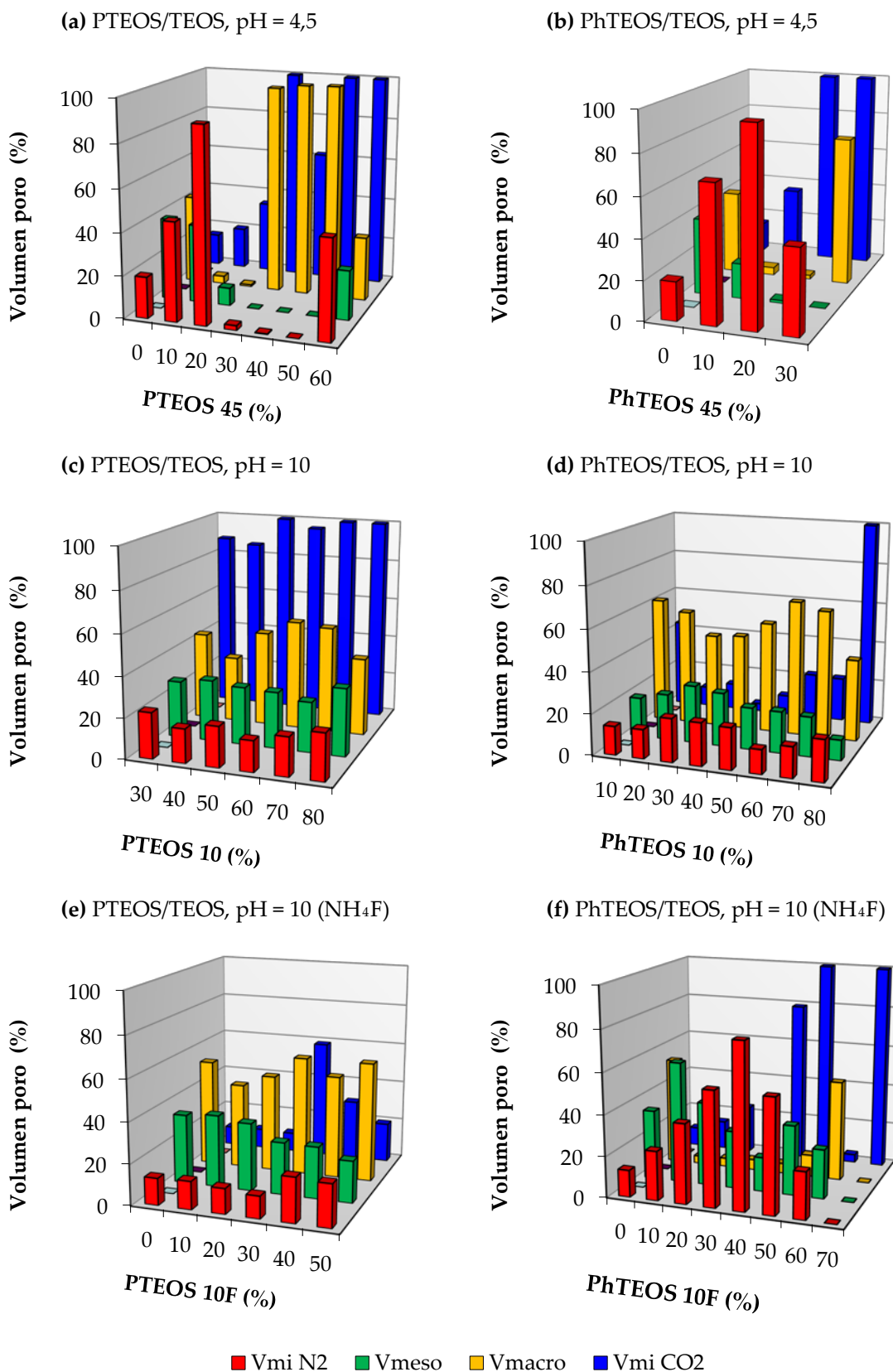


Figura 4.38. Distribución de volúmenes de poros de las series RTEOS/TEOS (R= P, Ph): (a) PTEOS/TEOS, pH 4,5; (b) PhTEOS/TEOS, pH 4,5; (c) PTEOS/TEOS, pH 10; (d) PhTEOS/TEOS, pH 10; (e) PTEOS/TEOS, pH 10 con adición de NH₄F, y (f) PhTEOS/TEOS, pH 10 con adición de NH₄F.

Los xerogeles sintetizados a pH 10, presentan isoterma tipo IV (Figura 4.30 y 4.31), con codos algo más marcados la serie PhTEOS/TEOS. Ello se pone de manifiesto en la distribución de volúmenes de poros, donde el porcentaje de microporosidad es mayor (Figura 4.38 (c) y (d)).

Los sintetizados a pH 10 con adición de fluoruro de amonio y mezclas de PTEOS/TEOS son meso-macroporosos, con la presencia de cierta microporosidad (Figura 4.38 (e) y (f)). A partir de un porcentaje del 20% PTEOS aumenta la macroporosidad, permaneciendo casi constante la micro y reduciéndose la meso. Con porcentajes mayores del 30% de PTEOS aumenta el $V_{\text{micro}}(\text{CO}_2)$ indicando el aumento de la microporosidad menor de 0,7 nm. Los xerogeles sintetizados con estas condiciones, pero con PhTEOS como precursor son micro-mesoporosos. Hasta un porcentaje de 40% de PhTEOS disminuye volumen relativo de mesoporos y aumenta volumen relativo de microporos. A partir del 40% PhTEOS pasa a lo contrario.

El tamaño medio de los poros de un material es otro parámetro que ayuda en la caracterización textural de los materiales. La Tabla 4.6 muestra los tamaños medios de poro calculados mediante el método BJH con los datos de adsorción de N_2 adsorbido (77 K). Si bien, con las limitaciones que presenta la adsorción de este gas y las restricciones cinéticas generadas. Esto hace que algunos datos no sean absolutamente fidedignos, dado que en estos casos el nitrógeno no permite contabilizar la microporosidad estrecha. Los xerogeles preparados a pH ácido en la serie PTEOS/TEOS presentan tamaños medios de 2 nm, signo de la presencia de microporos grandes y mesoporos pequeños. La serie PhTEOS/TEOS ($\phi \sim 10$ nm), sin embargo, está constituida por materiales con micro y mesoporos. A pH 10 los xerogeles son fundamentalmente mesoporosos ($10 < \phi < 20$ nm). Los xerogeles sintetizados a pH 10 con adición de fluoruro de amonio presentan diferencias en cuanto a tamaño medio según el precursor con el que se hayan sintetizado, aunque las dos son, fundamentalmente, mesoporosas. La serie PTEOS/TEOS ($14 < \phi < 22$ nm), presenta una mesoporosidad media de mayor tamaño que las serie PhTEOS/TEOS ($\phi \leq 13$ nm).

Tabla 4.6. Tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 o pH 10, con y sin adición de fluoruro de amonio. Los tamaños medios se obtuvieron por el método BJH aplicado a los datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.

| RTEOS | PTEOS 45 | PhTEOS 45 | PTEOS 10 | PhTEOS 10 | PTEOS 10F | PhTEOS 10F |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Ø _{BJH} | Ø _{BJH} | Ø _{BJH} | Ø _{BJH} | Ø _{BJH} | Ø _{BJH} |
| % | / nm | / nm | / nm | / nm | / nm | / nm |
| 0 | ≤ 2 | 11,1 | - | - | 22,2 | 14,05 |
| 10 | ≤ 2 | 4,6 | - | 10,7 | 11,9 | 7,5 |
| 20 | ≤ 2 | 8,29 | - | 18,3 | 14,7 | 5,57 |
| 30 | ≤ 2 | 38,1 | 12,6 | 15,6 | 19,1 | 5,02 |
| 40 | ≤ 2 | - | 13,8 | 15,4 | 14,2 | 5,32 |
| 50 | ≤ 2 | - | 12,9 | 17,5 | 15,8 | 6,13 |
| 60 | - | - | 14,2 | 20,7 | - | 13,38 |
| 70 | - | - | 14,2 | 16,4 | - | ≤ 2 |
| 80 | - | - | 10,8 | 19,4 | - | - |

4.3.3.3. Energía característica

Las curvas características, descritas por la Ecuación 4.3, aportan información suplementaria sobre las diferencias del proceso de adsorción de N₂ y CO₂ [54-56].

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\left(\frac{A}{E\beta}\right)} \quad (4.3)$$

donde V es el volumen adsorbido a una presión relativa dada, V_0 es el volumen de microporos, A es la afinidad o potencial de adsorción, E es la energía libre característica para un sistema, y β es el factor de similitud (0,33 y 0,46 para N₂ y CO₂, respectivamente). La curva característica de un material es única; idealmente, independiente del adsorbato y la temperatura empleada, lo que permite comparar los resultados del N₂ y el CO₂.

La Tabla 4.7 presenta la energía característica calculada mediante la Ecuación 4.3 para de las isotermas de N₂ y CO₂ de los xerogeles de las series RTEOS/TEOS a pH 4,5 y 10, con y sin adición de fluoruro de amonio. La E_c disminuye al aumentar el contenido de RTEOS en los xerogeles para ambos adsorbatos. Los valores obtenidos empleando CO₂ fueron mayores que los obtenidos del N₂, debido a que el CO₂ entra en poros menores donde la interacción adsorbente-adsorbato es mayor. Considerando únicamente interacciones físicas adsorbente-adsorbato, una mayor energía característica debería ser consecuencia de la presencia de poros más estrechos y de la mayor interacción del adsorbato en ellos. La disminución del tamaño de

poro (Tabla 4.7) está directamente relacionado con la incorporación de grupos propilo o fenilo en la estructura, no obstante esa incorporación reduce la polaridad superficial y esa reducción conduce a interacciones químicas menores entre adsorbente y adsorbato y, por tanto, a una reducción de la energía característica. El aumento del porcentaje molar de RTEOS dio lugar a xerogeles menos polares, o dicho de otra manera, más hidrófobos, como queda patente en los resultados de los análisis térmicos (Apartado 4.2.3)

Tabla 4.7. Energías características, calculadas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K, de los xerogeles sintetizados con mezclas de PTEOS/TEOS y PhTEOS/TEOS a pH 4,5 y a pH 10 con y sin adición de fluoruro de amonio en función del porcentaje molar de RTEOS.

| RTEOS % | PTEOS 45 | | PhTEOS 45 | | PTEOS 10 | | PhTEOS 10 | | PTEOS 10F | | PhTEOS 10F | |
|------------|---|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|--|
| | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (N ₂) /kJ mol ⁻¹ | Ec (CO ₂) /kJ mol ⁻¹ |
| 0 | 16,6 | 26,4 | 16,6 | 26,4 | - | - | - | - | 17,39 | 26,5 | 17,39 | 26,5 |
| 10 | 16,2 | 25,0 | 13,9 | 24,4 | - | - | 16,7 | 26,5 | 17,8 | 27,1 | 17,1 | 25,8 |
| 20 | 11,0 | 23,3 | 13,7 | 25,0 | - | - | 16,3 | 26,3 | 17,2 | 27,9 | 17,2 | 25,4 |
| 30 | 6,4 | 21,3 | 11,1 | 23,6 | 13,1 | 28,6 | 16,0 | 25,6 | 16,2 | 27,0 | 15,4 | 24,6 |
| 40 | 8,9 | 19,3 | - | - | 12,2 | 28,6 | 15,8 | 25,3 | 9,1 | 27,4 | 11,3 | 23,4 |
| 50 | 9,2 | 20,0 | - | - | 11,2 | 28,5 | 14,3 | 24,3 | 5,6 | 10,7 | 9,9 | 22,0 |
| 60 | - | - | - | - | 9,5 | 28,4 | 10,3 | 23,8 | - | - | 10,7 | 23,5 |
| 70 | - | - | - | - | 8,9 | 28,1 | 10,0 | 22,8 | - | - | - | - |
| 80 | - | - | - | - | 7,0 | 27,1 | 8,5 | 20,8 | - | - | - | - |

4.4. CONCLUSIONES

El estudio de la influencia del precursor silíceo híbrido, del porcentaje molar del precursor y del pH de síntesis en las propiedades de los xerogeles híbridos permite obtener las siguientes conclusiones:

1. El tiempo de gelificación dependió del pH de síntesis, del precursor silíceo y de la presencia de fluoruro amónico como catalizador de la gelificación. El menor tiempo de gelificación correspondió a los xerogeles preparados a pH 10 con NH_4F como catalizador.
2. La presencia de los grupos fenilo o propilo en los xerogeles se pone de manifiesto por las señales del espectro FTIR que aparecen entre 3100 y 2800 cm^{-1} . La incorporación de estos grupos orgánicos en la estructura de los xerogeles afecta a la intensidad y número de onda de las bandas correspondientes a los modos de vibración del esqueleto siloxánico.
3. La presencia de los grupos propilo o fenilo se traduce en un aumento de la distancia del enlace siloxano y en la aparición de dominios ordenados, cuya formación se favorece por el bloqueo de posiciones enlazantes en las especies hidrolizadas de los precursores híbridos y por el impedimento estérico que favorecen las reacciones de condensación intramoleculares con respecto de las intermoleculares.
4. La morfología de los xerogeles cambió con el porcentaje de precursor híbrido que pasó de una estructura globular a otra laminar, al aumentar el contenido de grupos propilo o fenilo. El efecto fue más pronunciado en la serie con PhTEOS/TEOS que en la de PTEOS/TEOS.
5. La gelificación a pH 4,5 favorece la formación de xerogeles microporosos, mientras que la gelificación a pH 10 favorece la formación de xerogeles mesoporosos. La incorporación de los radicales propilo y fenilo en la estructura de los xerogeles induce el cierre de la porosidad.

4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.A. Loy, Sol-Gel processing of hybrid organic-inorganic materials based on polysiloxanes, in: G. Kickelbick (Ed.), *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007, p. 498.
- [2] D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K. Rahimian, Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3624-3632.
- [3] C.A. Fyfe, P.P. Aroca, Quantitative Kinetic Analysis by High-Resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy of the Initial Stages in the Sol-Gel Formation of Silica Gel from Tetraethoxysilane, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1800-1806.
- [4] X. Rios, P. Moriones, J.C. Echeverría, A. Luquin, M. Laguna, J.J. Garrido, Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors, *Adsorption* 17 (2011) 583-593.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [6] B. Himmel, T. Gerber, H. Burger, Waxes-Investigations and Saxes-Investigations of Structure Formation in Alcoholic SiO_2 Solutions, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990) 1-13.
- [7] S.L.B. Lana, A.B. Seddon, X-ray diffraction studies of sol-gel derived ORMOSILs based on combinations of tetramethoxysilane and trimethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 13 (1998) 461-466.
- [8] C.A. Fyfe, P.P. Aroca, A kinetic analysis of the initial stages of the sol-gel reactions of methyltriethoxysilane (MTES) and a mixed MTES/tetraethoxysilane system by high-resolution Si-^{29} NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9504-9509.
- [9] R. Ciriminna, L.M. Ilharco, A. Fidalgo, S. Campestri, M. Pagliaro, The structural origins of superior performance in sol-gel catalysts, *Soft Matter* 1 (2005) 231-237.
- [10] K. Kanamori, K. Nakanishi, Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: from aerogels to hierarchically porous monoliths, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 754-770.
- [11] A. Vainrub, F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, M. Sarkar, Sol-gel polymerization in alkoxysilanes: Si-^{29} NMR study and simulation of chemical kinetics, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 37 (1996) 197-200.
- [12] A. Celzard, J.F. Maréché, Applications of the sol-gel process using well-tested recipes, *J. Chem. Educ.* 79 (2002) 854-859.
- [13] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range, *J. Colloid Interf. Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [14] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 2001 ed., Taylor & Francis, London, 2001.
- [15] J. Madejova, P. Komadel, Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 410-432.
- [16] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 309-319.
- [17] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, Order-disorder transitions and evolution of silica structure in self-assembled mesostructured silica films studied through FTIR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4711-4717.
- [18] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, Microstructural evolution and order-disorder transitions in mesoporous silica films studied by FTIR spectroscopy, *Organic/Inorganic Hybrid Materials-2002*, 2002, pp. 271-281.
- [19] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 144-154.

- [20] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, R. Sempere, J.M. Nedelec, Y. Moreau, Spectroscopic characterization of sol-gel organo-siloxane materials synthesized from aliphatic and aromatic alcoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2122-2128.
- [21] N.B. Colthup, C.M. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990.
- [22] Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, ²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels, *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 465-471.
- [23] L.J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Springer, New York, 1975.
- [24] Y.-S. Li, Y. Wang, S. Ceesay, Vibrational spectra of phenyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane and their sol-gels, *Spectrochim. Acta, Part A* 71 (2009) 1819-1824.
- [25] D.L. Ou, A.B. Seddon, Near- and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: Vinyl and phenyl silicates, *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 187-203.
- [26] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R'' Si(OR')₃ precursors, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140-145.
- [27] Y. Qin, H. Ren, F. Zhu, L. Zhang, C. Shang, Z. Wei, M. Luo, Preparation of POSS-based organic-inorganic hybrid mesoporous materials networks through Schiff base chemistry, *Europ. Polym. J.* 47 (2011) 853-860.
- [28] D.P. Fasce, R.J.J. Williams, F. Mechin, J.P. Pascault, M.F. Llauro, R. Petiaud, Synthesis and characterization of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky functionalized substituents, *Macromolecules* 32 (1999) 4757-4763.
- [29] N.B. Colthup, C.M. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to infrared and raman spectroscopy, 2nd ed., Academic Press, New York, 1975.
- [30] E.S. Park, H.W. Ro, C.V. Nguyen, R.L. Jaffe, D.Y. Yoon, Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1548-1554.
- [31] M. Handke, A. Kowalewska, Siloxane and silsesquioxane molecules-Precursors for silicate materials, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79 (2011) 749-757.
- [32] A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccaleri, G. Camino, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation, *Thermochim. Acta* 440 (2006) 36-42.
- [33] S.-S. Choi, A. Lee, H. Lee, K.-Y. Baek, D. Choi, S. Hwang, Synthesis and characterization of ladder-like structured polysilsesquioxane with carbazole group, *Macromol. Res.* 19 (2011) 261-265.
- [34] A.M. Siouffi, Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures, *J. Chromatogr. A.* 1000 (2003) 801-818.
- [35] K. Kamiya, T. Dohkai, M. Wada, T. Hashimoto, J. Matsuoka, H. Nasu, X-ray diffraction of silica gels made by sol-gel method under different conditions, *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1998) 202-211.
- [36] H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu, IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 68-78.
- [37] B. Orel, R. Jese, A. Vilcnik, U.L. Stangar, Hydrolysis and solvolysis of methyltriethoxysilane catalyzed with HCl or trifluoroacetic acid: IR spectroscopic and surface energy studies, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 34 (2005) 251-265.
- [38] Z.X. Zhang, J.K. Hao, P. Xie, X.J. Zhang, C.C. Han, R.B. Zhang, A well-defined ladder polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) synthesized via a new three-step approach: Monomer self-organization-lyophilization-surface-confined polycondensation, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1322-1330.

- [39] J. Alauzun, A. Mehdi, R. Mouawia, C. Reyé, R. Corriu, Synthesis of new lamellar materials by self-assembly and coordination chemistry in the solids, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 46 (2008) 383-392.
- [40] X. Zhang, P. Xie, Z. Shen, J. Jiang, C. Zhu, H. Li, T. Zhang, C.C. Han, L. Wan, S. Yan, R. Zhang, Confined Synthesis of a cis-Isotactic Ladder Polysilsesquioxane by Using a π -Stacking and H-Bonding Superstructure, *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006) 3112-3116.
- [41] L.A.S.A. Prado, M.L. Sforca, A.G. de Oliveira, I.V.P. Yoshida, Poly(dimethylsiloxane) networks modified with poly(phenylsilsesquioxane)s: Synthesis, structural characterisation and evaluation of the thermal stability and gas permeability, *Europ. Polym. J.* 44 (2008) 3080-3086.
- [42] A. Vanblaaderen, A.P.M. Kentgens, Particle Morphology and Chemical Microstructure of Colloidal Silica Spheres Made from Alkoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 161-178.
- [43] F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Sol-Gel Condensation of Rapidly Hydrolyzed Silicon Alkoxides - a Joint Si-29 NMR and Small-Angle X-Ray-Scattering Study, *Physical Review A* 41 (1990) 6901-6909.
- [44] F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Si-29 NMR-Study of Silicon Alkoxides - from the Condensation Kinetics in Solution to the Determination of the Fractal Dimension in Aerogels, *Better Ceramics through Chemistry Iv* 180 (1990) 211-216 1105.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
- [46] H.L. Liu, L. Zhang, N.A. Seaton, Analysis of Sorption Hysteresis in Mesoporous Solids Using a Pore Network Model, *J. Colloid Interf. Sci.* 156 (1993) 285-293.
- [47] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [48] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, First edition ed., Academic Press, San Diego, 1999.
- [49] J. Estella, Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol-gel, Departamento Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2009, p. 231.
- [50] M. Kruk, M. Jaroniec, R.K. Gilpin, Y.W. Zhou, Nitrogen adsorption studies of coated and chemically modified chromatographic silica gels, *Langmuir* 13 (1997) 545-550.
- [51] Q.S. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147-1160.
- [52] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [53] M. Kruk, M. Jaroniec, Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169-3183.
- [54] J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa, Use of N₂ Vs CO₂ in the Characterization of Activated Carbons, *Langmuir* 3 (1987) 76-81.
- [55] D. Cazorla-Amoros, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption, *Langmuir* 12 (1996) 2820-2824.
- [56] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon* 42 (2004) 1233-1242.

Capítulo 5

SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES

5. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE MEZCLAS GASEOSAS

5.1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los adsorbentes industriales son capaces de retener gases y vapores orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, algunos adsorbentes son apropiados sólo para aplicaciones específicas debido a la adsorción preferencial [1]. Los materiales silíceos porosos son adsorbentes que tienen numerosas aplicaciones, a pesar de la adsorción preferente del agua en mezclas de vapor de agua y compuestos orgánicos volátiles. La adsorción preferencial de agua es una limitación en la aplicación de la sílice para eliminar compuestos orgánicos. En este estudio, xerogeles silíceos híbridos se han aplicado para la separación de compuestos orgánicos. Estos materiales híbridos difieren de los vidrios silíceos en que son porosos y poseen una textura porosa adecuada.

Los xerogeles silíceos híbridos preparados por el proceso sol-gel son materiales versátiles que pueden emplearse para la separación de mezclas gaseosas en condiciones atmosféricas. Los precursores orgánicos e inorgánicos pueden combinarse a escala nanométrica, en múltiples proporciones, para obtener materiales híbridos con porosidad y química superficial controladas [2, 3]. Los xerogeles de sílice se sintetizan por hidrólisis y policondensación de $\text{Si}(\text{OR}')_4$. Si se reemplazan los precursores $\text{Si}(\text{OR}')_4$ por precursores híbridos, $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, una posición de condensación está bloqueada. Como consecuencia, si no se consideran los grupos Si-OH y grupos residuales $\text{Si-OR}'$, el grado medio de entrecruzamiento disminuye de cuatro a tres [4]. En los precursores organotrioxisilanos, $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, R puede ser un grupo funcional orgánico unido por enlace covalente al silicio, que no se hidroliza, y sea estable en la red silícea de enlaces siloxanos. El enlace directo del silicio con grupos alquilo o arilo ofrece ventajas [5, 6]. Primero, la red silícea puede modificarse directamente [7]. Segundo,

los materiales híbridos son estables a pH elevado. Tercero, la adición de grupos arilos o alquilo aumenta la hidrofobicidad del xerogel y reduce la actividad de los grupos silanoles debido al efecto inductivo positivo (+I) del radical orgánico. La hidrofobicidad es una propiedad muy útil para la separación de moléculas orgánicas en condiciones atmosféricas porque el vapor de agua que está siempre presente en la atmósfera puede reducir el volumen de adsorción efectivo del adsorbente. Dado que la adsorción ocurre en la interfase sólido-gas, el área superficial específica es un factor relevante en el proceso de separación. En general, la capacidad de adsorción de un adsorbente aumenta con el área superficial específica. No obstante, la textura porosa del adsorbente debe ser apropiada para que la separación por adsorción pueda tener lugar. A bajas presiones, los poros de menor diámetro son los más eficientes para la adsorción. A presiones medias o altas, los meso y macroporos contribuyen más a la adsorción que los microporos. El factor de retención depende también de la química y densidad de los grupos funcionales superficiales. En la práctica, la separación de mezclas gaseosas con un adsorbente depende más en la afinidad relativa entre el adsorbente y los vapores, o la exclusión de componentes de la mezcla debido al efecto de tamiz molecular, que de la capacidad de adsorción del material. La textura mesoporosa puede conducir también a diferencias notables en la eficacia de la separación porque afecta a la cinética de adsorción de los vapores. Dado que las variables texturales y superficiales que controlan la separación de vapores son dependientes entre ellas, es difícil predecir la selectividad de los xerogeles híbridos en la separación de mezclas gaseosas. Sobre todo teniendo en cuenta la poca evidencia experimental deducida de los estudios dedicados a la separación de mezclas de componentes orgánicos por xerogeles híbridos es escasa [8]. Por último, los datos experimentales serán fundamentales para identificar potenciales aplicaciones de los materiales híbridos.

El objetivo específico de este apartado es investigar la capacidad y selectividad para la separación de compuestos orgánicos volátiles, de xerogeles silíceos híbridos sintetizados a pH 10, a partir de diferentes mezclas de feniltrietoxisilano (PhTEOS) y tetraetoxisilano (TEOS) como precursores silíceos. Se investigó la adsorción selectiva de compuestos aromáticos con grupos alquilo. Estos compuestos son un reto dado que poseen puntos de ebullición y dimensiones moleculares similares. Además, estos compuestos tienen un mercado enorme por los derivados que se obtiene a partir de ellos, como polietilentereftalato y poliestireno [9]. No obstante, también se midieron los tiempos de retención de otras moléculas que diferían en tamaño y polaridad, para interpretar el efecto de la estructura y química superficial de los xerogeles en la adsorción selectiva de los compuestos orgánicos.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.2.1. Síntesis de los xerogeles híbridos

TEOS y PhTEOS (pureza, 98%) fueron suministrados por Fluka Company (Suiza). Etanol absoluto y amoníaco de calidad para análisis fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Alemania). El agua empleada en la síntesis fue calidad MilliQ. Los xerogeles se sintetizaron a pH 10, 333 K y con las siguientes proporciones molares: precursor, 1; etanol, 6; y agua, 6. El porcentaje molar de PhTEOS fue 20, 40 o 70%. Los volúmenes requeridos de precursores y etanol se mezclaron con un agitador magnético en un recipiente de vidrio de 30 mL de capacidad. El volumen correspondiente de agua se añadió gota a gota y se ajustó el pH a 10 mediante adición de NH_3 (ac) 2 M con una bureta automática (Titrimo 702 SM, Metrohm, Herisau, Suiza). Los recipientes se taparon, se colocaron en un agitador orbital hasta la gelificación de las muestras. Los alcogeles se cubrieron con 5 mL de etanol para el curado durante siete días. Los alcogeles se secaron a 295 ± 2 K en condiciones atmosféricas.

5.2.2. Caracterización de los xerogeles

La densidad de helio se midió con un picnómetro Accupyc 1330, Micromeritics (Norcross, USA). Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet Avatar 360 FTIR (Madison, USA). Se registraron 32 barridos para cada muestra en el intervalo $4000\text{--}400$ cm^{-1} con una resolución 4 cm^{-1} . La técnica de prensado de las muestras con KBr se realizó con dos concentraciones: 2 mg de xerogel dispersados en 198 mg de KBr y 0,6 mg de muestra dispersados en 199,4 mg de KBr. La primera concentración permite obtener espectros detallados en la región $4000\text{--}2200$ cm^{-1} , donde aparecen las bandas que se atribuyen a los enlaces hidroxilo de los grupos silanoles y los enlaces C-H. La segunda concentración evita la saturación de la señal en la región $2200\text{--}400$ cm^{-1} región facilita el análisis de las bandas que se atribuyen a la estructura siloxánica de los xerogeles. Las pastillas se calentaron en una estufa de desecación a 423 K durante toda la noche, para eliminar el agua fisisorbida en los xerogeles y en el bromuro potásico [10].

Análisis termogravimétricos y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) de los xerogeles se realizaron simultáneamente con un equipo SETARAM, Modelo Setsys Evolution

1600 thermogravimetric analyser (Caluire, Francia) en una atmósfera de aire sintético. Antes de los análisis calorimétricos, las muestras se secaron a $423 \pm \text{K}$ durante 15 horas. Para el análisis TGA-DSC, las muestras se colocaron en un crisol de platino y se calentaron con un gradiente de 10 K min^{-1} . Se realizó un ensayo en blanco y los resultados se restaron de los obtenidos en cada uno de los resultados obtenidos con las muestras.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y de CO_2 273 K se obtuvieron con un equipo volumétrico de adsorción modelo ASAP 2010 de Micromeritics (Norcross, USA). Alrededor de 100 mg of muestra se pesaron con precisión de $\pm 0,3 \text{ mg}$ en un tubo de vidrio Pyrex. Antes de los análisis, las muestras se desgasificaron en el puerto de desgasificación a 423 K, con un vacío residual de $7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$. Para calcular el área superficial específica se aplicó el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) a los resultados de adsorción de N_2 (sección de la molécula $0,162 \text{ nm}^2$) y se tuvieron en cuenta los criterios de Rouquerol et al. [11]. También se determinó el área superficial específica con el método de Dubinin-Radushkevich (DR) aplicado a los datos de adsorción de CO_2 (sección de la molécula 0.170 nm^2). El volumen total de poros se obtuvo a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbida a la presión relativa de saturación $p/p^\circ \approx 1$. El volumen de microporos se dedujo por el procedimiento DR aplicado a los datos de adsorción de N_2 ($V_{\text{DR}(\text{N}_2)}$) y CO_2 ($V_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$). El volumen de mesoporos se obtuvo por diferencia entre la cantidad adsorbida a las presiones relativas 0,95 y 0,30. El volumen de macroporos se obtuvo por diferencia entre la cantidad total de nitrógeno adsorbida a la presión relativa de saturación y la cantidad adsorbida a $p/p^\circ = 0,95$ poros. Para calcular el volumen de poros se emplearon los siguientes valores de densidad de los adsorbatos: $\text{N}_2 = 0,808 \text{ g/cm}^3$ y $\text{CO}_2 = 1,023 \text{ g/cm}^3$ [12, 13].

5.2.3. Separaciones cromatográficas de mezclas de gases

La adsorción y separación de varios compuestos orgánicos volátiles se realizó por cromatografía de gases (Hewlett Packard, mod. 5890A, Ramsey, USA), en un intervalo de temperatura entre 373 y 423 K. Los compuestos orgánicos analizados fueron los siguientes: benceno (99%, Merck), tolueno ($\geq 99,5\%$, Aldrich), *m*-xileno ($>99\%$, Aldrich), ciclohexano (99.9%, Merck), n-hexano (99%, Merck), diclorometano (99%, Merck), tetracloruro de carbono (99.8%, Riedel deHaën) y etanol (99.5%, Panreac). También se analizó la retención de agua. Los factores de separación se determinaron a partir de los tiempos de retención en columnas de acero (Mettler AE240, East Lyme, USA), de dimensiones 100 mm x 3,2 mm. Las columnas se

rellenaron con cantidades de xerogel entre 80 y 120 mg. El gas portador fue helio y el caudal de del gas, 20 mL min⁻¹. Se empleó un detector de conductividad térmica a 403 K. antes de los análisis, las columnas se purgaron a 423 K, durante 3 horas, con un caudal de helio de 30 mL min⁻¹. Con una jeringuilla (Hamilton, 7001N, Frimley, UK), se inyectaron de forma manual 0,1 µL de la mezcla de hidrocarburos en un puerto de inyección estándar termostatzado a 403 K. Los análisis se realizaron por duplicado para obtener el valor medio del tiempo de retención y el factor de selectividad. La variación de los valores de selectividad de las réplicas fue inferior a 0,1.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Densidad de helio

La densidad de los xerogeles disminuyó con el aumento del porcentaje molar de PhTEOS. En concreto, la densidad de los xerogeles sintetizados con porcentajes de PhTEOS entre 20% y 70% PhTEOS variaron entre $1,805 \pm 0,006 \text{ g cm}^{-3}$ y $1,438 \pm 0,002 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, que son significativamente inferiores a la densidad de la cristobalita ($2,334 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la sílice vítrea ($2,196 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). La disminución de la densidad de helio en estos xerogeles puede atribuirse a la incorporación de los grupos fenilos en el xerogel.

5.3.2. Espectroscopia infrarroja

La Figura 5.1 muestra los espectros infrarrojos de las muestras sintetizadas con porcentajes molares de PhTEOS 20, 40 y 70% en dos intervalos de número de onda: 4000–2750 cm⁻¹ y 1600–400 cm⁻¹. El intervalo 2750–1600 cm⁻¹ no se incluye por carecer de bandas relevantes. La incorporación del grupo fenilo en la estructura de los xerogeles se confirma por la aparición de las bandas de la vibración de estiramiento de los enlaces C-H del fenilo entre 3140-3010 cm⁻¹. En concreto, el espectro muestra un doblete de intensidad marcada a 3078 y 3056 cm⁻¹, triplete de intensidad media a 3032, 3018 y 3010 cm⁻¹, y un doblete baja intensidad a 3140 y 3090 cm⁻¹. Las bandas que aparecen en torno a 999, 739, 698 and 474 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de vibración de los grupos fenilo unidos al silicio [14-20].

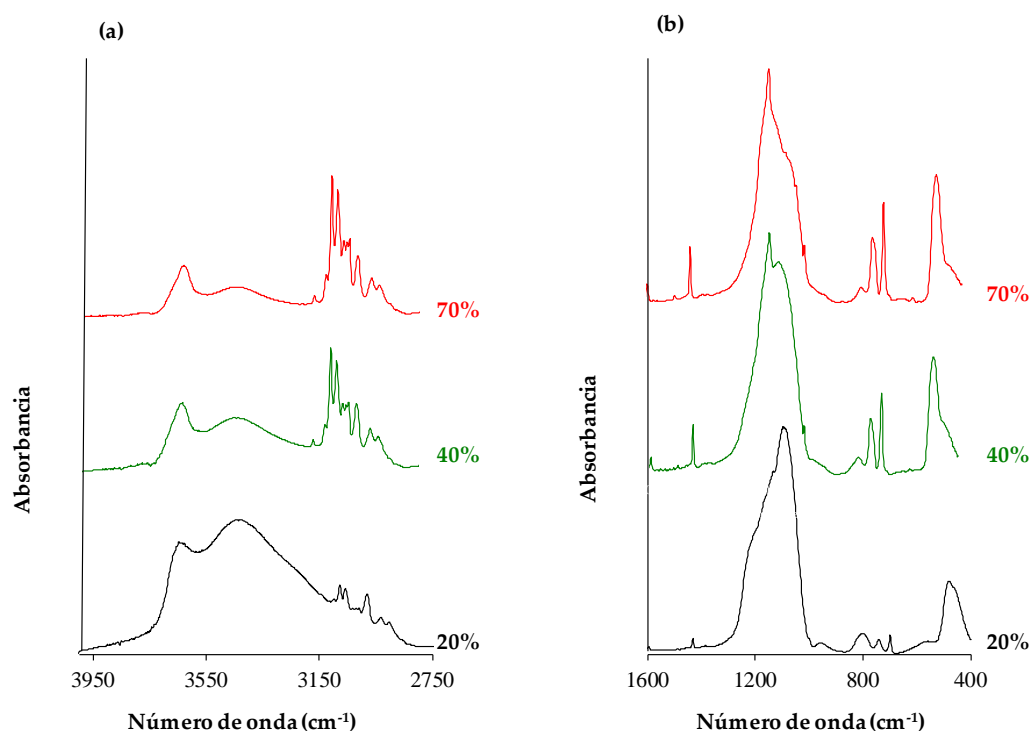


Figura 5.1. Espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados con proporciones molares de PhTEOS 20, 40 y 70% en dos intervalos de número de onda: (a) 4000–2750 cm^{-1} y (b) 1600–400 cm^{-1} .

La incorporación del fenilo produjo cambios estructurales en la red silícea [21, 22]. La banda en torno a $\approx 1090 \text{ cm}^{-1}$, que se asigna a la vibración asimétrica del enlace siloxano, disminuyó en intensidad. Así mismo, apareció una banda estrecha alrededor de 1132 cm^{-1} cuya intensidad aumentó con la concentración del precursor híbrido. La aparición de esta banda indica la presencia de estructuras poliédricas que tienen entre ocho y 14 enlaces siloxano [23–28].

La intensidad de la banda ancha entre 3750 y 3250 cm^{-1} disminuyó cuando aumento la proporción molar de PhTEOS. Esta banda se origina por la contribución de grupos silanoles aislados, geminales, vecinos, o que están unidos por puentes de hidrógeno [29]. A menudo, esta banda está acompañada por un hombro a 950 cm^{-1} que se atribuye a los grupos Si-OH y Si-O superficiales. La banda que aparece en los espectros en torno a 3641 cm^{-1} confirma la presencia de grupos silanoles aislados [29]. En resumen, los grupos fenilo incorporados en los xerogeles híbridos remplazan parcialmente grupos silanoles y generan hidrofobicidad en el material.

5.3.3. Análisis termogravimétricos y calorimetría de barrido diferencial (TGA-DSC)

La Figura 5.2 muestra las curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados con proporciones molares de PhTEOS 20, 40 y 70%. Las curvas TGA muestran tres intervalos de temperaturas. El primer intervalo se observa para temperaturas inferiores a 573 K y corresponde a un proceso endotérmico de pérdida de masa, según las curvas de la calorimetría diferencial de barrido. La pérdida de masa varió entre 8,8% para el xerogel preparado con 20% de PhTEOS y 4,4% para el preparado con 70%. La pérdida de masa a temperaturas inferiores a 573 K se atribuye a la eliminación de agua y etanol fisisorbidos en los poros de los xerogeles [30]. Los grupos silanoles superficiales tienen mayor afinidad para el agua y los disolventes polares que los grupos fenilo, por tanto, la pendiente de las curvas y la magnitud de la pérdida de masa en este intervalo sugieren que la polaridad superficial disminuyó al aumentar el porcentaje molar de PhTEOS.

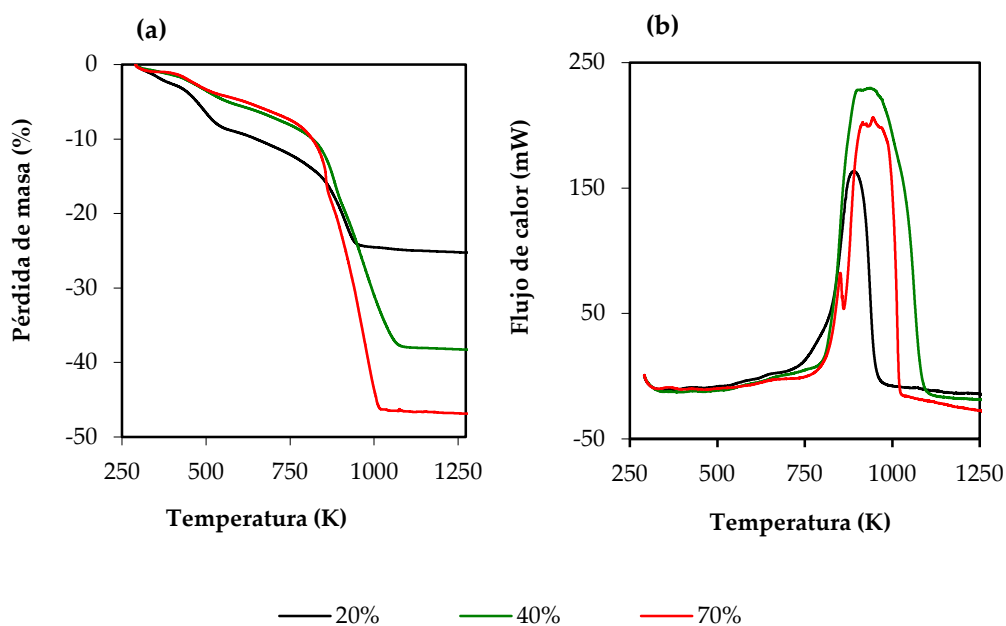


Figura 5.2. Curvas (a) TGA y (b) DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con porcentajes molares 20, 40, 70% de PhTEOS.

El segundo intervalo se extiende entre 573 y 773 K y presenta una pérdida de masa entre 3 y 4%, sin diferencias significativas entre los xerogeles. Las pérdidas de masa de este intervalo se asignan a la eliminación de los grupos etóxido residuales y de agua que se forma

por condensación de los grupos silanoles superficiales. El tercer intervalo aparece a temperaturas superiores a 773 K. La pérdida de masa aumentó desde 12,5% para un porcentaje molar de PhTEOS de 20% y 38,8% para 70% de PhTEOS. El proceso de pérdida de masa es exotérmico y corresponde a la oxidación del grupo fenilo para formar CO_2 y H_2O .

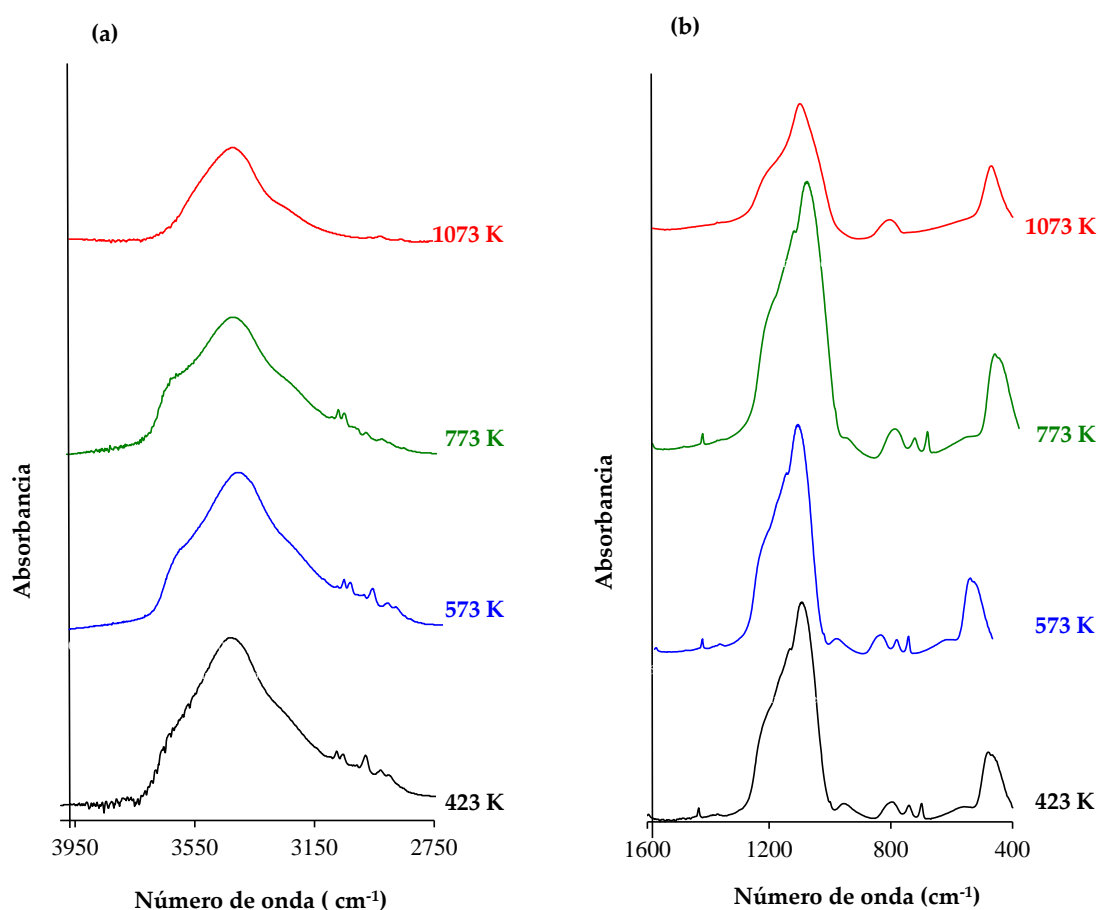


Figura 5.3. Espectros infrarrojos del xerogel sintetizado a pH 10 con un porcentaje molar de PhTEOS de 20% después de tratamiento térmico en aire a 423, 573, 773 and 1073 K: (a) 3950 - 2750 cm^{-1} y (b) 2200 - 400 cm^{-1} .

Para evaluar los cambios estructurales que tienen lugar durante el tratamiento térmico, el xerogel sintetizado con 20% de PhTEOS fue calentado en un horno con el mismo gradiente de temperatura empleado en los análisis TGA - DSC. Se recogieron muestras a 423, 573, 773 y 1073 K para obtener los espectros FTIR en las condiciones descritas en la sección Material y métodos. Los espectros obtenidos con las muestras tratadas a 423 y 573 K fueron similares. Por tanto, la

estructura del xerogel fue estable en ese intervalo de temperatura y se confirma que la pérdida de masa en ese intervalo está asociada con la eliminación de especies fisisorbidas. Cuando se comparan los espectros de las muestras tratadas a 573 y 773 K se observa que la intensidad de la banda a 958 cm^{-1} que se relaciona con los silanoles superficiales fue menor en la muestra tratada a 773 K que en la muestra tratada a 573 K. Así mismo disminuyó la intensidad de las bandas en torno a 2987 , 2931 y 2906 cm^{-1} atribuidas a los grupos etóxido residuales no hidrolizados y quedaron ocluidos en el interior de las partículas [31]. Las bandas específicas del grupo fenilo desaparecieron durante el tratamiento térmico entre 773 y 1073 K, por ello el espectro a 1073 K solo muestra las bandas características de la sílice.

5.3.4. Textura porosa

La Figura 5.4 (a) muestra las isothermas de adsorción de N_2 (77 K) de los xerogeles sintetizados con porcentajes molares de PhTEOS de 20, 40 y 70%. Las isothermas de adsorción-desorción pueden clasificarse como Tipo IVa según el sistema propuesto por Rouquerol y colaboradores [11, 32], que es característico de adsorbentes mesoporosos. Las isothermas presentan ciclo de histéresis y la cantidad adsorbida de nitrógeno se estabiliza antes de que se alcance la presión de saturación. La parte de las isothermas en la zona de menores presiones relativas refleja la adsorción en monocapa-multicapa, mientras que el ciclo de histéresis está relacionado con el llenado y vaciado de los mesoporos mediante condensación capilar. Los ciclos de histéresis son tipo H1 que presentan ramas paralelas de adsorción – desorción en un intervalo estrecho de presiones relativas. Los ciclos de histéresis H1 son típicos de materiales porosos formados por partículas esféricas que tienen poca variabilidad en el tamaño medio de poros.

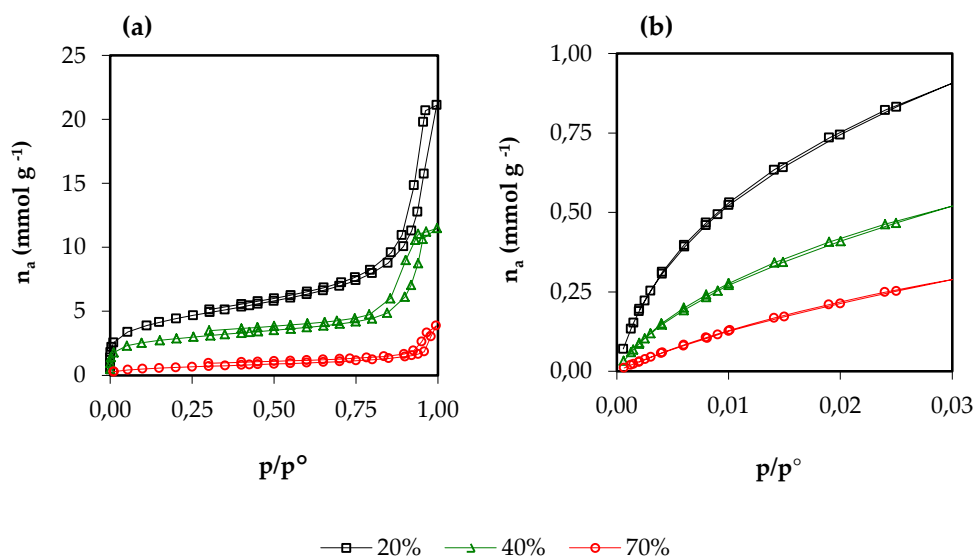


Figura 5.4. Isothermas de adsorción – desorción de los xerogeles sintetizados a pH 10 con proporciones molares de PhTEOS 20, 40 y 70%: (a) N₂ a 77 K y (b) CO₂ a 273 K.

Figura. 4 (b) muestra las isothermas de adsorción – desorción de CO₂ de los xerogeles sintetizados a 273 K. Puesto que la presión de saturación del CO₂ a 273 K es 24,4 bares, las isothermas evalúan la retención a presiones relativas iguales o inferiores a 0,03. La cantidad adsorbida de CO₂ fue inferior al 30% de la cantidad adsorbida de N₂, por tanto, el volumen de microporos de diámetro inferior a 0,7 nm debe ser escaso. Del mismo modo que ocurre con la adsorción de N₂, la cantidad adsorbida de CO₂ disminuyó cuando aumentó el porcentaje molar del precursor híbrido.

Tabla 5.1. Parámetros texturales de los xerogeles preparados a pH 10 a partir de mezclas de 20, 40, 70% de PhTEOS y TEOS: área superficial específica (a_s), volumen total de poros (V_t) deducidos de los datos de adsorción de N₂ (77 K), volumen de microporos (V_{micro} , método DR aplicado a los datos de adsorción de N₂ y CO₂), volumen de mesoporos (V_{meso}) calculados por diferencia del volumen adsorbido a p/p^0 0,95 y 0,3, volumen de macroporos ($V_{macro} = V_t - (V_{p/p^0=0,95})$), y energía característica (E_c) calculada de los datos de adsorción de N₂ y CO₂.

| PhTEOS | Áreas específicas | | Volúmenes de poros | | | | | Energía característica | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $a_{sBET}(N_2)$ | $a_{sDR}(CO_2)$ | V_{tN_2} | $V_{miDR}(N_2)$ | $V_{miDR}(CO_2)$ | V_{meso} | V_{macro} | $E_c(N_2)$ | $E_c(CO_2)$ |
| Relación molar (%) | (m ² g ⁻¹) | | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (kJ mol ⁻¹) | (kJ mol ⁻¹) |
| 20 | 349 ± 5 | 194 | 0,732 | 0,118 ± 0,002 | 0,077 ± 0,001 | 0,350 | 0,212 | 16,2 | 26,3 |
| 40 | 228 ± 2 | 113 | 0,399 | 0,083 ± 0,001 | 0,045 ± 0,001 | 0,261 | 0,031 | 15,8 | 25,3 |
| 70 | 51 ± 0 | 73 | 0,134 | 0,020 ± 0,001 | 0,029 ± 0,001 | 0,036 | 0,074 | 10,1 | 22,8 |

La Tabla 5.1 presenta las áreas superficiales específicas de los xerogeles, que fueron determinados por el método BET [33]. Las áreas superficiales disminuyeron cuando aumentó el

porcentaje molar de PhTEOS y variaron entre $349 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el xerogel sintetizado con 20% de PhTEOS y $51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el xerogel obtenido con 70% de PhTEOS. La Tabla 5.1 muestra también el volumen de micro, meso y macroporos, así como el volumen total de poros. De forma similar al $a_{s(\text{BET})}$, el volumen de poros también disminuyó con el porcentaje molar de PhTEOS y de manera más pronunciada el volumen de mesoporos. El volumen total de poros del xerogel preparado con el 70% de PhTEOS fue $0,134 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, aproximadamente 5 veces menos que el volumen total de poros del xerogel preparado con 20% de PhTEOS. El tamaño medio de poros se dedujo por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) que fue aplicado a los datos experimentales de la rama de adsorción de las isothermas de N_2 . El tamaño medio de poros fue 37 nm para los xerogeles sintetizados con 20 y 40% de PhTEOS, y 50 nm para el xerogel sintetizado con 70% PhTEOS [11].

Para todos los xerogeles, la energía característica deducida de los datos de las isothermas de adsorción de CO_2 fue mayor que la obtenida de los datos de la adsorción de N_2 (Tabla 5.1). La energía característica disminuyó con el contenido de PhTEOS, aunque el efecto fue mayor para la adsorción de N_2 que para la de CO_2 . La espectroscopia infrarroja demuestra que los grupos fenilos se incorporan en la estructura de los xerogeles y que estos grupos orgánicos modifican la distancia de los enlaces siloxanos. Los grupos fenilo superficiales disminuyen la polaridad superficial de los xerogeles que, a su vez, reducen la energía característica de los materiales híbridos. En resumen, la incorporación de PhTEOS produce xerogeles con menor energía característica de adsorción y mayor hidrofobicidad que los xerogeles preparado con TEOS como único precursor híbrido.

5.3.5. Separación de compuestos orgánicos por cromatografía de gases y xerogeles híbridos PhTEOS/TEOS como fase estacionaria

Se prepararon tres columnas cromatográficas con los xerogeles obtenidos con mezclas de 20, 40 y 70% de PhTEOS. En cada sistema adsorbente – adsorbato, el tiempo de retención disminuyó al aumentar la temperatura entre 373 y 423 K, que es el resultado esperado en materiales mesoporosos y en ausencia de difusión activada. El tiempo de retención varió entre 8 minutos para el compuesto m-xileno a 403 K y 0,5 minutos para la separación de agua a 373 K. Para cada xerogel, los compuestos aromáticos presentaron los mayores tiempos de retención. Las mezclas de n-hexano – ciclohexano no pudieron separarse con los xerogeles estudiados en el intervalo de temperatura 373 – 423 K porque los tiempos de retención fueron similares en las tres fases estacionarias. Dado que el diámetro crítico de n-hexano es 0,49 nm y el de ciclohexano es 0,60 nm, estos resultados descartan la separación por efecto tamiz molecular de estos dos hidrocarburos y la presencia mayoritaria de poros con diámetros entre 0,49 y 0,60 nm en los xerogeles híbridos.

Se define selectividad (α) como el cociente entre los tiempos de retención de dos adsorbatos. La selectividad depende de las propiedades químicas y texturales de la fase estacionaria. En general, la selectividad es independiente del volumen de fase móvil [6]. La Figura 5.5 muestra la selectividad de los xerogeles para la separación de los compuestos aromáticos en función del porcentaje molar de PhTEOS. Los tres xerogeles fueron capaces de separar mezclas binarias de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, a 403 K la selectividad para m-xileno/benceno fue mayor de cuatro y la selectividad para tolueno/benceno y m-xileno/tolueno fue aproximadamente dos. Para los sistemas que contenían benceno, la selectividad disminuyó ligeramente cuando aumentó el contenido de PhTEOS. Sin embargo, para las mezclas m-xileno/tolueno se observó el efecto contrario, la selectividad aumentó con el porcentaje de PhTEOS.

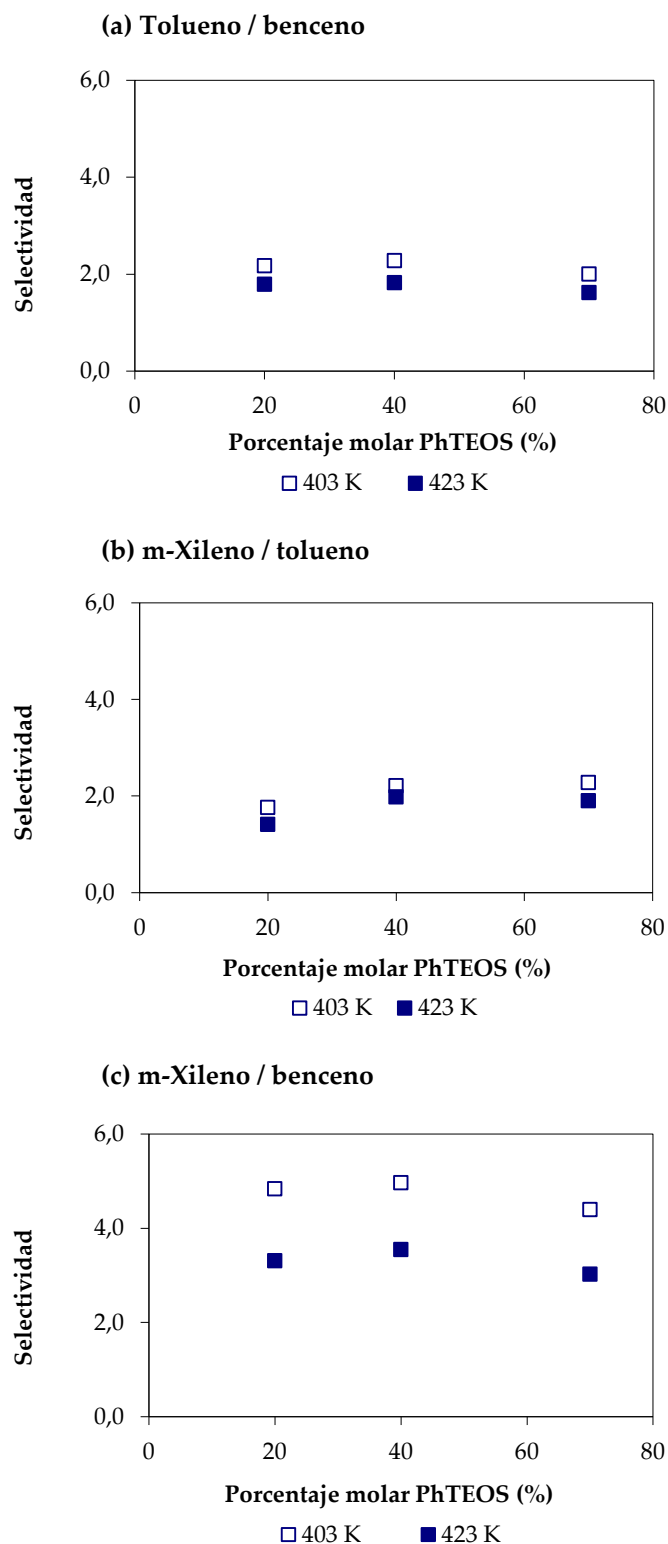


Figura 5.5. Selectividad en la separación de compuestos aromáticos en función del porcentaje molar de PhTEOS. Los símbolos abiertos representan los datos experimentales a 403 K y los símbolos cerrados los datos a 423 K: (a) tolueno/benceno, (b) m-xileno/tolueno, and (c) m-xileno/benceno.

Las propiedades adsorbentes de un material determinado se pueden explicar en función de las interacciones químicas entre la superficie y las moléculas de la mezcla que se desea separar. Cuando las interacciones químicas son similares como con benceno, tolueno y m-xileno, que comparten un anillo aromático, la selectividad se relaciona con la polarizabilidad de las moléculas. Esta propiedad depende del número de electrones y del volumen molar [34], que aumenta del benceno al m-xileno. Aunque la selectividad de los sistemas binarios de compuestos aromáticos no presenta grandes diferencias, en general, los tiempos de retención para 20% y 40% de PhTEOS fueron mayores que para 70%.

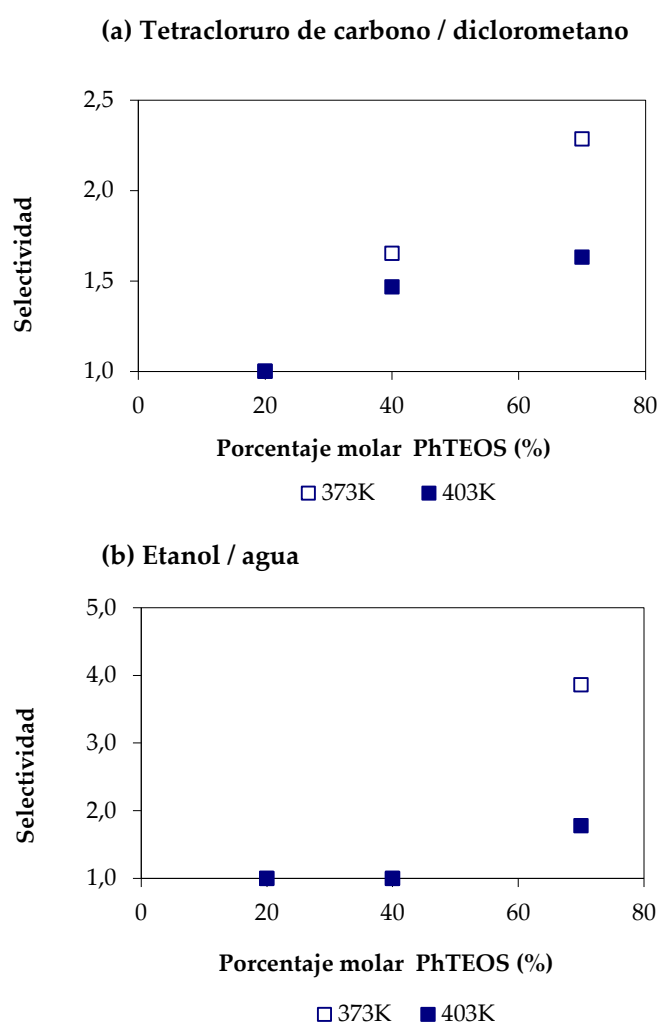


Figura 5.6. Selectividad en función del porcentaje molar de PhTEOS: (a) tetracloruro de carbono/diclorometano, (b) etanol/agua. Los símbolos abiertos representan los datos experimentales a 373 K y los símbolos cerrados los datos a 403 K.

Los xerogeles con porcentajes iguales o superiores al 40% de PhTEOS fueron capaces de separar mezclas de tetracloruro de carbono/diclorometano (Figura 5.6 (a)). El tiempo de retención del diclorometano fue menor que el de tetracloruro de carbono. El hecho de que el tamaño de las moléculas de CH_2Cl_2 sea menor que el de las moléculas de CCl_4 permite descartar el efecto de tamiz molecular como mecanismo de separación. El principal factor en la separación es la polarizabilidad de las moléculas de CCl_4 ($11,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) [35]. La selectividad aumentó con el contenido de PhTEOS en el xerogel. Estos resultados sugieren que la interacción entre los dipolos inducidos de los analitos y de los grupos fenilos de los xerogeles puede considerarse el principal mecanismo en la separación. La interacción fue mayor con el tetracloruro de carbono que con el diclorometano.

La selectividad en la separación de las mezclas de etanol / agua a 373 K fue aproximadamente 4 para el xerogel preparado con 70% de PhTEOS. (Figura 5.6 (b)). Sin embargo, la selectividad fue 1 para porcentajes inferiores al 70%. El agua eluyó antes que el etanol en la columna preparada con el xerogel sintetizado con 70% de PhTEOS. Este resultado denota que la fuerza de la interacción dipolo - dipolo de las moléculas del agua con la superficie del xerogel fue relativamente baja debida a la hidrofobicidad de la fase estacionaria que contiene menor porcentaje de grupos silanoles que las otras fases. Como se ha indicado en el apartado dedicado a los espectros FTIR, los grupos fenilos reemplazan en parte los grupos hidroxilos en la superficie de los xerogeles y aumentan la hidrofobicidad de la fase estacionaria.

El modo de transporte se determina, a menudo, por ajuste de la ecuación de Arrhenius a los resultados experimentales del tiempo de retención o a la selectividad:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (1)$$

donde α es la selectividad de la mezcla binaria, ΔE es la contribución de la energía de adsorción o el incremento de energía de la barrera de potencial, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Según la ecuación de Arrhenius, $\ln \alpha$ es una función lineal del inverso de la temperatura absoluta (K^{-1}); por tanto, si se conoce el valor de α o t_R a dos temperaturas se puede calcular ΔE . Las pendientes de las gráficas fueron positivas para los tres xerogeles y ΔE varió entre -24 kJ mol^{-1} para la mezcla m-xileno/benceno con 40% PhTEOS y -34 kJ mol^{-1} para la mezcla etanol/agua con 70% PhTEOS. Dado que ΔE fue negativa, el mecanismo dominante en la separación debe ser la adsorción, no la difusión activada [1, 9].

5.4. CONCLUSIONES

1. Xerogeles híbridos sintetizados a pH 10 con mezclas de PhTEOS y TEOS como precursores silíceos fueron empleados como fases estacionarias para investigar las propiedades en la adsorción de compuestos alquilaromáticos, compuestos clorohalogenados, etanol y agua. La incorporación de grupos fenilo en los xerogeles produjo cambios estructurales en la red de SiO₂ y la sustitución de grupos silanoles superficiales por grupos fenilo que aumentan la hidrofobicidad de los xerogeles.
2. Los xerogeles híbridos que contenían grupos fenilo fueron estables a temperaturas inferiores a 773 K. El volumen total de poros, el área superficial específica y la energía característica de los xerogeles disminuyó con el porcentaje molar de PhTEOS.
3. Para cada sistema mezcla binaria/xerogel, el tiempo de retención disminuyó cuando aumentó la temperatura. El xerogel sintetizado con 40% de PhTEOS presentó el mayor potencial para la separación de hidrocarburos aromáticos. Este xerogel supone un compromiso entre el área superficial específica y la densidad superficial de grupos fenilo.
4. La polarizabilidad de las moléculas fue el factor que más influyó en la separación de mezclas de compuestos aromáticos o compuestos halogenados. Por otra parte, la hidrofobicidad de los xerogeles fue el factor clave para la separación de mezclas de etanol/agua.

5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.L. Kovach, Gas-phase adsorption, in: P.A. Schweitzer (Ed.), Handbook of separation techniques for chemical engineers, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [2] C. Sanchez, F. Ribot, Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007-1047.
- [3] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *C. R. Chimie* 13 (2010) 3-39.
- [4] H. Schmidt, Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 51-64.
- [5] Q.J. Yang, C. Xie, Z.L. Xu, Z.M. Gao, Z.H. Li, D.J. Wang, Y.G. Du, Effects of synthesis parameters on the physico-chemical and photoactivity properties of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation, *J. Mol. Catal. A* 239 (2005) 144-150.
- [6] S. Laschober, E. Rosenberg, Chromatographic characterisation of monolithic capillary columns for liquid chromatography based on methyltrimethoxysilane as sole precursor, *J. Chromatogr. A* 1191 (2008) 282-291.
- [7] X. Rios, P. Moriones, J.C. Echeverría, A. Luquin, M. Laguna, J.J. Garrido, Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors, *Adsorption* 17 (2011) 583-593.
- [8] T. Salesch, S. Bachmann, S. Brugger, R. Rabelo-Schaefer, K. Albert, S. Steinbrecher, E. Plies, A. Mehdi, C. Reye, R.J.P. Corriu, E. Lindner, New inorganic-organic hybrid materials for HPLC separation obtained by direct synthesis in the presence of a surfactant, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 134-142.
- [9] L. Alaerts, D.E. de Vos, The fascinating structure and the potential of metal-organic frameworks, in: A. Cybulski, J.A. Moulijn, A. Stankiewicz (Eds.), Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors: Improving the Efficiency for the Future., WILEY-VCH 2010.
- [10] J. Madejova, P. Komadel, Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 410-432.
- [11] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, First edition ed., Academic Press, San Diego, 1999.
- [12] J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa, Use of N₂ Vs CO₂ in the Characterization of Activated Carbons, *Langmuir* 3 (1987) 76-81.
- [13] D. Cazorla-Amoros, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption, *Langmuir* 12 (1996) 2820-2824.
- [14] Y.-S. Li, Y. Wang, S. Ceesay, Vibrational spectra of phenyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane and their sol-gels, *Spectrochim. Acta, Part A* 71 (2009) 1819-1824.
- [15] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 144-154.
- [16] N.B. Colthup, C.M. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990.
- [17] L.J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 3rd ed., Springer, New York, 1975.
- [18] D.L. Ou, A.B. Seddon, Near- and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: Vinyl and phenyl silicates, *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 187-203.

- [19] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140-145.
- [20] Z. Olejniczak, M. Leczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, ^{29}Si MAS NMR and FTIR study of inorganic-organic hybrid gels, *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 465-471.
- [21] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 309-319.
- [22] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, Correlation between physical properties and structure of silica xerogels, *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 128-137.
- [23] Y. Qin, H. Ren, F. Zhu, L. Zhang, C. Shang, Z. Wei, M. Luo, Preparation of POSS-based organic-inorganic hybrid mesoporous materials networks through Schiff base chemistry, *Europ. Polym. J.* 47 (2011) 853-860.
- [24] D.P. Fasce, R.J.J. Williams, F. Mechin, J.P. Pascault, M.F. Llauro, R. Petiaud, Synthesis and characterization of polyhedral silsesquioxanes bearing bulky functionalized substituents, *Macromolecules* 32 (1999) 4757-4763.
- [25] L.H. Vogt, J.F. Brown, Crystalline Methylsilsesquioxanes, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 189-192.
- [26] J.F. Brown, L.H. Vogt, P.I. Prescott, Preparation and Characterization of Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1120-1125.
- [27] H.J. Dong, M.A. Brook, J.D. Brennan, A new route to monolithic methylsilsesquioxanes: Gelation behavior of methyltrimethoxysilane and morphology of resulting methylsilsesquioxanes under one-step and two-step processing, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2807-2816.
- [28] E.S. Park, H.W. Ro, C.V. Nguyen, R.L. Jaffe, D.Y. Yoon, Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1548-1554.
- [29] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, Order-disorder transitions and evolution of silica structure in self-assembled mesostructured silica films studied through FTIR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4711-4717.
- [30] S. Ulke, H. Koller, Microheterogeneity in phenyl group modified inorganic/organic hybrid gels after aerosol drying or slow solvent evaporation, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 39 (2011) 142-150.
- [31] A. Vanblaaderen, A.P.M. Kentgens, Particle Morphology and Chemical Microstructure of Colloidal Silica Spheres Made from Alkoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 161-178.
- [32] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [33] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [34] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [35] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics; a ready-reference book of chemical and physical data*, 84 th ed. ed., CRC Press, 2004.

Anexo

**MATERIAL
COMPLEMENTARIO**

ANEXO

MATERIAL COMPLEMENTARIO

Capítulo 4

Tabla A.4.1. Coeficientes de correlación de la variación de absorbancia de las bandas más relevantes de los espectros FTIR para las diferentes relaciones molares de PhTEOS.

| [PhTEOS] | 3641 | 3427 | 3078 | 3056 | 3032 | 3018 | 1431 | 1385 | 1090 | 999 | 958 | 800 | 739 | 698 | 563 | 463 | |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|--------------|-------|-------------|-------------|-------|-------|------|
| [PhTEOS] | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3641 | -0.91 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3427 | -0.83 | 0.98 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| 3078 | 0.88 | -0.96 | -0.95 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| 3056 | 0.91 | -0.93 | -0.89 | 0.87 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| 3032 | 0.87 | -0.92 | -0.90 | 0.85 | 0.99 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| 3018 | 0.85 | -0.91 | -0.89 | 0.83 | 0.99 | 1.00 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| 1431 | 0.94 | -0.96 | -0.92 | 0.93 | 0.96 | 0.94 | 0.92 | 1.00 | | | | | | | | | |
| 1385 | 0.50 | -0.77 | -0.86 | 0.69 | 0.63 | 0.66 | 0.67 | 0.64 | 1.00 | | | | | | | | |
| 1090 | 0.35 | -0.27 | -0.24 | 0.12 | 0.56 | 0.60 | 0.62 | 0.43 | 0.12 | 1.00 | | | | | | | |
| 999 | 0.93 | -0.94 | -0.89 | 0.86 | 0.99 | 0.98 | 0.96 | 0.98 | 0.64 | 0.55 | 1.00 | | | | | | |
| 958 | -0.87 | 0.92 | 0.91 | -0.89 | -0.78 | -0.76 | -0.76 | -0.83 | -0.73 | -0.07 | -0.79 | 1.00 | | | | | |
| 800 | -0.73 | 0.69 | 0.59 | -0.62 | -0.75 | -0.71 | -0.67 | -0.69 | -0.30 | -0.28 | -0.76 | 0.52 | 1.00 | | | | |
| 739 | 0.94 | -0.93 | -0.88 | 0.92 | 0.95 | 0.93 | 0.91 | 1.00 | 0.57 | 0.45 | 0.97 | -0.80 | -0.68 | 1.00 | | | |
| 698 | 0.95 | -0.92 | -0.86 | 0.90 | 0.95 | 0.92 | 0.90 | 0.99 | 0.53 | 0.45 | 0.97 | -0.80 | -0.70 | 1.00 | 1.00 | | |
| 563 | -0.75 | 0.83 | 0.77 | -0.71 | -0.83 | -0.82 | -0.78 | -0.83 | -0.60 | -0.42 | -0.88 | 0.63 | 0.83 | -0.81 | -0.81 | 1.00 | |
| 463 | 0.56 | -0.49 | -0.47 | 0.59 | 0.45 | 0.43 | 0.41 | 0.63 | 0.18 | 0.19 | 0.48 | -0.48 | 0.00 | 0.66 | 0.66 | -0.24 | 1.00 |

Tablas A.4.2. Parámetros de Adsorción para los xerogeles híbridos sintetizados RTEOS/TEOS (R = P, Ph) a pH 4,5, pH 10 y pH 10 con NH₄F

| PTEOS 45 | Área específica | | V _t | V _{meso} | V microporos | | Energía característica | | V _{macro} | Ø _{BJH} | aDR(N ₂) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 0 | 383 | 357 | 0,935 | 0,360 | 0,182 | 0,143 | 16,6 | 26,4 | 0,393 | 11,1 | 544 |
| 10 | 538 | 219 | 0,444 | 0,164 | 0,206 | 0,088 | 16,2 | 25,0 | 0,016 | ≤2 | 492 |
| 20 | 465 | 193 | 0,226 | 0,019 | 0,204 | 0,077 | 11,0 | 23,3 | 0,002 | ≤2 | 745 |
| 30 | 2 | 171 | 0,048 | 0,000 | 0,001 | 0,068 | 6,4 | 21,3 | 0,047 | ≤2 | 3 |
| 40 | 1 | 115 | 0,075 | 0,000 | 0,000 | 0,046 | 8,9 | 19,3 | 0,075 | ≤2 | 1 |
| 50 | 0 | 97 | 0,037 | 0,000 | 0,000 | 0,039 | 0,0 | 20,0 | 0,037 | ≤2 | 1 |
| 60 | 0 | 98 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | 0,039 | 9,2 | 19,8 | 0,001 | ≤2 | 7 |

| PhTEOS 45 | Área específica | | V _t | V _{meso} | V microporos | | Energía característica | | V _{macro} | Ø _{BJH} | aDR(N ₂) |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 0 | 383 | 357 | 0,935 | 0,360 | 0,182 | 0,143 | 16,6 | 26,4 | 0,393 | 11,1 | 544 |
| 10 | 507 | 275 | 0,309 | 0,055 | 0,211 | 0,110 | 13,9 | 24,4 | 0,012 | 4,6 | 594 |
| 20 | 203 | 242 | 0,088 | 0,001 | 0,085 | 0,097 | 13,7 | 25,0 | 0,002 | 8,3 | 239 |
| 30 | 4 | 201 | 0,004 | 0,000 | 0,002 | 0,081 | 11,1 | 23,6 | 0,003 | 38,1 | 5 |

| PTEOS 10 | Área específica | | Vt | Vmeso | V microporos | | Energía característica | | Vmacro | \emptyset_{BJH} | aDR(N ₂) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 30 | 63 | 242 | 0,110 | 0,031 | 0,025 | 0,097 | 13,1 | 28,6 | 0,048 | 12,6 | 72 |
| 40 | 53 | 255 | 0,119 | 0,036 | 0,020 | 0,102 | 12,2 | 28,6 | 0,039 | 13,8 | 57 |
| 50 | 33 | 227 | 0,070 | 0,020 | 0,014 | 0,091 | 11,2 | 28,5 | 0,033 | 12,9 | 39 |
| 60 | 34 | 220 | 0,092 | 0,026 | 0,014 | 0,088 | 9,5 | 28,4 | 0,050 | 14,2 | 39 |
| 70 | 16 | 162 | 0,036 | 0,009 | 0,007 | 0,065 | 8,9 | 28,1 | 0,019 | 14,2 | 18 |
| 80 | 8 | 107 | 0,016 | 0,005 | 0,004 | 0,043 | 7,0 | 27,1 | 0,006 | 10,8 | 10 |

| PhTEOS 10 | Área específica | | Vt | Vmeso | V microporos | | Energía característica | | Vmacro | \emptyset_{BJH} | aDR(N ₂) |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 10 | 321 | 233 | 0,805 | 0,154 | 0,113 | 0,350 | 16,7 | 26,5 | 0,494 | 10,7 | 318 |
| 20 | 340 | 194 | 0,795 | 0,178 | 0,113 | 0,077 | 16,3 | 26,3 | 0,449 | 18,3 | 319 |
| 30 | 245 | 147 | 0,458 | 0,129 | 0,097 | 0,059 | 16,0 | 25,6 | 0,209 | 15,6 | 273 |
| 40 | 227 | 113 | 0,398 | 0,104 | 0,083 | 0,015 | 15,8 | 25,3 | 0,186 | 15,4 | 234 |
| 50 | 209 | 95 | 0,395 | 0,081 | 0,080 | 0,038 | 14,3 | 24,3 | 0,214 | 17,5 | 222 |
| 60 | 43 | 86 | 0,153 | 0,031 | 0,018 | 0,034 | 10,3 | 23,8 | 0,101 | 20,7 | 51 |
| 70 | 51 | 73 | 0,134 | 0,026 | 0,020 | 0,029 | 10,0 | 22,8 | 0,084 | 16,4 | 57 |
| 80 | 4 | 67 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | 0,027 | 8,5 | 20,8 | 0,002 | 19,4 | 6 |

| PTEOS10F | Área específica | | Vt | Vmeso | V microporos | | Energía característica | | Vmacro | Ø _{BJH} | aDR(N ₂) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 0 | 584 | 338 | 1,453 | 0,495 | 0,192 | 0,135 | 17,4 | 26,5 | 0,767 | 22,2 | 539 |
| 10 | 529 | 283 | 1,160 | 0,412 | 0,159 | 0,113 | 17,8 | 27,1 | 0,490 | 11,9 | 450 |
| 20 | 320 | 202 | 0,865 | 0,288 | 0,107 | 0,081 | 17,2 | 27,9 | 0,416 | 14,7 | 300 |
| 30 | 245 | 113 | 0,772 | 0,198 | 0,084 | 0,454 | 16,2 | 27,0 | 0,453 | 19,1 | 237 |
| 40 | 101 | 152 | 0,205 | 0,052 | 0,045 | 0,061 | 9,1 | 27,4 | 0,104 | 14,2 | 126 |
| 50 | 47 | 58 | 0,106 | 0,022 | 0,022 | 0,021 | 5,6 | 10,7 | 0,062 | 15,8 | 61 |

| PhTEOS 10F | Área específica | | Vt | Vmeso | V microporos | | Energía característica | | Vmacro | Ø _{BJH} | aDR(N ₂) |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| | a _{BET} (N ₂) | a _{DR} (CO ₂) | | | V _{DR} (N ₂) | V _{DR} (CO ₂) | Ec (N ₂) | Ec (CO ₂) | | | |
| | / m ² g ⁻¹ | | /cm ³ g ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / cm ³ g ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | / kJ mol ⁻¹ | /cm ³ g ⁻¹ | / nm | / m ² g ⁻¹ |
| 0 | 584 | 338 | 1,453 | 0,495 | 0,192 | 0,135 | 17,4 | 26,5 | 0,767 | 14,1 | 539 |
| 10 | 677 | 320 | 0,901 | 0,533 | 0,216 | 0,128 | 17,1 | 25,8 | 0,034 | 7,5 | 609 |
| 20 | 536 | 281 | 0,478 | 0,194 | 0,185 | 0,113 | 17,2 | 25,4 | 0,020 | 5,6 | 520 |
| 30 | 421 | 234 | 0,303 | 0,085 | 0,168 | 0,094 | 15,4 | 24,6 | 0,016 | 5,0 | 473 |
| 40 | 179 | 199 | 0,101 | 0,017 | 0,080 | 0,080 | 11,3 | 23,4 | 0,005 | 5,3 | 225 |
| 50 | 34 | 140 | 0,029 | 0,010 | 0,016 | 0,056 | 9,9 | 22,0 | 0,003 | 6,1 | 46 |
| 60 | 88 | 16 | 0,165 | 0,040 | 0,038 | 0,007 | 10,7 | 23,5 | 0,081 | 13,4 | 106 |
| 70 | 0 | 84 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,034 | 0,0 | 22,8 | 0,000 | ≤ 2 | 0 |

Apéndice A

LISTADO DE FIGURAS

APÉNDICE A

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de rutas químicas que permiten la obtención de nanoestructuras inorgánicas y materiales orgánicos-inorgánicos híbridos.

Figura 2.2. Esquema de la reacción de hidrólisis catalizada para un precursor alcóxido de silicio: (a) en medio ácido y (b) en medio básico.

Figura 2.3. Esquema de la reacción de condensación catalizada para un alcóxido de silicio: (a) en medio ácido y (b) en medio básico.

Figura 2.4. Estructuras posibles tras la condensación de especies hidrolizadas. Se representan los dímeros, cadenas y ciclos de 4 y 6 siloxanos (tomada de Materials Chemistry [11]).

Figura 2.5. Pérdidas de peso y encogimiento de los xerogeles (en función de la temperatura) durante la densificación térmica.

Figura 3.1. Esquema de la síntesis de xerogeles híbridos RTEOS/TEOS por el proceso sol-gel, siendo R= Propilo o fenilo.

Figura 3.2. Espectrómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR.

Figura 3.3. Espectrómetro infrarrojo Nicolet Avatar 360 FT-IR.

Figura 3.4. Equipo termogravimétrico Setsys Evolution 1600 de Setaram.

Figura 3.5. Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución JEOL-2000 FXII con analizador de rayos X dispersados INCA 200 de Oxford instruments.

Figura 3.6. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear AV-400MHz de Bruker.

Figura 3.7. Picnómetro de helio Accupyc 1330 de Micromeritics.

Figura 3.8. Equipo de adsorción ASAP 2010 de Micromeritics.

Figura 3.9. Instrumentación empleada en la aplicación de separación de mezclas por cromatografía gaseosa. Los materiales de relleno de las columnas fueron xerogeles híbridos preparados a pH 10 con PhTEOS/TEOS.

Figura 4.1. Intervalo de gelificación en función del pH y precursor híbrido.

Figura 4.2. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 con el porcentaje molar de RTEOS (R= P, Ph).

Figura 4.3. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 10 de las series RTEOS/TEOS (R= P, Ph) con el porcentaje molar de RTEOS.

Figura 4.4. Variación del tiempo de gelificación de los xerogeles sintetizados a pH 10, con adición de NH_4F , de las series RTEOS/TEOS (R= P, Ph) con el porcentaje molar de RTEOS.

Figura 4.5. Esquema de las cadenas poliméricas formadas en condiciones de catálisis (a) ácida y (b) alcalina [14].

Figura 4.6. Espectros infrarrojos de los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS sintetizados a pH 10 con distintos porcentajes molares de PhTEOS: (a) $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ y (b) $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Se incluyen los porcentajes molares de PhTEOS.

Figura 4.7. Espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados a pH 10 de la serie PTEOS/TEOS con distintos porcentajes molares de PTEOS: (a) $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ y (b) $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Se incluyen los porcentajes molares de PTEOS.

Figura 4.8. Desplazamiento de la banda de tensión asimétrica del enlace siloxano de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 y 10, con y sin adición de fluoruro de amonio.

Figura 4.9. Efecto del porcentaje molar del precursor híbrido en la variación del cociente entre la absorbancia de la banda característica de los grupos silanoles, y la absorbancia de la banda más intensa del radical fenilo (3075 cm^{-1}) o propilo (2960 cm^{-1}) del precursor: (a) pH = 4,5 y (b) pH = 10.

Figura 4.10. Difractogramas de rayos X de los xerogeles híbridos: a) PTEOS/TEOS a pH 4,5; b) PhTEOS/TEOS a pH 4,5; c) PTEOS/TEOS a pH 10; d) PhTEOS/TEOS a pH 10; e) PTEOS/TEOS a pH 10 con adición de fluoruro de amonio; y, f) PhTEOS/TEOS a pH 10 con adición de fluoruro de amonio.

Figura 4.11. Variación de los espaciados, d , con el porcentaje molar de RTEOS (R = P, Ph), calculados a partir de los ángulos de difracción obtenidos por DRX para (a) $2\theta \approx 23^\circ$ y (b) $2\theta < 10^\circ$.

Figura 4.12. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 con distintos porcentajes molares de RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

Figura 4.13. Espectros FTIR del xerogel sintetizado a pH 4,5 con 60% de PTEOS obtenidos tras calentar la muestra a 298, 473 y 673 K: (a) $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ y (b) $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 4.14. Variación de la pérdida de masa de las series PhTEOS/TEOS y PTEOS/TEOS a pH 4,5 en el intervalo de temperatura 500 – 1250 K en función del porcentaje molar de RTEOS.

Figura 4.15. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con distintos porcentajes molares de RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, y (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

Figura 4.16. Espectros FTIR del xerogel sintetizado a pH 10 con 50% de PhTEOS obtenidos tras calentar la muestra a 298, 573, 773 y 1073 K: (a) 4000 – 2750 cm^{-1} y (b) 1600 – 400 cm^{-1} .

Figura 4.17. Curvas TGA y DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con adición de fluoruro de amonio con distintos porcentajes de precursor RTEOS: (a) TGA – PTEOS/TEOS, (b) DSC – PTEOS/TEOS, (c) TGA – PhTEOS/TEOS, y (d) DSC – PhTEOS/TEOS.

Figura 4.18. Estabilidad térmica de los xerogeles híbridos sintetizados a pH 4,5 y 10.

Figura 4.19. Variación de la pérdida de masa en el intervalo de cambios exotérmicos en función del porcentaje molar de PhTEOS o PTEOS de los xerogeles sintetizados a pH 10 sin o con NH_4F .

Figura 4.20. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a partir de 100% TEOS: (a) pH 4,5, (b) pH 10 con NH_4F . La muestra preparada a pH 10 sin NH_4F no gelificó después de meses.

Figura 4.21. Micrografías obtenidas (HRTEM) a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 4,5: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS. Figura 4.21. Micrografías obtenidas (HRTEM) a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados pH 4,5: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

Figura 4.22. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 10: (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

Figura 4.23. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución a 200.000 aumentos de los xerogeles sintetizados a pH 10 y NH_4F : (a) PhTEOS/TEOS y (b) PTEOS/TEOS.

Figura 4.24. Espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles sintetizados con mezclas RTEOS/TEOS (R = P, Ph) a pH 10 con adición de NH_4F : (a) 0, 20, 40, 60% PhTEOS; y, (b) 10, 30, 50% PTEOS.

Figura 4.25. Espectros RMN de ^{29}Si de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 a partir de PTEOS y TEOS con 0, 10, 30, 60% de PTEOS.

Figura 4.26. Variación de la densidad de helio con el porcentaje molar de RTEOS/TEOS (R = P, Ph) de los xerogeles sintetizados (a) a pH 4,5 y (b) a pH 10 (en el caso de pH 10 con adición y sin adición de NH_4F). Figura 4.27. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 4,5 (a) escala normal y (b) escala semilogarítmica.

Figura 4.27. Variación de la densidad de helio en función de la pérdida de materia orgánica de los xerogeles.

Figura 4.28. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 4,5: (a) escala normal y (b) escala semilogarítmica.

Figura 4.29. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 4,5: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

Figura 4.30. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 10: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

Figura 4.31. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 10: (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

Figura 4.32. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PTEOS y TEOS a pH 10 con adición de NH_4F : (a) escala normal y (b) escala logarítmica.

Figura 4.33. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles sintetizados a partir de PhTEOS y TEOS a pH 10 con adición de NH_4F : (a) en escala normal y (b) en escala semilogarítmica.

Figura 4.34. Isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K de los xerogeles de las series a distintos pH: a) PTEOS/TEOS a pH 4,5; b) PhTEOS/TEOS a pH 4,5; c) PTEOS/TEOS a pH 10; d) PhTEOS/TEOS a pH 10; e) mezcla PTEOS/TEOS a pH 10 con adición de NH_4F ; y f) PhTEOS/TEOS a pH 10 con adición de NH_4F .

Figura 4.35. Variación del área superficial específica (método BET aplicado a los datos de adsorción de N_2 a 77 K) de los xerogeles de las seis series con el porcentaje molar de RTEOS (R = P, Ph): (a) pH 4,5 y (b) pH 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio).

Figura 4.36. Variación del área superficial específica (método DR aplicado a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K) de los xerogeles de las seis series con el porcentaje molar de RTEOS (R = P, Ph): (a) pH 4,5 y (b) pH 10 (con y sin adición de fluoruro de amonio).

Figura 4.37. Variación del volumen total de N_2 ($p/p^0 \approx 1$) con el porcentaje de RTEOS para las seis series RTEOS/TEOS (R = P, Ph): (a) pH 4,5; y, (b) pH 10 (con y sin adición de NH_4F).

Figura 4.38. Distribución de volúmenes de poros de las series RTEOS/TEOS (R= P, Ph): (a) PTEOS/TEOS, pH 4,5; (b) PhTEOS/TEOS, pH 4,5; (c) PTEOS/TEOS, pH 10; (d) PhTEOS/TEOS, pH 10; (e) PTEOS/TEOS, pH 10 con adición de NH_4F , y (f) PhTEOS/TEOS, pH 10 con adición de NH_4F .

Figura 5.1. Espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados con proporciones molares de PhTEOS 20, 40 y 70% en dos intervalos de número de onda: (a) 4000–2750 cm^{-1} y (b) 1600–400 cm^{-1} .

Figura 5.2. Curvas (a) TGA y (b) DSC de los xerogeles sintetizados a pH 10 con porcentajes molares 20, 40, 70% de PhTEOS.

Figura 5.3. Espectros infrarrojos del xerogel sintetizado a pH 10 con un porcentaje molar de PhTEOS de 20% después de tratamiento térmico en aire a 423, 573, 773 and 1073 K: (a) 3950 - 2750 cm^{-1} y (b) 2200 - 400 cm^{-1} .

Figura 5.4. Isotermas de adsorción – desorción de los xerogeles sintetizados a pH 10 con proporciones molares de PhTEOS 20, 40 y 70%: (a) N_2 a 77 K y (b) CO_2 a 273 K.

Figura 5.5. Selectividad en la separación de compuestos aromáticos en función del porcentaje molar de PhTEOS. Los símbolos abiertos representan los datos experimentales a 403 K y los símbolos cerrados los datos a 423 K: (a) tolueno/benceno, (b) m-xileno/tolueno, and (c) m-xileno/benceno.

Figura 5.6. Selectividad en función del porcentaje molar de PhTEOS: (a) tetracloruro de carbono/diclorometano, (b) etanol/agua. Los símbolos abiertos representan los datos experimentales a 373 K y los símbolos cerrados los datos a 403 K.

Apéndice B

LISTADO DE TABLAS

APÉNDICE B

LISTADO DE TABLAS

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis de las seis series de xerogeles híbridos.

Tabla 4.1. Electronegatividad de algunos grupos orgánicos empleados en el proceso sol-gel con precursores silíceos.

Tabla 4.2. Números de onda (cm^{-1}), tipo de vibración y unidad estructural asociada con las bandas principales de los espectros FTIR de los xerogeles híbridos sintetizados con mezclas de PTEOS-TEOS o PhTEOS-TEOS.

Tabla 4.3. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles de la serie PhTEOS/TEOS a pH 10 sintetizada con adición de NH_4F con 0, 20, 40, 60% de PhTEOS.

Tabla 4.4. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS sintetizada a pH 10 con adición de NH_4F con 10, 30 y 50% de PTEOS.

Tabla 4.5. Asignaciones y desplazamientos químicos de las bandas de los espectros de los espectros ^{29}Si RMN de la serie PTEOS/TEOS sintetizada a pH 4,5 con 0, 10, 30 y 60% de PTEOS.

Tabla 4.6. Tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 4,5 o pH 10, con y sin adición de fluoruro de amonio. Los tamaños medios se obtuvieron por el método BJH aplicado a los datos de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K.

Tabla 4.7. Energías características, calculadas a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, de los xerogeles sintetizados con mezclas de PTEOS/TEOS y PhTEOS/TEOS a pH 4,5 y a pH 10 con y sin adición de fluoruro de amonio en función del porcentaje molar de RTEOS.

Tabla 5.1. Parámetros texturales de los xerogeles preparados a pH 10 a partir de mezclas de 20, 40, 70% de PhTEOS y TEOS: área superficial específica (a_s), volumen total de poros (V_t) deducidos de los datos de adsorción de N_2 (77 K), volumen de microporos (V_{micro} , método DR aplicado a los datos de adsorción de N_2 y CO_2), volumen de mesoporos (V_{meso}) calculados por diferencia del volumen adsorbido a p/p° 0,95 y 0,3, volumen de macroporos ($V_{\text{macro}} = V_t - (V_{p/p^\circ=0,95})$), y energía característica (E_c) calculada de los datos de adsorción de N_2 y CO_2 .