

# Determinación de la Entalpía Superficial de Xerogeles Silíceos Híbridos por Calorimetría de Inmersión

## Contribución de Centros Apolares, Ácidos y Bases de Lewis

2012-2013

Máster Interuniversitario en Química Sostenible

María Jesús Martínez Soto  
Tutor: Jesús Echeverría Morrás  
Departamento de Química Aplicada



Trabajo de Fin de Máster:

---

**DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA SUPERFICIAL DE XEROGELES  
SILÍCEOS HÍBRIDOS POR CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN:**

CONTRIBUCIÓN DE CENTROS APOLARES, ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS<sup>1</sup>

*MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE*

*2012-2013*

María Jesús Martínez Soto  
Departamento de Química Aplicada, UPNA



D. Jesús C. Echeverría Morrás, Catedrático de Escuela Universitaria de Química Inorgánica, del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra,

hace constar que

Dña. **María Jesús Martínez Soto** ha realizado en el Departamento de Química Aplicada de la UPNA, bajo mi dirección, el trabajo fin de máster que lleva por título "DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA SUPERFICIAL DE XEROGELAS SILÍCEOS HÍBRIDOS POR CALORÍMETRÍA DE INMERSIÓN: CONTRIBUCIÓN DE CENTROS APOLARES, ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS", que constituye su memoria para aspirar al título de Máster en Química Sostenible. El trabajo reúne a mi juicio las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente.

Pamplona, 18 de septiembre de 2013

Fdo. Jesús C. Echeverría Morrás



*Agradecimientos*

A Jesús Echeverría, por su constante  
esfuerzo y dedicación.

A Julián Garrido por los nuevos  
puntos de vista.

A mi madre, por su apoyo y sus  
sabios consejos.

A mi familia y amigos, por la  
paciencia y la buena compañía.



## Resumen

Los xerogeles silíceos híbridos reúnen las propiedades de los componentes inorgánicos y orgánicos en un único material. Los grupos orgánicos aportan a la estructura inorgánica de la sílice nuevas posibilidades como hidrofobicidad, flexibilidad y funcionalidad superficial. Este Trabajo de Fin de Máster desarrolla la determinación por medio de la calorimetría de inmersión de las contribuciones polares (de tipo ácido y base de Lewis) y apolares (de tipo Lifshitz-Van der Waals) a la entalpía superficial de xerogeles híbridos. Se ha puesto a punto un método reproducible de caracterización y se ha desarrollado un Procedimiento Normalizado de Trabajo para la caracterización de xerogeles híbridos por calorimetría de inmersión. Se han determinado las entalpías de inmersión de xerogeles sintetizados en distintas condiciones y con distinta proporción de modificadores orgánicos, en tres disolventes de distinta polaridad, en un calorímetro Calvet C80 de Setaram. Se han calculado las contribuciones entálpicas mediante un modelo teórico semiempírico. La técnica calorimétrica ha sido capaz de detectar de forma precisa las diferencias de polaridad superficial causadas por la incorporación de grupos orgánicos apolares a la estructura de los xerogeles. Se ha visto que las interacciones superficiales sólido-líquido tienen lugar primordialmente a través de fuerzas de Lewis, con participación de los grupos polares de la superficie de los xerogeles. Las entalpías de inmersión específicas en formamida, agua y n-heptano, han permitido dilucidar aspectos de la estructura y composición de los xerogeles silíceos de otro modo difícilmente detectables. La técnica calorimétrica ha demostrado ser sensible a las condiciones de síntesis y secado de los xerogeles. El estudio abre puertas a la utilización de la calorimetría de inmersión en otro tipo de materiales, como catalizadores, y pone de manifiesto la utilidad de la técnica de cara al diseño y optimización de materiales sólidos porosos como los xerogeles.



# Índice

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.1. Materiales silíceos modificados.....</b>                              | <b>1</b>  |
| 1.1.1. Los xerogeles híbridos como materiales verdes.....                     | 2         |
| 1.1.2. Aplicaciones de los xerogeles híbridos.....                            | 3         |
| <b>1.2. Caracterización superficial.....</b>                                  | <b>6</b>  |
| 1.2.1. Propiedades superficiales.....   | 6         |
| 1.2.2. Química superficial.....   | 7         |
| 1.2.3. Caracterización de la polaridad superficial.....                       | 10        |
| 1.2.4. Técnicas para el estudio de la polaridad superficial.....              | 11        |
| <b>1.3. Calorimetría de inmersión.....</b>                                    | <b>15</b> |
| 1.3.1. Calorimetría de inmersión: precedentes.....                            | 16        |
| 1.3.2. Caracterización de la polaridad por calorimetría de inmersión.....     | 17        |
| 1.3.3. Caracterización superficial de xerogeles híbridos.....                 | 18        |
| 1.3.4. Contribución al desarrollo de sensores de fibra óptica selectivos..... | 20        |
| <b>1.4. Fundamento teórico del método.....</b>                                | <b>21</b> |
| 1.4.1. Adsorción.....   | 22        |
| 1.4.2. Tensión superficial.....   | 25        |
| 1.4.3. Mojado.....  | 27        |
| 1.4.4. Capilaridad.....   | 28        |
| 1.4.5. Interfase sólido-líquido.....  | 34        |
| 1.4.6. Inmersión.....   | 38        |
| 1.4.7. Limitaciones del modelo teórico.....                                   | 41        |
| <b>1.5. Hipótesis y objetivos.....</b>  | <b>43</b> |
| <b>2. EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>45</b> |
| <b>2.1. Síntesis de los xerogeles: proceso sol-gel.....</b>                   | <b>45</b> |
| <b>2.2. Caracterización de los xerogeles.....</b>                             | <b>46</b> |
| 2.2.1. Estudios previos.....  | 47        |
| 2.2.2. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....                         | 48        |

|  |    |
|--|----|
| 2.3. Calorimetría de inmersión.....                                | 49 |
| 2.3.1. Preparación de las muestras.....                            | 49 |
| 2.3.2. Preparación de las ampollas de vidrio.....                  | 50 |
| 2.3.3. Puesta a punto y optimización del método.....               | 52 |
| 2.3.4. Medidas de los xerogeles híbridos.....                      | 53 |
| 2.4. Cálculo de las contribuciones a la entalpía superficial.....  | 55 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                                     | 57 |
| 3.1. Síntesis de los xerogeles.....                                | 57 |
| 3.2. Caracterización de los xerogeles.....                         | 57 |
| 3.2.1. Espectroscopia IR.....                                      | 58 |
| 3.2.2. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....              | 59 |
| 3.3. Puesta a punto del método.....                                | 61 |
| 3.3.1. Reproducibilidad de la medida.....                          | 61 |
| 3.3.2. Optimización del tiempo de desgasificación.....             | 64 |
| 3.3.3. Optimización de la cantidad de masa de muestra.....         | 67 |
| 3.3.4. Aspectos críticos en la preparación de las muestras.....    | 69 |
| 3.4. Entalpías de inmersión de xerogeles híbridos.....             | 72 |
| 3.4.1. Entalpías de inmersión en formamida, agua y n-heptano.....  | 72 |
| 3.4.2. Efecto de la composición de los xerogeles.....              | 74 |
| 3.4.3. Efecto de las condiciones de síntesis de los xerogeles..... | 76 |
| 3.4.4. Entalpías de inmersión específicas y área superficial.....  | 78 |
| 3.5. Contribuciones a la entalpía superficial.....                 | 80 |
| 4. CONCLUSIONES.....   | 85 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA.....   | 87 |

## ANEXOS

|  |     |
|--|-----|
| Anexo I: Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT)..... | 93  |
| Anexo II: Configuración del calorímetro.....             | 123 |
| Anexo III: Resultados completos de los experimentos..... | 135 |
| Anexo IV: Resolución del sistema de ecuaciones.....      | 147 |
| Anexo V: Futuras líneas de investigación.....            | 153 |

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este Trabajo de Fin de Máster se trata la aplicación de la microcalorimetría de inmersión para determinar la contribución de los componentes apolares, ácido y base de Lewis a la entalpía superficial de materiales silíceos modificados.

Actualmente, el cuidado del medio ambiente ha adquirido protagonismo tanto en la prevención de daños y el empleo de fuentes de energía y recursos que sean renovables y sostenibles, como en la remediación: los daños ocasionados a la atmósfera, el agua y el suelo, o los residuos producidos a lo largo de las últimas décadas superan con creces la capacidad de regeneración natural y es necesario aplicar procedimientos diversos que faciliten la rehabilitación del medio. Por ello, disciplinas como la Química, la Ciencia de Materiales o la Ingeniería avanzan hacia tecnologías, procesos y materias primas que sean más limpios, “verdes”, sostenibles y más baratos que los que se utilizan en la actualidad. Dentro de este marco, los materiales silíceos modificados ofrecen un horizonte insólito de posibles aplicaciones [1] y nuevos tipos de materiales que contribuyan, por un lado, a mejorar la sostenibilidad de las técnicas del medio ambiente, y por otro a introducir nuevas materias primas más sostenibles en algunos procesos productivos, donde la implementación de estos materiales tiene claras ventajas para el medio ambiente además de resultar más rentables económicamente, como veremos.

A lo largo de este primer capítulo se desarrollará una introducción general al tema de trabajo. En primer lugar se describirán los materiales objeto de estudio, los xerogeles silíceos modificados orgánicamente, atendiendo a su utilidad y aplicaciones. A continuación se describirán brevemente sus propiedades superficiales, incluyendo la evaluación de la importancia que tiene la caracterización de la polaridad superficial de los xerogeles híbridos. Se incluirá también una revisión de los precedentes del método de caracterización aplicado con el objetivo de situar la técnica de la calorimetría de inmersión en el panorama actual. Se realizará un estudio comparativo donde se hablará de otras técnicas de caracterización. Se desarrollará detalladamente el modelo teórico utilizado, y por último se introducirá el trabajo, a través de un análisis de las hipótesis iniciales y de los objetivos generales y específicos.

### 1.1. Materiales Silíceos Modificados

Los materiales silíceos modificados son materiales híbridos que incorporan grupos orgánicos a las estructuras siloxánicas, también llamados híbridos O-I (orgánico-inorgánico). Los materiales objeto de este estudio son materiales silíceos híbridos basados en

polisilsequioxanos y procesados por el método sol-gel [2]. En los materiales híbridos O-I se combinan componentes de tipo orgánico e inorgánico, de forma que pueden dar lugar a propiedades mecánicas, térmicas y químicas drásticamente mejoradas.

Los polisilsesquioxanos pueden adquirir diversas formas y servir a múltiples aplicaciones, gracias a la unión de las redes de enlaces siloxánicos con los componentes orgánicos. En los polisilsesquioxanos, el componente inorgánico puede ser una cadena, red o estructura ramificada siloxánica, de tipo oligomérico o polimérico, a la que el componente orgánico se une vía un enlace Si-C. Contienen una unidad básica repetida de  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ , en la que el silicio está tetra-coordinado con hasta tres enlaces siloxánicos (Si-O-Si) y un sustituyente orgánico. El término silsesquioxano describe la estequiometría promedio de 1,5 oxígenos por átomo de silicio.

Estos materiales híbridos se sintetizan a partir de la hidrólisis y condensación de organotrihalosilanos u organotrialcóxidosilanos. Su versatilidad se basa en el amplio rango de precursores monoméricos disponibles comercialmente, y en la relativa facilidad con que muchos de estos pueden ser preparados. Además, la química del proceso sol-gel es completamente controlable y por tanto se pueden diseñar las propiedades finales de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos así sintetizados. Estas dependen básicamente del monómero elegido, su concentración, el pH de la solución y la cantidad de agua, el tipo y cantidad de catalizador, la naturaleza del disolvente utilizado y la temperatura de reacción.

#### 1.1.1. Los xerogeles híbridos como materiales verdes

Los xerogeles silíceos son materiales porosos, es decir, con estructuras de baja densidad, que se sintetizan por el proceso físico-químico conocido como condensación sol-gel [3]. Gracias a las peculiaridades de este proceso, que veremos con detalle a continuación, los materiales de tipo sol-gel se pueden diseñar con una gran versatilidad, ya que existen posibilidades casi infinitas de estructura, área superficial específica, porosidad, tamaño y distribución de los poros. También se pueden diseñar diferentes productos según el procesamiento que se dé al material. En este trabajo se parte de los polisilsesquioxanos tetraetoxisilano (TEOS). La composición mayoritariamente inorgánica de este tipo de redes se puede modificar con grupos funcionales orgánicos que se incorporan en la síntesis o después de la misma, dando lugar a los xerogeles híbridos de tipo sol-gel. En los xerogeles híbridos, parte de la composición inorgánica se ha sustituido por o funcionalizado con grupos orgánicos u organometálicos, lo cual afecta a sus propiedades, comportamiento y aplicabilidad [4]. Dada la versatilidad de su síntesis debido a las diferentes posibilidades de naturaleza y coordinación del centro metálico, longitud y

funcionalización del ligando orgánico, los materiales híbridos sol-gel se pueden diseñar, desarrollar y producir de acuerdo con las necesidades y los requisitos de la industria.

El desarrollo de estos materiales se enmarca dentro del desarrollo sostenible o desarrollo verde, ya que el proceso de síntesis utilizado, la condensación sol-gel, emplea técnicas de química sostenible. Se aplican condiciones de síntesis suaves y seguras, con disolventes y compuestos químicos no agresivos, basados en agua. En algunos casos la síntesis comprende el uso de biomasa. Los equipos que se necesitan son baratos y se producen pocos residuos. Los costes relativamente bajos de la síntesis y el tratamiento de estos materiales, unidos a los moderados costes operacionales cuando se emplean en sus distintas aplicaciones, hace de estos xerogeles unos materiales baratos.

La aplicación de xerogeles híbridos conduce a un menor consumo de combustibles, contribuyen al ahorro energético y a la eficiencia energética; y aportan una mayor eficiencia a los procesos en comparación con aquellos materiales a los que sustituyen, reduciendo los costes operacionales. Además estos materiales híbridos aportan mejoras en cuanto a la calidad de los productos, eficiencia, rendimiento y vida útil. Se trata de nuevos materiales respetuosos con el medio ambiente, que permiten reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> con respecto a los procesos y materiales convencionales por lo que fomentan un desarrollo más sostenible. En conjunto, todas estas características permiten a los xerogeles híbridos adoptar el nombre de “materiales verdes”.

### 1.1.2. Aplicaciones de los xerogeles híbridos

Los materiales híbridos sol-gel, en concreto aerogeles y xerogeles híbridos, han experimentado un crecimiento exponencial en las últimas décadas. Algunos de los campos en los que los xerogeles silíceos modificados (xerogeles híbridos) pueden encontrar aplicaciones se citan a continuación:

-Tecnologías del Medio Ambiente. Los xerogeles híbridos sol-gel se pueden aplicar a la detección de contaminantes en dispositivos ópticos químicos, en los que los xerogeles actúan como nanorreactores eficientes y de bajo coste [5], así como en biosensores de especies químicas contaminantes. Esto ha llevado al desarrollo de sensores de fibra óptica [6, 7] para el análisis de numerosos parámetros de interés químico, medioambiental, industrial y clínico. Por otra parte, las propiedades adsorbentes de estos materiales se pueden aprovechar en aplicaciones de depuración de efluentes acuosos [8] para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos, y captación de gases [9] de efecto invernadero y compuestos orgánicos volátiles. Por último, se ha

descrito el diseño de fotobiorreactores donde los xerogeles representan una matriz porosa idónea para la inmovilización y encapsulación de células vivas. Estos materiales fotoquímicos, biohíbridos, pueden llevar a cabo la captación y conversión de CO<sub>2</sub> contaminante, la depuración de efluentes acuosos, gaseosos o incluso de suelos [1] por eliminación de nitratos, fosfatos, sulfuro de hidrógeno o metales pesados.

-Química Sostenible. En línea con la última aplicación descrita, se pueden emplear los materiales silíceos híbridos como matrices porosas para encapsular moléculas activas, lo cual permite su utilización en distintos tipos de catálisis [1]. Ejemplos interesantes son la producción barata, eficiente y sostenible de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, metabolitos de valor farmacéutico, compuestos orgánicos valiosos (como el aroma de vainilla) o biocombustibles. Los materiales biohíbridos también se pueden utilizar en procesos de síntesis que incluyen biotransformaciones, y se han desarrollado xerogeles silíceos modificados capaces de funcionar como fotocatalizadores [10]. Por otro lado, están las aplicaciones en técnicas analíticas de separación [3]. Así, los xerogeles híbridos se pueden procesar en forma de filtros y membranas o como relleno de columnas cromatográficas. Su utilización hace del proceso químico en su conjunto un proceso más sostenible, barato y en muchos casos más eficiente, basado en recursos renovables y en definitiva más “verde”.

-Energías Sostenibles. Los materiales híbridos de tipo sol-gel tienen aplicaciones en el ámbito energético como componentes de pilas de combustible, baterías poliméricas de litio recargables o en células solares [1]. Las aplicaciones solares implican de nuevo la utilización de los xerogeles como materiales fotosintéticos, capaces de captar, convertir y almacenar energía. El empleo de materiales híbridos en el recubrimiento de células solares ha permitido mejorar su eficiencia y competitividad.

-Salud y Biomedicina. La microencapsulación de elementos biológicos como células vivas o principios activos farmacéuticos en materiales híbridos O-I ha dado lugar a los términos de nanofarmacia, nanomedicina o biomedicina. Aprovechando la versatilidad en el diseño de estos materiales, se pueden construir materiales biocompatibles y conectados al sistema circulatorio, que se emplean como implantes celulares o suministradores de medicamentos [11]. Se trata de procesos verdes y de bajo coste, que aplican el enfoque de la biomimética. Los materiales híbridos también encuentran aplicaciones en los campos de la cosmética (protectores de la piel), el cuidado dental (rellenos dentales) o capilar (tratamientos capilares). Los bionanocomposites híbridos, que usan biopolímeros naturales, baratos y fácilmente reciclables además de componentes inorgánicos benignos, abren rutas más sostenibles en un amplio rango de aplicaciones para el cuidado humano.

-Agricultura. Del mismo modo que en el caso de la salud humana, se pueden encapsular bacterias promotoras del crecimiento vegetal, así como algas o microalgas capaces de interactuar con las plantas.

-Recubrimientos. La aplicación más extendida en la actualidad de los xerogeles híbridos son los llamados recubrimientos inteligentes [1]. Se implementan distintos procesos de deposición que en conjunto son más baratos que los recubrimientos tradicionales, los cuales incluyen procesos peligrosos por el empleo de ácidos y bases o de productos tóxicos, y aportan mejoras significantes, como el aumento del tiempo de vida de los productos. Con todo, la principal ventaja de estos recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos son sus características ambientalmente amigables. Además de ser una alternativa segura y barata, al depositar el producto directamente sobre el material y no mediante baños se evitan procesos costosos de depuración de agua. Los materiales se obtienen a través de un método eficiente, la condensación sol-gel, y son recubrimientos duraderos a largo plazo.

-Otras Aplicaciones Industriales. Los materiales híbridos estructurados nanométricamente, o nanocomposites, se han implantado con éxito como nuevos materiales de uso extendido en la industria, ya que dan procesos de fabricación más seguros, rápidos y baratos. Los materiales nanoestructurados se aplican en campos científicos de vanguardia, como son la fabricación de semiconductores con mejores propiedades térmicas y dieléctricas, la electrónica, la microóptica y la fotónica. Las aplicaciones más prometedoras en este momento son las aplicaciones en el campo de la óptica y la electrónica, por ejemplo es el caso de la iluminación de estado sólido. También podemos encontrar aplicaciones de materiales síliceos híbridos O-I tipo sol-gel en aislamientos de edificios, como componentes de naves espaciales, en absorción de impactos, en los llamados “neumáticos verdes” o en la fabricación de polímeros biodegradables basados en recursos renovables [1].

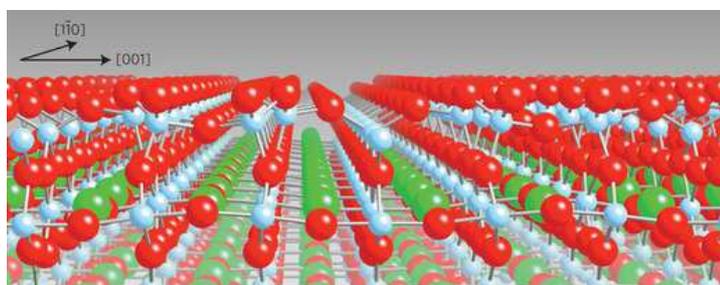
Existen un sinnúmero de programas de I+D en nanomateriales, donde se persiguen nuevos materiales híbridos con un mejor control de su morfología, de cara a la optimización de sus propiedades, por medio de nuevos enfoques de síntesis basados en sistemas híbridos dinámicos e interactivos. Por ejemplo, se están estudiando redes que se auto-optimizan mediante una continua organización en los niveles nano o microscópicos por medio de intercambios reversibles; se trata de procesos biomiméticos. No se debe dejar de lado el hecho de que este enfoque es necesariamente multidisciplinar: en los materiales híbridos de tipo sol-gel se da la unión de la ciencia de materiales, la química, la física y la biología, con otras como la medicina o la ingeniería molecular [12]. La química de materiales híbridos conduce a la construcción de materiales seguros, eficientes y de acuerdo con los principios verdes. Se trata de una armonización entre la naturaleza y el ingenio humano.

## 1.2. Caracterización Superficial

En todas las aplicaciones prácticas descritas en la sección anterior para los xerogeles silíceos modificados orgánicamente, el funcionamiento se basa en las interacciones superficiales que sea capaz de establecer el xerogel con otras especies o con otros medios. Las propiedades clave de estos materiales son la textura porosa y la química superficial. Por tanto, las propiedades superficiales del sólido son clave en su aplicabilidad y determinan factores como el rendimiento, la versatilidad y la selectividad. Además, la determinación de las propiedades superficiales es crucial para llegar a conocer los mecanismos de respuesta de las distintas aplicaciones [13].

### 1.2.1. Propiedades superficiales

La superficie de los sólidos tiene propiedades diferentes a las del interior del sólido o *bulk*. Como representa la *Figura 1.1*, los átomos de la superficie se encuentran más próximos unos de otros debido a que en al menos una dirección del espacio no tienen átomos vecinos con los que interactúen o formen enlace, por lo que el balance de fuerzas estructura la superficie de manera que disminuye la separación entre los átomos. En cambio en el interior los átomos encuentran átomos vecinos en todas las direcciones con los que establecen interacciones y enlaces químicos. Por ello, tanto la estructura como la energía implicada son diferentes en la superficie con respecto al interior del sólido. Esto hace que las propiedades superficiales deban estudiarse de forma separada, y además requieren especial atención en el caso de materiales con elevada área superficial, como los materiales porosos.



*Figura 1.1. Imagen esquematizada de una superficie sólida*

Las propiedades superficiales dependen de la naturaleza química de los átomos y grupos que componen el sólido, de la distribución de estos grupos y de las distintas estructuras

a que dan lugar. Estos factores, que son los mismos que gobiernan las interacciones en el interior del sólido, en la superficie dominan el balance de fuerzas confiriendo al sólido propiedades específicas. Así, podemos distinguir entre propiedades superficiales físicas, que vienen determinadas por la extensión de la superficie o área superficial y por la morfología y estructuras que ésta adopta, y propiedades superficiales químicas, que vienen dadas por la naturaleza y distribución de las especies que componen la superficie del sólido. La morfología de la superficie confiere al sólido sus propiedades texturales, como microporosidad. La disposición, cantidad y tipo de grupos superficiales modularán, por ejemplo, los valores de distintas propiedades superficiales como la adherencia, tensión superficial, entalpía superficial y reactividad [14]. El conocimiento y control de estas propiedades son herramientas esenciales para el desarrollo de las aplicaciones de los materiales porosos, y concretamente de los xerogeles síliceos híbridos, cuya síntesis permite, mediante el ajuste cuidadoso de ciertos parámetros, un diseño casi personalizado de las características finales del producto.

Por ser las más interesantes desde el punto de vista de la mayoría de las aplicaciones de los xerogeles híbridos, y tocar directamente con el ámbito de este trabajo, nos centraremos a continuación en las propiedades superficiales químicas de los sólidos.

1.2.2. *Química superficial*

Las propiedades químicas superficiales de los materiales vienen dadas por la naturaleza de los átomos que forman parte de la superficie y por su cantidad y distribución sobre la misma. Estos átomos y grupos se encuentran expuestos al medio exterior al sólido, y por lo tanto son susceptibles de interactuar con otras especies. En la *Figura 1.2* se representan ejemplos de dichas interacciones. Se trata de procesos físico-químicos que tienen lugar en la interfase entre dos medios y pertenecen al ámbito de la Química de Superficies.

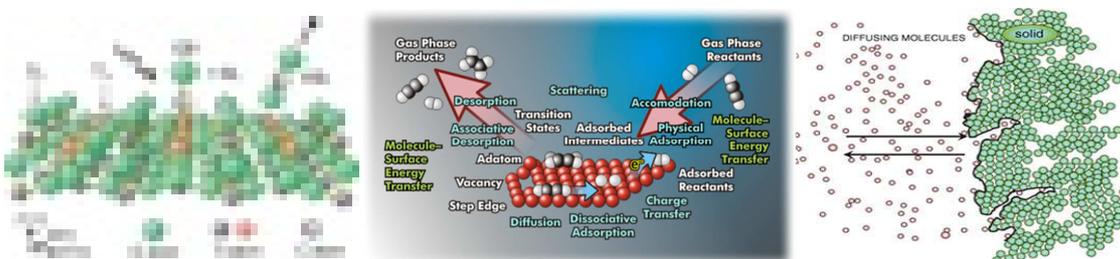
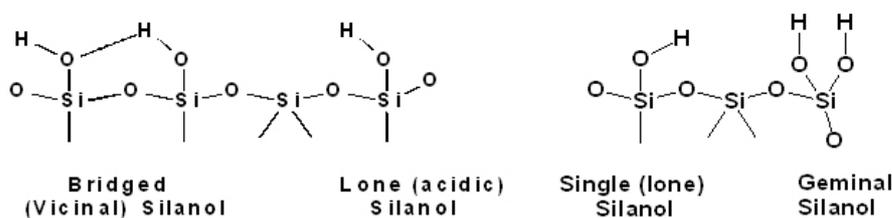


Figura 1.2. Ejemplos de interacciones químicas superficiales

En los xerogeles síliceos, la superficie se encuentra poblada de grupos -OH. Mientras que en el interior del sólido la red se compone de enlaces Si-O-Si, en superficie los átomos de

oxígeno se encuentran protonados formando grupos silanoles Si-OH. Esto confiere polaridad a la superficie, que será más o menos polar en función de la densidad superficial de grupos -OH. La polaridad superficial es una de las propiedades químicas superficiales de los xerogeles. Además, la presencia de estos grupos aporta acidez superficial, que es otro concepto químico relativo al tipo de interacciones que podrán darse en la superficie de los xerogeles. La fuerza ácida viene dada por la concentración o densidad superficial de grupos silanoles, por lo que como vemos, la polaridad y la acidez superficiales tienen el mismo origen.

Hay que tener en cuenta que, como muestra la *Figura 1.3*, en la superficie de los materiales síliceos coexisten varios tipos de grupos silanoles, los cuales pueden interaccionar de formas diferentes. Por ejemplo, hay grupos silanoles anfóteros, cuya carga depende del pH. Por encima de un cierto pH estos grupos se desprotonan formando grupos -O-. También hay grupos Si-OH que participan en enlaces de hidrógeno; en definitiva las propiedades de estos grupos pueden variar de unos a otros dentro del mismo material en función de características tales como el orden cristalino o semicristalino, la porosidad o el entorno físico-químico [15]. Es decir, la superficie de los materiales síliceos, y en general cualquier superficie sólida, es heterogénea.



*Figura 1.3. Grupos silanoles presentes en la superficie de los xerogeles síliceos*

Esta heterogeneidad superficial se manifiesta en las propiedades químicas superficiales, pero también en la estructura, en los tamaños de poro, y en todas las propiedades de la superficie. En el caso de los xerogeles, la densidad superficial de grupos silanoles disminuye cuando aumenta el área superficial, por lo que la heterogeneidad es una de las propiedades clave que determinan su química superficial. A este respecto, la heterogeneidad superficial es la razón por la cual se dice que en estado sólido hay un “efecto del medio” que consiste en la variabilidad, versatilidad y gradación de las propiedades químicas superficiales. En el caso de materiales porosos como los xerogeles síliceos este punto es de especial relevancia, dada la gran extensión de su superficie.

La química superficial es todavía más versátil en los xerogeles híbridos. Los xerogeles síliceos híbridos son materiales síliceos funcionalizados en los que algunos de los grupos -OH

superficiales se han sustituido un grupo orgánico  $-R$ , quedando en la superficie grupos  $Si-R$  y también grupos silanoles  $Si-OH$  sin funcionalizar. De modo que se reduce la densidad superficial de grupos  $-OH$  y, dependiendo de la cantidad y naturaleza química de los grupos modificadores  $-R$  introducidos, la polaridad también disminuye. Asimismo debemos considerar el tamaño de los grupos  $-R$ , ya que pueden apantallar a los grupos  $-OH$  que quedan sin modificar. Este efecto de disminución de la polaridad, controlable en la síntesis de los xerogeles, influye en propiedades macroscópicas del material como su hidrofilia e hidrofobia. Por su parte, el número de enlaces de red  $Si-O-Si$  también se ve reducido como consecuencia de la modificación orgánica con grupos más voluminosos [16]. En la *Figura 1.4* se representan los distintos tipos de átomos de silicio, tanto en el interior del material como en la superficie sólida, según pueden caracterizarse por espectroscopia RMN de  $^{29}Si$ . Se puede apreciar la sustitución de grupos  $-OH$  por grupos metilo en un xerogel híbrido. Esta estructura ilustra especialmente el concepto de heterogeneidad superficial.

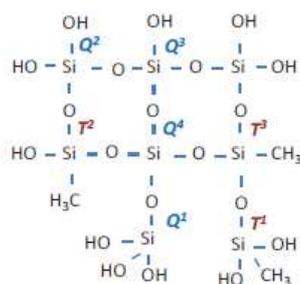


Figura 1.4. Estructura química de un material síliceo híbrido [16]

La química superficial por lo tanto, se caracteriza por la presencia de una cierta polaridad, hidrofilia o hidrofobia y acidez o basicidad superficiales. En los xerogeles síliceos híbridos los grupos  $-R$  modulan la polaridad, hidrofilia e hidrofobia, mientras que los centros ácidos superficiales son los grupos  $-OH$ , y los centros básicos serían los grupos silanoles desprotonados. No obstante, más que de centros ácidos y básicos se habla de sitios reactivos frente a  $H^+$  u  $OH^-$ . Dichos centros pueden tener carácter ácido-básico de Brønsted si nos referimos a la capacidad de intercambio de  $H^+$ , o de Lewis, si atendemos a la capacidad de intercambio de electrones. Está aceptado agrupar y considerar, por un lado, aquellas especiesceptoras de protones junto a las donadoras de electrones (grupos con carga asociada negativa), y por otro, a los grupos superficiales donadores de protones junto a los aceptores de electrones (carga asociada positiva) [17]. Evidentemente es posible también que la superficie tenga propiedades redox, aunque en el caso que nos ocupa no es lo más frecuente.

Como consecuencia de las propiedades que se han descrito en este apartado la superficie de los xerogeles presenta reactividad superficial, siendo posibles las interacciones físico-químicas del sólido con su entorno, como por ejemplo la protonación y desprotonación de los grupos silanoles. Estas interacciones pueden ser específicas o no específicas: los sólidos con enlaces químicos fuertes o especies iónicas presentan interacciones energéticas con especies polares, mientras que los sólidos con baja energía de enlace son más apolares, y predomina su interacción con especies apolares [14]. En resumen, son las características del sólido las que determinan el tipo y la fortaleza de sus interacciones con otras especies, y rigen, por tanto, su química superficial.

### *1.2.3. Caracterización de la polaridad superficial*

La caracterización de la polaridad superficial, así como el conocimiento de las interacciones interfaciales, son determinantes para las distintas aplicaciones de los xerogeles silíceos híbridos [7]. Por ejemplo, en la encapsulación de moléculas activas, el entorno químico de las moléculas determina las propiedades y el comportamiento del material activo. En los sensores ópticos, el rendimiento, la sensibilidad y selectividad dependen de la dispersión de moléculas orgánicas en el interior del material, fenómeno que viene condicionado también por la química superficial del sólido. En catálisis, la actividad y selectividad de los catalizadores vienen dadas por la naturaleza, tipo y fuerza ácida de los centros o sitios activos. En cualquiera que sea la aplicación que se vaya a dar al xerogel, se deben conocer la química superficial y la polaridad de la superficie.

Sin embargo, la heterogeneidad superficial de los sólidos porosos, junto con los defectos e impurezas de su estructura, dificultan su caracterización. Es difícil encontrar técnicas que se centren en un aspecto concreto, y como vamos a ver a continuación, la tendencia es combinar metodologías que, bien complementadas, pueden dar información útil acerca de las distintas propiedades de los materiales. Generalmente se aplican técnicas de adsorción en fase líquida o gaseosa, en las que además de las propiedades químicas (polaridad, funcionalización, grupos y cargas eléctricas superficiales), que dan lugar a diferentes entornos de poro, influye la textura porosa del material. Así, por ejemplo, la calorimetría de inmersión se basa en la adsorción sólido-líquido y depende del área superficial y de la textura porosa, además de las propiedades del disolvente y la naturaleza química del sistema sólido-líquido [18].

Por otra parte, la polaridad es un término ambiguo, y lo mismo sucede con los conceptos de hidrofilia e hidrofobia [19]. No son propiedades fácilmente cuantificables, por lo que es preferible medir magnitudes físicas como la fuerza del campo electrostático superficial

[20, 21] o propiedades termodinámicas como la energía libre superficial o energía de interacción [21-23], aunque en estos casos se precisen modelos teóricos y termodinámicos más o menos complejos [14, 24, 25]. Otra aproximación es evaluar directamente la reactividad del sólido en reacciones-modelo enfocadas a su aplicación [10, 26]. Por último, una práctica común es la realización de estudios comparativos mediante distintas técnicas [15, 27, 28], que permiten caracterizar de forma cualitativa o semi-cuantitativa propiedades como la acidez superficial, la carga superficial, la polaridad o la partición hidrofílica / hidrofóbica de las superficies.

Las técnicas de caracterización superficial son variadas y complejas, y deben emplearse simultáneamente para tener una visión de conjunto de las propiedades del sólido. Entre los métodos más utilizados para la caracterización de la polaridad superficial están las medidas de adsorción de gases (cromatografía de gas inversa, adsorción isoterma, desorción a temperatura programada), las reacciones modelo, las medidas de adsorción de líquidos por calorimetría de inmersión, los análisis termogravimétricos, la utilización de moléculas-sonda, las medidas del ángulo de contacto y las herramientas de modelado teórico. Junto a estas técnicas se emplean otras espectroscópicas (espectroscopias fotoelectrónicas, espectroscopias infrarroja y Raman, resonancia magnética nuclear) con el objeto de elucidar la estructura química de los materiales.

De lo expuesto hasta el momento se desprende la relevancia que tiene el desarrollo de técnicas de análisis superficial precisas y reproducibles, cuya sensibilidad permita establecer métodos de análisis fiables para evaluar la polaridad superficial de los sólidos porosos. Además, esta evaluación debe basarse en medidas experimentales de parámetros químicos energéticos superficiales de los materiales [29], ya que de otro modo propiedades como la polaridad se tornan difusas y difícilmente cuantificables. Dentro de este marco vamos a centrarnos a continuación, y a lo largo de todo el trabajo, en la calorimetría de inmersión como técnica de caracterización para xerogeles híbridos.

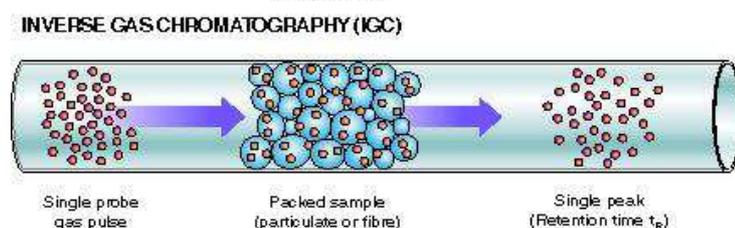
#### *1.2.4. Técnicas para el estudio de la polaridad superficial*

A continuación vamos a analizar comparativamente otras técnicas de caracterización de la polaridad superficial de materiales porosos, distintas de la calorimetría de inmersión. Nos centraremos en las técnicas que se han mencionado en el Apartado 1.2.3, y repasaremos las ventajas e inconvenientes que plantean.

Las técnicas más utilizadas en caracterización de materiales porosos, tanto en lo relativo a su polaridad y acidez como en la caracterización textural de los mismos, son las de adsorción de gases. La isoterma de adsorción de un gas como el  $\text{NH}_3$  permite evaluar en cierto modo la acidez, o de forma más precisa, la reactividad del material frente a  $\text{NH}_3$  [15]. En ese caso lo que

se evalúa es la densidad superficial de sitios ácidos (o reactivos frente al amoníaco). La forma de la isoterma puede dar una idea de la fortaleza de las interacciones superficiales. Este experimento suele y debe ir acompañado de otro de desorción a temperatura programada (TPD, del inglés Temperature Programmed Desorption), con el objetivo de obtener, al cabo de varios ciclos, datos de acidez fiables y reproducibles. El principal inconveniente es por lo tanto el tiempo de trabajo, así como los costes operacionales, relacionados con las temperaturas y presiones empleadas. Por lo demás, estas técnicas comparten el fundamento físico-químico de la calorimetría de inmersión; son técnicas fiables y reproducibles.

Una técnica basada en la adsorción isoterma de gases es la cromatografía de gas inversa (IGC, del inglés Inverse Gas Chromatography). En este caso el material poroso debe disponerse en forma de columna cromatográfica, y a través de él se hacen pasar el gas o los gases cuya interacción se desee evaluar. Lo habitual es utilizar gases de diferente polaridad y hacer experimentos a distintas temperaturas. Posteriormente los parámetros de retención en la columna permiten evaluar la polaridad del material empleado y calcular la energía libre superficial y sus componentes específico y dispersivo. Se ha visto que los resultados obtenidos con esta técnica se correlacionan bien con los de calorimetría de inmersión [20], de tal punto que se da cierto paralelismo entre las entalpías de adsorción y las entalpías de inmersión. En cuanto a las desventajas que plantea el método, fundamentalmente son las mismas que en el caso anterior: las temperaturas de trabajo con gases y el tiempo operacional. En la *Figura 1.5* se representa el esquema de funcionamiento de la cromatografía de gas inversa. En este caso el relleno de la columna sería el material poroso a caracterizar.



*Figura 1.5. Cromatografía de gas inversa*

Otra metodología enfocada a valorar la polaridad superficial consiste en llevar a cabo reacciones modelo similares a las que deben tener lugar en la aplicación final del material. Esta opción es especialmente atractiva en el caso de catalizadores [10], pero en lugar de caracterizar la reactividad de forma cuantitativa, se realizan medidas relacionadas con los requisitos de la aplicación como la conversión y el rendimiento. Es decir, se trata de evaluaciones indirectas y cualitativas de la polaridad superficial. Otra peculiaridad de estos métodos es que se ciñen a la

aplicación concreta del material [26], por lo que no queda caracterizada ninguna propiedad intrínseca que tenga que ver con su polaridad superficial. Son vías útiles, pero de menor alcance que la calorimetría de inmersión.

La acidez superficial de materiales silíceos puede evaluarse por titulación potenciométrica [15], técnica basada en la adsorción sólido-líquido y reacciones ácido-base, que permite evaluar el comportamiento de la carga superficial en disolución acuosa. El método consiste en aumentar progresivamente el pH de la disolución, que se va registrando hasta que el material comienza a disolverse. De este modo se estudia la variación de la carga superficial con el pH, y se pueden obtener la constante de acidez y el punto de carga cero mediante el empleo de modelos teóricos. Es una técnica muy limitada al tipo de material, y presenta el inconveniente de que las moléculas de agua interactúan con la superficie y pueden enmascarar las medidas.

Los análisis termogravimétricos (TGA, del inglés Thermo-Gravimetric Analysis) permiten calcular la pérdida de masa que tiene lugar durante la deshidroxilación de los materiales porosos, la cual corresponde a la pérdida de los grupos  $-OH$  superficiales reactivos, y así es posible estimar la densidad superficial de grupos  $-OH$ . De nuevo, es una medida indirecta y semi-cuantitativa de la polaridad superficial, aplicable sólo en aquellos materiales porosos con grupos superficiales  $-OH$ . Además las temperaturas de deshidroxilación son superiores a  $300\text{ }^{\circ}C$ , y al mismo tiempo se debe trabajar a temperaturas en que la estructura del material sea estable, por tanto muchas veces no se puede llevar a cabo la deshidroxilación completa [30]. Por otro lado, la técnica aporta simultáneamente otro tipo de información, como la cantidad de vapor de agua pre-adsorbido en las muestras. Es una técnica sensible y reproducible, aunque no muy precisa. Sin embargo no es capaz de aportar datos de energía superficial u otros valores intrínsecos del sólido, por lo que en este sentido no es comparable con la calorimetría de inmersión.

Se ha descrito también el uso de moléculas-sonda para evaluar la polaridad superficial de materiales híbridos tipo sol-gel [31]. Estas moléculas-sonda se introducen en la porosidad del material y quedan retenidas según su afinidad por la superficie del mismo. Se pueden utilizar moléculas fluorescentes, de modo que su posterior detección y cuantificación por espectroscopia UV-visible permite evaluar la densidad superficial de sitios activos. Además, el comportamiento espectral (anchura y posición de los picos) permite evaluar los diferentes entornos de poro y los distintos tipos de interacciones superficiales. Es un método similar al de adsorción de gases, ya que se basa en la utilización de una molécula para evaluar la reactividad superficial frente a la misma. La diferencia es que en este caso la molécula-sonda queda atrapada en la estructura del material durante su formación, por lo que no son necesarios

equipos de gases y los costes operacionales se reducen al uso de la espectroscopia UV-visible. El principal inconveniente en este caso es la dificultad de encontrar una molécula-sonda apropiada, que sea idónea para la evaluación del material que queramos caracterizar. Las investigaciones se centran en la búsqueda de colorantes adecuados. También se pueden utilizar otras moléculas sonda con afinidad por la superficie del sólido, como el  $\text{NH}_3$ , y detectarlas posteriormente mediante técnicas cromatográficas. Por otro lado, la información obtenida es de tipo cualitativo, por lo que comparativamente, la calorimetría de inmersión es una alternativa más sencilla y permite calcular directamente parámetros intrínsecos superficiales a partir de la medida experimental.

Una técnica que se ha empleado de forma frecuente para evaluar la polaridad superficial (y en concreto la hidrofilia e hidrofobia de superficies) es la medida del ángulo de contacto. El procedimiento se basa en medidas muy precisas del ángulo que forma una gota de un líquido con la superficie lisa del sólido. Aunque habitualmente se emplea agua, también se pueden utilizar líquidos de diferentes polaridades. Para ello el sólido debe disponerse en forma de capa fina o *film* lo más delgado posible, por tanto no es una técnica aplicable a todo tipo de matrices. En la *Figura 1.6* se esquematiza el sistema de medida o goniómetro, y se pueden apreciar tres imágenes de diferentes ángulos de contacto. Las medidas del ángulo de contacto se relacionan directamente con valores intrínsecos del sólido como la tensión superficial o energía superficial a través de modelos matemáticos y aproximaciones numéricas [17, 32]. Es una técnica moderna que se ha desarrollado y ha evolucionado a la par que la calorimetría de inmersión, con la que comparte la mayor parte de los fundamentos teóricos para el cálculo de la energía superficial [14, 32]. Las medidas del ángulo de contacto se utilizan para la determinación de la energía superficial de materiales híbridos tipo sol-gel [22], y posibilitan también el cálculo de sus componentes dispersivo y polar. El método es altamente sensible, si bien no tan preciso como la calorimetría de inmersión, ya que no contempla la pre-desgasificación de las muestras, y el vapor de agua pre-adsorbido en estas puede modificar la medida.

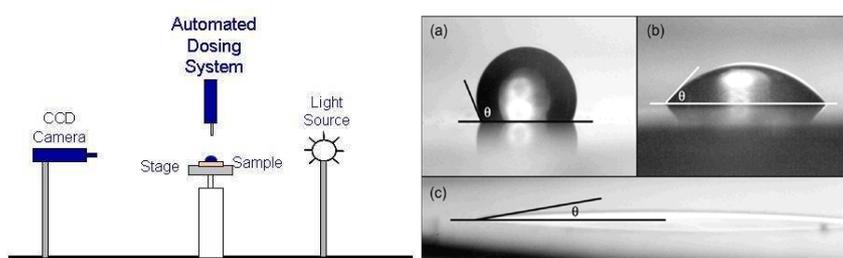


Figura 1.6. Sistema de medida del ángulo de contacto e imágenes registradas por el goniómetro

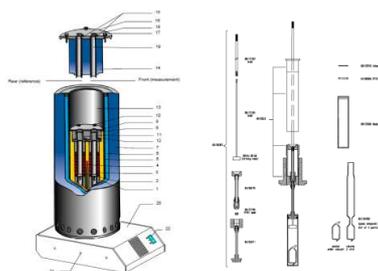
Por último, otra herramienta de elevada utilidad a la hora de caracterizar la energía superficial de materiales porosos la representan los modelos teóricos. Se basan en complejos cálculos matemáticos y termodinámicos no exentos de aproximaciones. Deben utilizarse de forma auxiliar junto con las técnicas que se han descrito, para cotejar los resultados obtenidos. En algunas de las técnicas que hemos visto, de hecho, es indispensable un modelo teórico o semi-empírico que fundamente los cálculos. La comparación con modelos teóricos independientes siempre afianza los resultados [23, 33] y permite elucidar posibles errores en el método o desvela posibles fallos en las hipótesis de trabajo.

No hay que obviar que junto con todas las técnicas que se han descrito, deben emplearse técnicas espectroscópicas para analizar la estructura química del material. Sin este tipo de análisis la caracterización de la polaridad superficial no es completa: para interpretar los resultados obtenidos debe conocerse bien la estructura del sólido, ya que muchas veces, las diferencias en la estructura explican diferencias en la reactividad [26].

### 1.3. Calorimetría de Inmersión

La calorimetría de inmersión permite medir el cambio de energía producido cuando un sólido es sumergido en un líquido. Esta variación energética se denomina entalpía de inmersión y está relacionada con las interacciones que se producen entre la superficie del sólido y las moléculas del líquido, y se manifiesta en un aumento de la temperatura del sistema.

El procedimiento experimental consiste en romper una ampolla de vidrio donde se aloja la muestra que ha sido sellada a vacío, en el seno de un disolvente líquido. El disolvente entra en la ampolla debido al vacío, de tal modo que la muestra queda inmersa en el disolvente y la ampolla se llena. Este proceso tiene lugar en el interior de una celda metálica provista de un pistón, que al bajar presiona la ampolla de vidrio y ocasiona su rotura. La celda calorimétrica tiene acoplado un termopar, y en el interior del equipo calorimétrico la variación de la temperatura se mide con gran precisión por comparación con una celda de referencia. La *Figura 1.7* muestra los distintos elementos del equipo de medida.



*Figura 1.7. Calorímetro de inmersión, celdas calorimétricas con pistón y ampollas de vidrio*

Se puede obtener así un valor fiable de la entalpía de inmersión. El valor de la entalpía de inmersión aporta información valiosa acerca de las propiedades físico-químicas del sólido, y permite evaluar la polaridad superficial por medio del cálculo de ciertos parámetros entálpicos, como son las contribuciones apolares (Lifshitz-Van der Waals) y polares (ácido y base de Lewis) a la entalpía superficial del sólido. Por lo tanto, esta técnica es útil a la hora de comprender el funcionamiento de los xerogeles híbridos en sus aplicaciones, mientras que la información que aporta puede ser de ayuda para optimizar la síntesis de los xerogeles y ajustar sus propiedades superficiales según la aplicación deseada.

### 1.3.1. *Calorimetría de inmersión: precedentes*

La calorimetría de inmersión es una técnica consolidada con un desarrollo de varias décadas [34], útil para la caracterización de distintas propiedades superficiales de los sólidos porosos y que permite cuantificar aspectos termodinámicos que otras técnicas no pueden evaluar. Se ha utilizado para la caracterización de materiales porosos desde la década de los 50, aunque a partir de 1970 [35] y especialmente en la década de los 80 y 90 se intensificó su uso para evaluar las propiedades químico-físicas superficiales de diferentes matrices: óxidos minerales, sílices, aluminosilicatos, zeolitas, materiales tipo sol-gel, grafito y carbones activos.

Los primeros estudios, en los años 50 y 60, se centran en el seguimiento de cambios estructurales en óxidos inorgánicos. La deshidratación y deshidroxilación de los óxidos da lugar a cambios en las entalpías medidas. En esta época también se va definiendo el procedimiento experimental, y la técnica queda establecida como un instrumento valioso para la caracterización, fundamentalmente, de óxidos porosos. Sin embargo a partir de 1970 la calorimetría de inmersión se aplica en un rango más amplio de matrices y con diferentes objetivos. Así, se establece como una técnica versátil, de utilidad tanto en la caracterización textural de materiales porosos (estudio de la microporosidad, estimación del volumen de poros y del área superficial) como en la evaluación de la polaridad superficial e incluso en la valoración de parámetros estructurales como la cristalinidad. Paralelamente se desarrolla el marco teórico y termodinámico, y se perfecciona el método experimental [36].

A finales del siglo XX, como ya hemos dicho, se extiende la aplicación de la calorimetría de inmersión para la determinación de las propiedades superficiales y texturales de sólidos, y se aplica especialmente en materiales carbonosos. En la década de los 90 aumenta de forma considerable el número de publicaciones centradas en la utilización de la calorimetría de inmersión para la evaluación de la polaridad superficial y de la partición hidrofílica /

hidrofóbica [37]. De este modo queda consolidada como una técnica de caracterización de materiales porosos, capaz de evaluar diversos aspectos de la naturaleza físico-química de las superficies [38].

Más recientemente, en la década de los 2000 se ha desarrollado un modelo [14, 30, 39] que relaciona el valor de la entalpía de inmersión con parámetros termodinámicos intrínsecos de la superficie sólida, como son la entalpía superficial y las contribuciones entálpicas superficiales de los grupos apolares, ácidos y bases de Lewis. Esta es quizá la aplicación más interesante de la calorimetría de inmersión, ya que ninguna otra técnica de caracterización de la polaridad puede describir por sí sola de forma precisa las propiedades intrínsecas superficiales.

La calorimetría de inmersión se ha utilizado ampliamente para la caracterización de sólidos finamente divididos con superficies de energía moderadas o elevadas [40-42]. Su alcance no sólo abarca la evaluación de la polaridad superficial [21, 23, 43] sino que también se ha comprobado su utilidad para evaluar la capacitancia [44] y se aplica frecuentemente al estudio de la porosidad (caracterización textural) [33]. La técnica ha demostrado ser fiable para la comparación de muestras sólidas, mejor o similar a otras en la evaluación de las propiedades energéticas superficiales. Por su sencillez resulta una buena opción para la caracterización de materiales micro y mesoporosos como los xerogeles silíceos híbridos, así como para la determinación de sus componentes energéticos superficiales. No obstante, la calorimetría de inmersión debe utilizarse en combinación con otras metodologías de caracterización superficial ya que todas ellas ofrecen una visión parcial, y sólo la conjugación de los resultados de varias técnicas puede describir completamente las propiedades superficiales de los materiales.

### *1.3.2. Caracterización de la energía superficial por calorimetría de inmersión*

La aplicación de la calorimetría de inmersión se basa en los estudios termodinámicos teóricos de Pouillet y Young acerca de los procesos de adsorción y mojado en la primera mitad del siglo XIX. Los conceptos de calor de mojado y entalpía de inmersión se desarrollan a lo largo del siglo XX, con varias publicaciones que tratan el modelo teórico en el cual se basa la metodología experimental. Destacan los trabajos de Harkins-Jura [45] y de Laffitte-Rouquerol [35] en los que se trata la aplicación de la calorimetría de inmersión al estudio de sólidos pulvulentos y se definen los conceptos clave del modelo teórico: inmersión, mojado, calor de inmersión.

Más tarde, con las teorías de Van Oss-Good-Chaudhury [46], se desarrolla el modelo teórico termodinámico que define los conceptos de energía superficial, tensión superficial, energía libre interfacial y los relaciona con las interacciones físico-químicas de la superficie del

sólido. Al mismo tiempo deja atrás conceptos como el de polaridad o hidrofobia, e introduce las distintas componentes de la tensión superficial de los sólidos basadas en los distintos tipos de interacciones interfaciales. Estas teorías permiten aplicar la calorimetría de inmersión a la evaluación experimental cuantitativa de propiedades intrínsecas de los materiales sólidos porosos. Así, se han manejado para caracterizar por calorimetría de inmersión un amplio rango de sólidos minerales como carbonatos, arcillas y sulfuros [14] e incluso aluminosilicatos modificados orgánicamente [30]. Sin este tipo de desarrollos termodinámicos, el resultado de los experimentos de inmersión es un valor complejo, de difícil interpretación ya que implica a diversos parámetros.

Las determinaciones que es posible realizar mediante calorimetría de inmersión han contribuido a ampliar y mejorar los conocimientos existentes acerca de fenómenos de la Química de Superficies como la adsorción [47], el ángulo de contacto [32], o los tipos de interacciones electrónicas superficiales [13]. A la luz de estos resultados, se ha visto que la caracterización de la energía superficial de materiales microporosos es más útil y relevante que las valoraciones de la acidez o polaridad superficiales, y se han desarrollado interesantes estudios [13, 23] donde se correlacionan estos resultados con los valores de energía superficial calculados teóricamente a partir de experimentos de adsorción, que utilizan modelos independientes.

Podemos concluir que la calorimetría de inmersión es una herramienta valiosa para caracterizar la energía superficial de materiales porosos, ya que permite evaluar sus propiedades químicas superficiales de forma cuantitativa y se basa en medidas experimentales directas de parámetros intrínsecos de la superficie.

### 1.3.3. Caracterización superficial de xerogeles híbridos

Si bien todas las técnicas que hemos ido enumerando son técnicas de caracterización superficial reconocidas, pocas de ellas han sido aplicadas a la caracterización de la polaridad de xerogeles híbridos. De hecho, es difícil encontrar estudios que caractericen de forma precisa la polaridad superficial, acidez o hidrofilia / hidrofobia de xerogeles híbridos, a no ser que los estudios se refieran a una aplicación muy concreta como es el caso de las reacciones modelo empleadas en [10] y [26]. Pero incluso en estos casos, la polaridad no queda caracterizada ni cuantificada en una magnitud, sino que simplemente se pone a prueba el material en la que será su aplicación final y se observan las diferencias de comportamiento en función de la cantidad de modificadores añadidos y, en general, de su estructura.

Se han llevado a cabo algunos intentos de establecer un método que permita caracterizar de forma sencilla la polaridad superficial de xerogeles híbridos: tal es el caso de la investigación realizada con el colorante ET(33) como molécula sonda para la evaluación de la polaridad superficial de xerogeles síliceos híbridos [31]. Sin embargo este estudio carece de un modelo teórico bien desarrollado en el que fundamentar los cálculos, y no deja de ser, todavía, un análisis cualitativo comparativo de polaridad superficial. Acaso el avance más significativo los representa la utilización de medidas del ángulo de contacto para obtener la energía superficial de xerogeles modificados [22], con las que se consigue evaluar el efecto de la modificación estructural en la energía superficial y por tanto, en el comportamiento del material en su aplicación. La medida del ángulo de contacto es sensible y reproducible, pero como hemos comentado anteriormente no tiene tanta precisión como la calorimetría de inmersión debido a que se realiza sobre las muestras sin desgasificar. Por esto y por la sencillez de la técnica, es preferible la calorimetría de inmersión para determinar la energía superficial de los xerogeles síliceos híbridos.

No obstante, como vamos diciendo, no se ha establecido ningún método para evaluar las propiedades energéticas superficiales de xerogeles híbridos. Los análisis más habituales que se realizan sobre este tipo de materiales sol-gel son aquellos destinados a evaluar su estructura química (espectroscopia IR, resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  o  $^1\text{H}$ ), su estructura cristalina (difracción de rayos X), su composición y estabilidad (análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido), su morfología (microscopías electrónicas) y su textura porosa (adsorción isoterma de gases  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ ) [16]. Algunas de estas técnicas pueden ofrecer información útil de cara a la caracterización de la polaridad (como la densidad superficial de grupos  $-\text{OH}$  a partir de los análisis termogravimétricos), pero no aportan datos intrínsecos de la superficie del sólido, que son los verdaderamente útiles y valiosos a la hora de comprender las interacciones que se producen entre el sólido y el medio en que se encuentra.

Hemos visto también que este tipo de datos sí puede darlos la calorimetría de inmersión de forma precisa y fiable. El método microcalorimétrico es elevadamente sensible, y frente al resto de técnicas de caracterización de la polaridad superficial presenta las ventajas de que es aplicable a cualquier tipo de matriz porosa, es una técnica sencilla en su uso y de bajos costes operacionales, a la vez que segura y respetuosa con el medio ambiente. La calorimetría de inmersión se ha aplicado a una amplia variedad de materiales síliceos, sílices amorfas y aluminosilicatos modificados orgánicamente, zeolitas y materiales carbonosos, para la evaluación de propiedades como acidez superficial [27], partición hidrofílica / hidrofóbica [39], polaridad superficial [21, 28] y energía característica [23, 25]. Pero hasta la fecha nunca se ha utilizado en xerogeles síliceos híbridos. En la novedad que ello representa radica el interés

innovador de este trabajo, que desarrolla un método de caracterización por calorimetría de inmersión para determinar la energía superficial, así como sus componentes apolares (Lifshitz-Van der Waals) y polares (ácido y base de Lewis), de xerogeles síliceos modificados orgánicamente.

#### 1.3.4. Contribución al desarrollo de sensores de fibra óptica selectivos

La determinación de la entalpía superficial de xerogeles síliceos híbridos y de las contribuciones entálpicas polares (ácido y base de Lewis) y apolares (Lifshitz-Van der Waals), dentro de la línea de investigación del grupo de Química Inorgánica, puede resultar útil de cara a la comprensión de los mecanismos que gobiernan su aplicación en sensores de fibra óptica.

El Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra viene trabajando en el campo de los sensores híbridos sol-gel desde hace unos diez años y se han desarrollado sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC's, del inglés Volatile Organic Compounds) [6, 16], así como un sistema de medida y procesamiento de datos que se puede apreciar en la *Figura 1.8*. Como elemento sensor se emplean xerogeles síliceos híbridos obtenidos a partir de tetraetoxisilano (TEOS) y precursores híbridos. Los elementos sensores se depositan sobre la fibra óptica en forma de película delgada lo más homogénea posible. La interacción del xerogel con las moléculas del analito a detectar varía sus propiedades ópticas. Se mide la potencia óptica reflejada en función de la longitud de onda y de la concentración de analito. Las medidas que se han llevado a cabo demuestran que la sensibilidad es mayor cuando se emplean xerogeles de mayor área superficial, con menor tamaño de poro y mayor capacidad de adsorción. Para las sustancias analizadas, la mayor sensibilidad corresponde a los xerogeles sin modificar orgánicamente [6]. Los xerogeles híbridos poseen menores fuerzas de atracción, por lo que se debilita la interacción, disminuye la capacidad de retención y por lo tanto la señal de respuesta es menor. Este es un claro efecto de la polaridad superficial [16]. También se ha observado que sólo es posible la reversibilidad de la medida en aquellos xerogeles sintetizados a pH básico [6].



*Figura 1.8. Dispositivo de medida para sensores de fibra óptica, UPNA*

El desarrollo de estos estudios pone de relevancia las diferentes posibilidades de mejora que se pueden llevar a cabo en este tipo de dispositivos, prometedores sin duda de cara al futuro y con aplicabilidad directa en el campo de la evaluación o medida de contaminantes, ya sea cualitativa o cuantitativa. Estas mejoras [16] pasan por el ajuste de la polaridad superficial, y se ha propuesto el uso de xerogeles más hidrófobos (con mayor porcentaje de modificadores o con grupos modificadores más apolares) para aumentar la sensibilidad; o el diseño de xerogeles modificados con grupos funcionales para incrementar la selectividad de los sensores. La respuesta de los xerogeles frente a analitos gaseosos como los VOC's es un proceso complejo, en el que la calorimetría de inmersión puede arrojar luz al aportar información sobre la energía de interacción entre el xerogel y los VOC's y sobre la naturaleza química del sistema sólido-líquido [7].

Este trabajo presenta un método de caracterización de xerogeles híbridos por calorimetría de inmersión, que en definitiva constituye una herramienta poderosa para continuar y perfeccionar el desarrollo de sensores de fibra óptica selectivos constituidos por xerogeles silíceos híbridos. Se trata de la microcalorimetría de inmersión como técnica de caracterización de la química superficial de xerogeles silíceos híbridos.

#### **1.4. Fundamento teórico del método**

La calorimetría de inmersión permite medir la energía o calor (entalpía) desprendida cuando un sólido poroso o finamente dividido es inmerso en un líquido. La técnica microcalorimétrica mide las diferencias de temperatura entre una celda de referencia que contiene sólo líquido, y otra celda en cuyo interior hay, además del disolvente, una ampolla de vidrio donde tiene lugar la inmersión del sólido en el líquido. La integración de la señal (pico) del flujo de calor con respecto al tiempo da el valor de la entalpía del proceso. Para relacionar las medidas calorimétricas con las propiedades superficiales características del sólido, en concreto con la entalpía total superficial y las distintas contribuciones a ésta, es preciso evaluar detalladamente el proceso de inmersión. Dicho proceso engloba dos fenómenos que tienen lugar de forma consecutiva: la adsorción de una película de vapor sobre la superficie del sólido puro y el mojado del sólido.

El proceso de adsorción tiene lugar en la celda de medida cuando la ampolla sellada a vacío se rompe. La baja presión que encuentra el líquido al entrar en la ampolla hace que parte del mismo se evapore; es este vapor el que se adsorbe sobre la superficie del sólido poroso. Intuitivamente, la energía involucrada en el proceso de adsorción se relaciona con la fuerza de

las interacciones de distintos tipos que se establecen entre las moléculas del vapor y las que componen la superficie del sólido.

El mojado del sólido consiste en la sustitución de las moléculas del gas adsorbido por la primera capa de moléculas de líquido. Es decir, se reemplaza la interfase sólido-gas creada durante la adsorción por otra interfase sólido-líquido con la misma área [38]. El mojado viene determinado por la tensión superficial de los distintos componentes del sistema.

El mojado implica el ascenso capilar debido a la tensión superficial, y en la inmersión se da asimismo la difusión del líquido a través de la porosidad del sólido. Este último proceso ocurrirá predominantemente en las cavidades mesoporosas, mientras que el ascenso capilar tendrá lugar en los microporos. El avance o ascenso capilar viene guiado por la tensión superficial del sólido y del líquido puros ( $\gamma_S^0$ ,  $\gamma_L^0$ , respectivamente), así como por la tensión superficial de las interfases sólido-gas ( $\gamma_{SG}$ ), líquido-gas ( $\gamma_{LG}$ ), y la nueva interfase creada sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ). Esta propiedad, la tensión superficial, se identifica con la energía libre de Gibbs superficial [17, 19, 46] del sólido, del líquido y de las respectivas interfases. De este modo, la energía implicada en el proceso de mojado se puede relacionar con la energía superficial del sólido. Esta, a su vez, se relaciona macroscópicamente con la energía de cohesión del sólido, esto es, con la fuerza de los enlaces que conforman su red porosa.

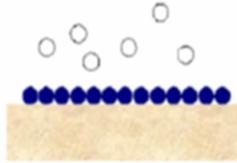
En conclusión, la inmersión de un sólido en un líquido es un proceso complejo que implica la creación de una interfase sólido-líquido. Este proceso desprende una energía ( $\Delta_{imm}H$ ), denominada entalpía de inmersión, que depende de las propiedades energéticas intrínsecas del sólido y del líquido, así como de la fuerza (y por tanto, también de la naturaleza) de las interacciones que se establecen entre ambos.

#### 1.4.1. Adsorción

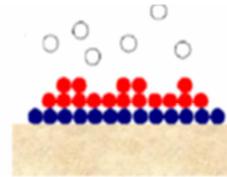
La adsorción es un fenómeno superficial que tiene lugar entre una fase fluida (generalmente un gas) y otra sólida cuando se produce el enriquecimiento de uno de los componentes en la interfase, en comparación con el interior de la fase.

La interfase es una región difícil de delimitar, por ello se distingue entre la adsorción en forma de monocapa, que consiste en el recubrimiento del sólido con una película de espesor igual a 1-3 diámetros moleculares del vapor; y la adsorción en multicapas, que incluiría un mayor grosor y por tanto un mayor número de moléculas de gas adsorbidas. También se distingue entre quimisorción, cuando las moléculas de vapor se adhieren al sólido por interacciones de tipo químico (por ejemplo, ácido y base de Lewis), y fisisorción, cuando las interacciones son de tipo físico y por lo tanto más débiles (menos energéticas) que en el caso de

la quimisorción. Se trataría por ejemplo de fuerzas tipo Lifshitz-Van der Waals o London. En quimisorción es habitual la formación de monocapas (*Figura 1.9*), pero también puede ocurrir en fisorción si se controla la presión relativa del gas. Por el contrario, la formación de multicapas (*Figura 1.10*) suele ser por fisorción. Sin embargo, estas diferencias no son sencillas de determinar en un proceso de adsorción real, y tienen una mayor utilidad a nivel teórico. De hecho, la fisorción y la quimisorción no se dan de manera exclusiva, sino que normalmente ambos procesos son simultáneos en la superficie de un sólido.



*Figura 1.9. Adsorción en monocapa*



*Figura 1.10. Adsorción en multicapas*

En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas. El grado de este pre-recubrimiento ( $\theta$ ) es proporcional a la presión parcial del vapor que se considere. Por ello, las muestras sólidas se deben someter a tratamientos de degasificación antes de evaluar la adsorción sobre las mismas. Sólo si el grado de pre-recubrimiento es ( $\theta \approx 0$ ), la entalpía de adsorción alcanza su valor máximo:

$$\Delta_{ads}\bar{H} = \frac{dH}{dn} \quad (1.1)$$

donde  $\Delta_{ads}\bar{H}$  es la entalpía diferencial molar de adsorción y  $dH$  es el cambio de entalpía infinitesimal que aparece cuando se adsorben  $dn$  moles de gas. Para un recubrimiento igual a  $\theta$ , puede expresarse:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta_{ads}\bar{H}}{RT^2} \quad (1.2)$$

para gases ideales, donde  $P$  y  $T$  son la presión y la temperatura, respectivamente, y  $R$  es la constante de los gases [48].

El proceso de adsorción isoterma (a temperatura constante) se ha utilizado para determinar el área superficial de sólidos porosos. Este valor es difícil de hallar con exactitud, debido a la rugosidad de la superficie de los sólidos. No obstante, la entalpía liberada en la adsorción de un gas puede servir para estimar el área superficial del sólido, ya que depende

directamente del número de moléculas adsorbidas (o del número de interacciones establecidas entre moléculas del vapor y moléculas del sólido), y éste será mayor cuanto más amplia sea la superficie del sólido expuesta a dichas interacciones. Así, se han usado diferentes modelos e isothermas de adsorción para caracterizar esta propiedad de los sólidos: Gibbs, Langmuir, Freundlich y Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La isoterma de Gibbs mide la concentración superficial de exceso (concepto teórico) en una interfase hipotética. La concentración superficial de exceso  $\Gamma_i^\sigma$  del componente  $i$  se define como:

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{\mathcal{A}} \quad (1.3)$$

donde  $n_i^\sigma$  es el número de moles del componente  $i$  en la interfase, y  $\mathcal{A}$  es el área de la interfase.

La isoterma de Langmuir parte de un modelo teórico que supone una superficie uniforme, donde no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes ni movilidad de éstas sobre la superficie. Se expresa como:

$$v = \frac{v_{mon}bP}{1 + bP} \quad (1.4)$$

donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $v_{mon}$  es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie completa está cubierta por una monocapa (lo cual ocurriría en el límite de alta presión) y  $b$  es una constante que depende de las constantes de velocidad de adsorción y desorción, y por lo tanto de la temperatura [48]. En forma lineal, la isoterma de adsorción de Langmuir queda:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{mon}bP} + \frac{1}{v_{mon}} \quad (1.5)$$

Si se representa la inversa del volumen de gas adsorbido  $\left(\frac{1}{v}\right)$  frente a la inversa de la presión  $\left(\frac{1}{P}\right)$  se pueden hallar el volumen de gas en la monocapa y el valor de la constante  $b$ .

La isoterma de Freundlich se basa en planteamientos empíricos y su expresión es:

$$v = kP^a \quad (1.6)$$

donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ , y  $k$  y  $a$  son constantes con  $0 < a < 1$ . Esta ecuación en forma lineal es:

$$\log v = \log k + a \log P \quad (1.7)$$

Si representa el logaritmo del volumen de gas adsorbido ( $\log v$ ) frente al logaritmo de la presión ( $\log P$ ), se pueden hallar los valores de  $k$  y  $a$ .

La isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) parte del modelo de Langmuir, del que modifica las hipótesis para obtener una isoterma válida para la adsorción no específica o fisisorción, en multicapas. Estas isotermas se denominan de tipo II. El resultado es:

$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{mon}c} + \frac{c - 1}{v_{mon}c} \times \frac{P}{P^*} \quad (1.8)$$

donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $v_{mon}$  es el valor de  $v$  correspondiente a una monocapa,  $c$  es una constante que depende de la temperatura y  $P^*$  es la presión de vapor del gas adsorbido a la temperatura del experimento. Si se representa el valor de  $\left(\frac{P}{v}\right)(P^* - P)$  frente a  $\frac{P}{P^*}$  se pueden obtener la constante  $c$  y el valor de  $v_{mon}$ .

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se aplican ampliamente, pues muchas veces realizan un mejor ajuste que la de BET. A menudo, la isoterma de Langmuir ajusta mejor a altas o bajas presiones, mientras que la isoterma de Freundlich es más precisa para presiones intermedias y para sólidos con mayor heterogeneidad superficial. La isoterma BET ajusta bien muchas isotermas del tipo II, especialmente a presiones intermedias [48]. Actualmente es el método estándar de caracterización del área superficial de sólidos porosos, y se suele tomar el valor de  $a_{SBET}$  como el área superficial específica de un sólido. Generalmente se utiliza el  $N_2$  gas como adsorbato, pero debido a las restricciones cinéticas que presenta (dada su baja temperatura de condensación), los estudios se suelen completar con adsorción de  $CO_2$ , que también es un gas inerte pero ofrece menos limitaciones cinéticas.

#### 1.4.2. Tensión superficial

La tensión superficial ( $\gamma$ ) se define como la constante de proporcionalidad entre el trabajo necesario para incrementar una superficie de manera reversible ( $dW_{rev}$ ), y la variación de la superficie en cuestión ( $dA$ ). Las tensiones superficiales de un sólido puro ( $\gamma_s^0$ ) y de un

líquido puro ( $\gamma_L^0$ ) dependen del trabajo o energía necesarios para incrementar la superficie de dichas especies. Su valor se puede entender como una medida de lo fácil o difícil que es aumentar dicha superficie:

$$dW_{rev} = -PdV + \gamma dA \quad (1.9)$$

para sistemas cerrados e interfaces planas, donde  $P$  es la presión y  $dV$  es la variación del volumen. En fases condensadas (sólidos o líquidos) se puede despreciar la variación volumétrica en el proceso de incremento del área ( $dV \approx 0$ ); por tanto:

$$dW_{rev} = \gamma dA. \quad (1.10)$$

El valor de la tensión superficial depende de la temperatura, y la siguiente ecuación empírica marca dicha relación para interfases planas:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (1.11)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial de un líquido,  $\gamma_0$  es un parámetro empírico característico del líquido considerado,  $T$  es la temperatura y  $T_c$  es la temperatura crítica del líquido [48]; de modo que cuando la temperatura es ( $T = T_c$ ) la tensión superficial desaparece y ( $\gamma = 0$ ).

Es frecuente identificar la tensión superficial con la energía libre superficial o energía superficial [17, 19, 46], ya que en realidad se trata de una medida de la cantidad de energía que tienen los sólidos y los líquidos por el hecho de tener una cierta superficie.

Sin embargo, el concepto de energía superficial o tensión superficial tiene sentido cuando nos referimos a la interacción superficial de dos fases y a la creación, por tanto, de interfases. Así, la creación de una interfase vendrá marcada por los valores de tensión superficial de las fases puras y la tensión superficial (o interfacial) de la nueva interfase creada. Si el valor de la tensión superficial es menor en la nueva interfase, predominará la creación de la interfase, mientras que si el valor es superior, la interfase tenderá a no formarse y el área de contacto entre las fases tenderá a minimizarse. Estos son los factores que dominan algunos de los fenómenos interfaciales más conocidos, como el mojado o impermeabilización de los sólidos, la formación de burbujas y gotas en los líquidos, la forma del menisco de líquidos contenidos en tubos, o el ascenso capilar [49]. Otros fenómenos en los que intervienen las

tensiones superficiales de sólidos, líquidos, gases y sus interfases son la nucleación, la floculación, la flotación e incluso algunos tipos de catálisis [48].

### 1.4.3. *Mojado*

El proceso de mojado tiene lugar cuando un sólido con una monocapa de gas adsorbida (Apartado 1.4.1) es inmerso en un líquido y las moléculas de gas adsorbidas son sustituidas por moléculas del líquido [38]. Esto no debe dar lugar a pensar que la adsorción y el mojado son procesos separados, ya que a menudo ambos van unidos en el proceso de inmersión.

En primer lugar, veamos qué significa que el líquido *moja* las paredes del sólido. Para que la creación de la interfase sólido-líquido sea posible, las fuerzas que se establecen entre las moléculas del líquido y las del sólido deben ser superiores a las fuerzas existentes entre las moléculas del líquido o entre las del sólido (que a su vez se relacionan con la energía de cohesión del sólido). Cuando se cumplen estas relaciones, se dice que el líquido moja al sólido, y el fenómeno que tiene lugar se denomina adhesión. Esta adhesión de un líquido a un sólido constituye la creación de la interfase sólido-líquido, pero también la modificación de las interfases sólido-gas y líquido-gas. Por eso, el trabajo invertido en la adhesión es:

$$\frac{W_{adh}}{d\mathcal{A}} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (1.12)$$

donde se ha definido  $\frac{W_{adh}}{d\mathcal{A}}$ , el trabajo de adhesión por unidad de área, para mantener la consistencia de unidades, ya que las tensiones superficiales son energías por unidad de área y se miden en J/m<sup>2</sup> [49]. Del mismo modo, si tenemos en cuenta que se puede despreciar la tensión superficial líquido-gas [14, 38], la energía libre involucrada en el mojado es:

$$-\frac{\Delta_{wet}G}{d\mathcal{A}} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1.13)$$

donde  $-\frac{\Delta_{wet}G}{d\mathcal{A}}$  representa la energía libre de Gibbs superficial de mojado por unidad de área. Por último, puede definirse también de forma equivalente la entalpía del proceso de mojado [14]:

$$-\Delta_{wet}H = H_{SG} - H_{SL} \quad (1.14)$$

donde  $-\Delta_{wet}H$  representa la entalpía de mojado,  $H_{SG}$  es el cambio entálpico en la interfase sólido-gas (que desaparece) y  $H_{SL}$  es el cambio entálpico que tiene lugar con la formación de la nueva interfase sólido-líquido.

Por tanto, en el proceso de mojado, que sólo puede suceder cuando se cumplen las relaciones  $(\gamma_{SL} < \gamma_S^0)$  y  $(\gamma_{SL} < \gamma_L^0)$ , predomina la adhesión frente a la cohesión, y se genera una cierta energía relacionada con las interacciones entre la fase sólida y la fase líquida. En el caso contrario, si  $(\gamma_{SL} > \gamma_S^0)$ , el líquido *no moja* el sólido, sino que tiende a formar gotas lo más esféricas posible con la mínima superficie de contacto sólido-líquido. En este caso predomina la cohesión frente a la adhesión, y no se puede despreciar la tensión superficial líquido-gas.

Dado que ninguno de los parámetros de la Ecuación (1.14) son determinables experimentalmente, la entalpía liberada en el mojado se puede expresar del siguiente modo:

$$\Delta_{wet}H = -a_{SL}H_L^0 \quad (1.15)$$

donde  $a_{SL}$  es el área de la interfase sólido-líquido y  $H_L^0$  es la entalpía superficial del líquido puro en equilibrio con su propio vapor. El desarrollo de la Ecuación (1.15) corresponde al modelo de Harkins-Jura para hallar el área superficial de sólidos [45]. En lugar de relacionar las entalpías características de las interfases sólido-líquido y sólido-gas, relaciona una propiedad intrínseca del líquido puro con la superficie de contacto entre éste y el sólido durante el proceso de mojado. Esta ecuación se ha utilizado para estimar el área superficial de un sólido poroso [30, 50], ya que suponiendo un mojado ideal:

$$a_{SL} = a_S = -\frac{\Delta_{wet}H}{H_L^0}, \quad (1.16)$$

ecuación que se deriva de la anterior. Vemos así que el mojado es un fenómeno esencialmente superficial, al igual que la adsorción. Todo lo desarrollado hasta ahora nos permite intuir que la entalpía de inmersión de un sólido en un líquido está influenciada por el área de la superficie mojada y por las propiedades energéticas intrínsecas de la superficie del sólido.

#### 1.4.4. Capilaridad

Se denomina capilaridad o ascenso capilar al fenómeno que tiene lugar cuando un líquido es confinado en un tubo muy estrecho y moja las paredes del sólido. Pero antes de continuar con el fenómeno que tiene lugar cuando un líquido que moja un sólido es confinado

en un tubo estrecho, hemos de definir la magnitud que describe estos sistemas: el ángulo de contacto ( $\theta$ ).

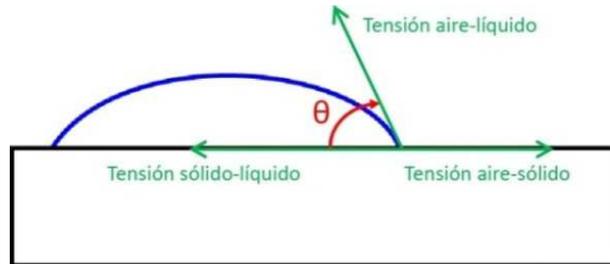


Figura 1.11. Relación entre el ángulo de contacto y las tensiones superficiales sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas

Como ilustra la *Figura 1.11*, el ángulo de contacto es el que forma la recta tangente a la interfase líquido-gas en el punto de contacto con el sólido, con la interfase sólido-líquido. Por trigonometría se llega a la relación siguiente:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.17)$$

que iguala el balance de fuerzas [49] y se denomina ecuación de Young-Dupré. Si se tiene en cuenta la Ecuación (1.12), tenemos que:

$$\cos \theta = \frac{W_{adh}/dA}{\gamma_{LG}} - 1 \quad (1.18)$$

donde todos los parámetros se han definido con anterioridad.

Las medidas precisas del ángulo de contacto sirven para determinar las propiedades energéticas superficiales de los sólidos [24, 50]. En sólidos con superficies hidrofílicas, es decir, superficies que el agua moja, la interfase sólido-líquido tiende a extenderse dando lugar a un ángulo de contacto agudo ( $0 \leq \theta < 90^\circ$ ), como el ejemplo que vemos en la *Figura 1.11*. Por el contrario en las superficies más hidrófobas, con menor afinidad por el agua, la interfase sólido-líquido tiende a minimizarse y el ángulo de contacto originado es obtuso ( $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ ).

La siguiente *Figura 1.12* ilustra estos aspectos para un caso genérico:

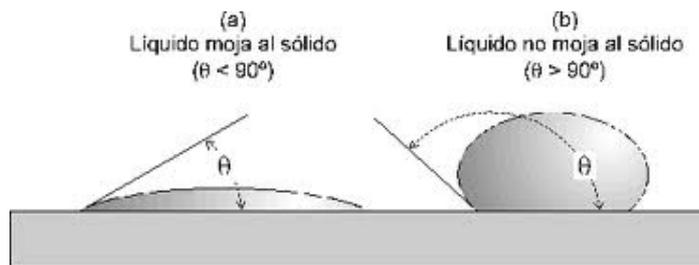


Figura 1.12. Ángulo de contacto entre un líquido y un sólido cuando (a) el líquido moja al sólido, y (b) el líquido no moja el sólido, sino que tiende a formar gotas esféricas

Ya hemos visto que cuando un líquido moja un sólido, la creación de la interfase lleva asociada una energía libre por unidad de área, que hemos llamado  $-\frac{\Delta_{wet}G}{dA}$ , y desprende una entalpía de mojado ( $-\Delta_{wet}H$ ). Pues bien, cuando un líquido que moja un sólido se encuentra confinado entre dos paredes muy cercanas de ese sólido (por ejemplo, un tubo muy estrecho o capilar), se da un curioso efecto de ascenso del líquido en contra de las fuerzas de gravedad. La fuerza conductora de este ascenso es la energía de mojado ( $-\Delta_{wet}H$ ), que resulta superior al trabajo necesario para elevar el líquido en el campo gravitatorio debido a que se trata de un volumen de líquido muy pequeño. No podemos observar la capilaridad en tubos demasiado anchos, y el proceso continúa sólo hasta una altura ( $h$ ) determinada, en que la energía de mojado se iguala al trabajo necesario para levantar el peso del líquido y se alcanza el equilibrio mecánico.

Por contraposición, si un líquido que no moja al sólido se encontrase confinado entre dos paredes muy cercanas de dicho sólido, la capilaridad consistiría en un descenso, en lugar de un ascenso capilar, y el líquido descendería en el sentido del campo gravitatorio ( $h < 0$ ). En la Figura 1.13 se representa esquemáticamente el ascenso capilar para el agua (en azul) y el mercurio (gris).

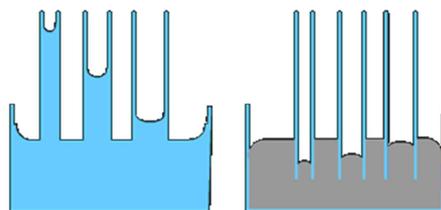


Figura 1.13. Ascenso capilar positivo para un líquido que moja, en azul ( $h > 0$ ) y negativo para uno que no moja, en gris ( $h < 0$ )

El fenómeno de la capilaridad se refiere al ascenso capilar positivo y viene determinado pues, por dos factores: uno de tipo superficial, gobernado por la creación de una nueva interfase

sólido-líquido y que es la fuerza conductora del ascenso capilar; y otro de tipo volumétrico que viene dado por la masa y el volumen del líquido (es decir, por su densidad), que es el factor limitante del ascenso.

El primero de ellos lo hemos visto de forma general, desde el punto de vista del mojado y sus implicaciones energéticas. Sin embargo, en un tubo estrecho de radio  $r$ , el ascenso capilar puede entenderse como un efecto de la diferencia de presión existente entre la fase líquida y la gaseosa, que viene dada por la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG}}{r} \quad (1.19)$$

para interfases curvas, donde  $\Delta P$  es la diferencia de presión y  $\gamma_{LG}$  es la tensión interfacial líquido-gas. Este enfoque ha sido utilizado de forma convencional para explicar el fenómeno de la capilaridad [48]: la presión es más baja en el lado convexo del menisco, lo cual hace que el líquido ascienda o descienda por el tubo hasta igualar las presiones. La interfase líquido-gas o menisco es curva porque como consecuencia del incremento de la energía potencial con la altura, se incrementa también el potencial químico [51]. Este incremento, en ausencia de reacción química, es contrarrestado por una disminución de la presión que se hace efectiva al curvarse el menisco. La curvatura de la interfase líquido-gas (o menisco) obedece a una minimización de la presión (y por tanto, de la energía) en el sistema. En cualquier caso, el enfoque energético que hemos descrito anteriormente es el que mejor explica el fenómeno de la capilaridad [52].

En cuanto al segundo factor, de tipo volumétrico y limitante del ascenso capilar, viene determinado por la densidad del líquido. La fuerza de empuje debe igualar la diferencia de presiones originada en ambos lados de la interfase líquido-gas, de tal manera que cuando se alcanza el equilibrio mecánico:

$$\Delta P = \rho gh \quad (1.20)$$

donde  $\Delta P$  es la diferencia de presiones,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $g$  es la aceleración debida al campo gravitatorio y  $h$  es la altura alcanzada por el líquido dentro del tubo.

Desde el punto de vista del balance energético, que es más útil para describir este fenómeno, tenemos que la energía libre de Helmholtz [51] total implicada suponiendo volumen constante y potencial químico constante es:

$$dA = -\Delta\gamma_s 2\pi r dh + \Delta\rho gh\pi r^2 dh \quad (1.21)$$

donde  $dA$  es la energía de Helmholtz involucrada en el ascenso de una altura infinitesimal  $dh$  por parte del líquido, ( $\Delta\gamma_S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ ), ( $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$ ),  $r$  es el radio del tubo y por tanto  $2\pi r$  es la longitud de su circunferencia,  $\pi r^2$  es el área de su sección y  $h\pi r^2$  es el volumen del líquido que asciende, mientras que  $g$  es la aceleración del campo gravitatorio. El primer término ( $-\Delta\gamma_S 2\pi r dh$ ) corresponde al factor superficial o mojado debido a la creación de la interfase sólido-líquido, que gobierna el ascenso capilar y causa un descenso de la energía libre superficial. El segundo término ( $\Delta\rho gh\pi r^2 dh$ ) representa el factor volumétrico que limita el ascenso debido al peso del líquido, y causa un incremento de la energía potencial. La Ecuación (1.21) se puede extrapolar [53]:

$$dE = -\Delta\gamma_S 2\pi r dh + \Delta\rho gh\pi r^2 dh \quad (1.22)$$

donde  $dE$  representa el cambio de energía del sistema debido al ascenso del líquido a una altura infinitesimal  $dh$ , y los demás términos han sido definidos con anterioridad. Integrando esta expresión se obtiene:

$$\Delta E = -\Delta\gamma_S 2\pi r h + \rho_L h\pi r^2 g \frac{h}{2} \quad (1.23)$$

donde  $2\pi r h$  es la superficie sólido-líquido,  $\rho_L h\pi r^2$  es la masa de la columna líquida,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\frac{h}{2}$  es la altura del centro de gravedad de la columna líquida. Se ha sustituido  $\Delta\rho$  por la densidad del líquido, ya que se puede despreciar la del gas. Se puede decir pues que:

$$\Delta E = \Delta E_S + \Delta E_g \quad (1.24)$$

donde  $\Delta E$  es el cambio total de energía debido al ascenso capilar, y  $\Delta E_S$  y  $\Delta E_g$  son los cambios de energía correspondientes al fenómeno superficial y al gravitatorio, respectivamente.

Si tenemos en cuenta la ecuación de Young-Dupré (Ecuación 1.17) la Ecuación (1.23) puede escribirse del siguiente modo:

$$\Delta E = -\gamma_{LG} \cos \theta 2\pi r h + \rho_L h\pi r^2 g \frac{h}{2} \quad (1.25)$$

que permite minimizar la energía y obtener el valor de la altura  $h$  alcanzado en el equilibrio:

$$h = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.26)$$

donde  $\gamma_{LG}$  es la tensión superficial líquido-gas,  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido con la pared del tubo,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $r$  el radio del tubo [53]. Se suele identificar  $\gamma_{LG}$  con la tensión superficial del líquido,  $\gamma$ , ya que todos los parámetros de la Ecuación (1.26) están referidos a propiedades del líquido [48, 49]. Volviendo de nuevo a la ecuación de Young-Dupré, podríamos expresar la altura máxima alcanzada por la columna de líquido en el proceso de capilaridad del modo que sigue:

$$h = \frac{-2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{\rho g r} \quad (1.27)$$

donde  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{SG}$  son las tensiones superficiales sólido-líquido y sólido-gas, respectivamente. Estas magnitudes, si bien no son medibles directamente como los parámetros de la ecuación anterior, expresan más claramente las causas termodinámicas del fenómeno de la capilaridad.

El significado exacto de  $h$  no está especificado, ya que podemos referir la altura al extremo del menisco, que puede tener diferentes curvaturas, o al centro de la curvatura del mismo (Figura 1.14). Por ello un enfoque más acertado considera el ascenso del centro de gravedad  $\left(\frac{h}{2}\right)$  [53].

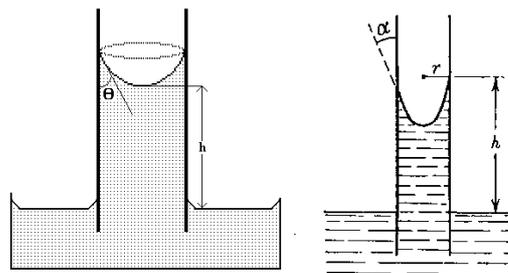


Figura 1.14. Ascenso capilar  $h$  de una columna de líquido dentro de un tubo estrecho

Esta es la altura máxima que se alcanza por capilaridad. Para valores de  $h$  pequeños, domina el factor del mojado, y el ascenso continúa. Para valores de  $h$  grandes, domina el peso, y el ascenso capilar se detiene. No obstante, no hay que perder de vista que en la inmersión de un sólido poroso no todos los canales tienen disposición vertical, de modo que estas ecuaciones representan sólo aproximaciones.

Además, el proceso de mojado no se da solamente por capilaridad. También juega un papel importante la difusión de las moléculas del líquido a través de la porosidad irregular del sólido. Según la primera ley de difusión de Fick:

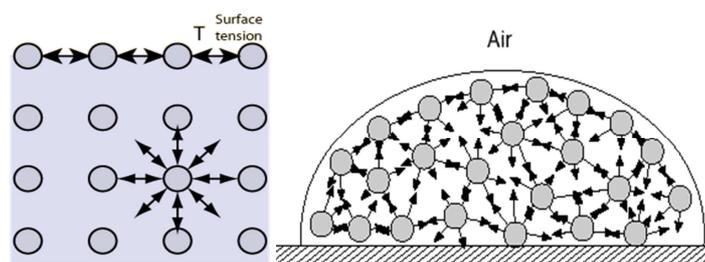
$$\frac{dn}{dt} = -D\mathcal{A} \frac{dc}{dx} \tag{1.28}$$

donde  $\frac{dn}{dt}$  es el caudal del líquido que difunde (en número de moles por unidad de tiempo) a través de un plano de área  $\mathcal{A}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $\frac{dc}{dx}$  es la variación de la concentración molar del líquido con respecto a la coordenada de avance ( $x$ ) [54].

Del mismo modo hemos de recordar que, previamente al mojado, se produce la adsorción del vapor sobre el sólido poroso, por lo que realmente la interfase sólido-líquido no se forma a partir del sólido y del líquido puros, sino que probablemente interviene un proceso de condensación del vapor adsorbido. Es importante hacer estas consideraciones de cara a comprender las limitaciones del modelo teórico empleado.

#### 1.4.5. Interfase sólido-líquido

La interfase es un entorno molecular heterogéneo, de espesor cercano al tamaño molecular y diferente al de las fases puras, con fuerzas intermoleculares y energías implicadas también diferentes. La *Figura 1.15* ilustra las diferentes fuerzas intermoleculares en el seno de un líquido y en la interfase líquido-gas o sólido-líquido.



*Figura 1.15. Fuerzas intermoleculares en el interior de un líquido y en las interfases líquido-gas y sólido-líquido.*

La creación de una interfase sólido-líquido, cuando está favorecida por el mojado, da lugar a una disminución de la energía superficial, que como se ha descrito conduce a la aparición del efecto de capilaridad. A continuación conviene detenerse a evaluar qué implica la creación de esta nueva interfase en el proceso de inmersión.

Antes de la creación de la interfase sólido-líquido, la superficie del líquido tiende a ocupar la menor área posible, es decir, a disponerse en forma esférica. Como hemos visto, esta tendencia varía en función de los valores relativos de  $\gamma_L^0$  y  $\gamma_{LG}$ , o  $\gamma_L^0$  y  $\gamma_{SL}$ . El valor de  $\gamma_L^0$  viene dado por la magnitud de las fuerzas intermoleculares en el seno del líquido, de modo que cuanto mayor sea el valor de  $\gamma_L^0$ , mayor será la fuerza de cohesión y por tanto la tendencia a la esfericidad del líquido.

La superficie de un sólido puro es algo más compleja: los sólidos presentan una heterogeneidad superficial que los diferencia de las fases fluidas. Esta heterogeneidad superficial se manifiesta en la existencia de dominios saturados y dominios insaturados (más reactivos). El grado de instauración, y por tanto de heterogeneidad superficial se debe a la naturaleza de la fase sólida, el modo en que se ha creado la superficie, los tratamientos de purificación superficial aplicados, la estequiometría de la fase (que puede ser compleja), las sustituciones isomorfas, los defectos de red y los huecos cristalinos, el tamaño de las partículas (si el sólido está dividido), y la porosidad.

La superficie del sólido, además, tiene una energía superficial ( $\Delta G_S$  o  $\gamma_S^0$ ) que macroscópicamente se relaciona con su energía de cohesión, es decir, con la fuerza de los enlaces químicos que conforman la red del sólido:

$$\Delta_{coh}G = -2\gamma_S^0 \quad (1.29)$$

donde  $\Delta_{coh}G$  es la energía de cohesión del sólido [46].

En la inmersión, si  $\gamma_{SL} < \gamma_S^0$  las moléculas del líquido que se encuentran cerca de la superficie del sólido interactúan con los dominios insaturados del mismo, lo que provoca un descenso de la energía superficial ( $\Delta G_S$ ) del sistema y, en consecuencia, se forma la nueva interfase. Por lo tanto la creación de una interfase sólido-líquido implica el establecimiento de ciertas interacciones entre las moléculas de las respectivas fases. Estas interacciones entre las moléculas del líquido y los dominios más reactivos del sólido pueden ser de distintos tipos. Las más representativas son el potencial de Lennard-Jones y las interacciones de Lifshitz-Van der Waals.

El potencial de Lennard-Jones describe la energía potencial electrostática involucrada en la interacción, a nivel general, entre dos moléculas esféricas separadas una distancia  $r$  (Figura 1.16):

$$\phi = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.30)$$

donde  $\phi$  representa la energía potencial intermolecular entre dos moléculas separadas una distancia  $r$ ,  $\epsilon$  es una constante del sistema (la profundidad del mínimo del potencial) y  $\sigma$  es la distancia intermolecular a la cual ( $\phi = 0$ ) [54]. Esta ecuación empírica se puede expresar [49]:

$$\phi = \phi_R + \phi_D = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (1.31)$$

donde la energía potencial de las interacciones ( $\phi$ ) se ha descompuesto en un término repulsivo ( $\phi_R$ ) y otro atractivo ( $\phi_D$ ), y las constantes  $A$  y  $B$  vienen de agrupar las demás constantes que aparecen en la Ecuación (1.30). Ambos términos dependen de la inversa de la distancia ya que se trata de interacciones de tipo electrostático.

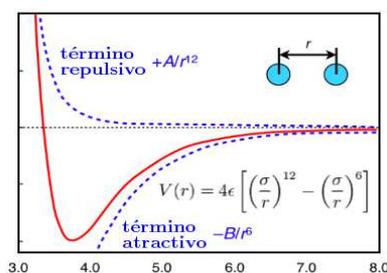


Figura 1.16. Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones en función de la distancia

En la Figura 1.16, se denomina distancia de Van der Waals a la distancia entre ( $r = 0$ ) y la distancia de equilibrio entre dos moléculas (la posición del mínimo de energía).

Las interacciones de Lifshitz-Van der Waals son también interacciones de tipo electrostático que se establecen entre moléculas polares o apolares. Engloban las interacciones de dispersión de London entre moléculas apolares, las atracciones dipolo-dipolo de Keeson y las interacciones dipolo-dipolo inducido de Debye [17], siendo las interacciones de London las que dominan entre todas ellas. La energía por unidad de área  $U$  involucrada en las interacciones atractivas de este tipo, entre dos moléculas iguales separadas una distancia  $r$ , es:

$$U = -\frac{A_{11}}{12\pi r^2} \quad (1.32)$$

donde  $A_{11}$  es la constante de Hamaker [55], que describe las interacciones entre moléculas de la misma especie y depende de la naturaleza del material. Algunas aproximaciones permiten relacionarla con la energía o tensión superficial  $\gamma$  [14]; de nuevo, la energía depende de la inversa de la distancia.

Además, la energía de atracción tipo London (predominante entre las que componen las interacciones de Lifshitz-Van der Waals) entre dos componentes distintos puede escribirse, según el principio de Berthelot, como la media geométrica de las energías de cada uno de ellos:

$$A_{12} = 2\sqrt{A_{11}A_{22}} \quad (1.33)$$

donde de nuevo A es la constante de Hamaker y se identifica con la energía involucrada en estas interacciones.

Además de las interacciones de Lifshitz-Van der Waals, que son de tipo apolar, pueden darse otras interacciones entre moléculas y dominios polares o fácilmente polarizables. Estas interacciones son de tipo químico en lugar de físico, y tienen que ver con la tendencia y la capacidad de las moléculas de ceder o aceptar electrones. Concretamente nos referimos a las interacciones tipo ácido y base de Lewis. En adelante usaremos el modelo de Van Oss-Good-Chaudhury (VCG) [17, 46], y nos referiremos con el símbolo  $\gamma$  a la energía superficial (por unidad de área) y a la tensión superficial, indistintamente.

La energía total de las interacciones superficiales polares o ácido-base (AB) y apolares (LW) es igual a la suma de ambas energías:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1.34)$$

donde  $\gamma$  es la energía de las interacciones superficiales o tensión superficial,  $\gamma^{AB}$  es la energía de las interacciones polares o ácido-base y  $\gamma^{LW}$  es la energía de las interacciones apolares o de Lifshitz-Van der Waals.

Si aplicamos el principio de Berthelot a las energías superficiales del sólido y del líquido, tendremos que:

$$\gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (1.35)$$

y por extensión podemos suponer que las interacciones de tipo polar serán:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^A\gamma^B} \quad (1.36)$$

donde  $\gamma^A$  es la energía asociada a las interacciones de tipo ácido y  $\gamma^B$  representa la energía de las interacciones superficiales de tipo básico. Este enfoque ha demostrado resultar útil a la hora de relacionar las energías superficiales involucradas en el proceso de inmersión con las

propiedades energéticas características del sólido, aunque no carece de ciertas limitaciones, como veremos más adelante.

#### 1.4.6. *Inmersión*

Visto todo esto, podemos pasar a considerar las implicaciones energéticas que tiene el proceso de inmersión en su conjunto, y cómo éstas se pueden relacionar con las propiedades energéticas superficiales del sólido poroso. La entalpía de inmersión es el cambio de energía que se produce, a temperatura constante, cuando una superficie sólida es inmersa completamente en un líquido que moja y en el que el sólido es insoluble y no reactivo [38]. El valor de la entalpía de inmersión ( $\Delta_{imm}H$ ) depende de la energía superficial del sólido ( $\gamma_S^0$ ), es decir de la fuerza de los enlaces químicos de la red del sólido y de su energía de cohesión ( $\Delta_{coh}G$ ), ya que de ello dependen también las interacciones del sólido con el líquido.

La variación de la entalpía de inmersión se corresponde con la diferencia entre la energía de la nueva interfase sólido-líquido y la entalpía superficial del sólido puro [14, 38, 50]. Podemos expresar la energía libre de Gibbs de inmersión (por unidad de área) como sigue:

$$\Delta_{imm}G = \gamma_{SL} - \gamma_S^0 \quad (1.37)$$

y la entalpía de inmersión por unidad de área:

$$\Delta_{imm}H = H_{SL} - H_S^0 \quad (1.38)$$

donde  $\gamma_{SL}$  y  $H_{SL}$  son la tensión interfacial y la entalpía de la interfase sólido-líquido, respectivamente; mientras que  $\gamma_S^0$  y  $H_S^0$  son las propiedades análogas pero del sólido puro. Estas dos Ecuaciones (1.37) y (1.38) son similares a las que se han expuesto para el mojado en el Apartado 1.4.3, Ecuaciones (1.13) y (1.14).

A su vez, la entalpía superficial del sólido se corresponde con la suma de las entalpías debidas a las interacciones apolares de tipo Lifshitz-Van der Waals (LW) y a las interacciones polares de tipo ácido (A) y base (B) de Lewis, según el modelo de Van Oss-Good-Chaudhury [14, 17]:

$$H_S^0 = H_S^{LW} + H_S^{AB} = H_S^{LW} + 2\sqrt{H_S^A H_S^B} \quad (1.39)$$

y de forma análoga, para la interfase sólido-líquido:

$$H_{SL} = H_{SL}^{LW} + H_{SL}^{AB} \quad (1.40)$$

donde todas las entalpías se refieren a la unidad de área; los símbolos *LW* y *AB* denotan las contribuciones a la entalpía por parte de interacciones apolares y polares, respectivamente, mientras que los símbolos *S* y *L* se refieren a las fases sólida y líquida, y *SL* a la interfase sólido-líquido.

Siguiendo el modelo de VCG, en el que se basa el método de determinación de las contribuciones entálpicas superficiales [14, 39, 43], si se aplica el principio de Berthelot (Ecuaciones 1.35 y 1.36) a la Ecuación 1.40, se llega a:

$$H_{SL} = H_S^0 + H_L^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_L^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_L^B} + \sqrt{H_S^B H_L^A} \right) \quad (1.41)$$

donde  $H_{SL}$  es la entalpía de la interfase sólido-líquido por unidad de área,  $H_S^0$  la del sólido puro y  $H_L^0$  la del líquido puro. Se han agrupado las entalpías de las interacciones apolares del sólido con el líquido ( $H_S^{LW}$  y  $H_L^{LW}$ ) por un lado, las de la interacción de los grupos ácidos de Lewis del sólido con las bases de Lewis del líquido ( $H_S^A$  y  $H_L^B$ ) por otro, y por último las entalpías de la interacción de las bases de Lewis del sólido con los ácidos de Lewis del líquido ( $H_S^B$  y  $H_L^A$ ).

Tal y como hemos definido la entalpía de inmersión (Ecuación 1.38), a partir de la Ecuación (1.41) se deduce que:

$$\Delta_{imm}H = H_L^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_L^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_L^B} + \sqrt{H_S^B H_L^A} \right) \quad (1.42)$$

lo cual permite relacionar un valor directo experimental ( $\Delta_{imm}H$ ) con parámetros energéticos superficiales de la estructura del sólido, útiles para su caracterización ( $H_S^{LW}$ ,  $H_S^A$  y  $H_S^B$ ). Los valores de  $H_L^0$ ,  $H_L^{LW}$ ,  $H_L^B$  y  $H_L^A$  son datos conocidos que se pueden medir o aproximar por distintos métodos [30, 46].

Sin embargo, para poder aplicar esta ecuación hay que realizar algunas correcciones al valor medido en el calorímetro, pues no se obtiene  $\Delta_{imm}H$  directamente. En primer lugar se deben efectuar medidas paralelas de blanco para restar a la entalpía obtenida los efectos de rotura de la ampolla y de evaporación del disolvente de inmersión. En segundo lugar, hay que normalizar el valor medido con el objeto de tener la entalpía de inmersión por unidad de área, que es la que tratan las fórmulas desarrolladas anteriormente. De este modo el resultado experimental se transforma en un valor intensivo: un valor químico.

La entalpía de inmersión medida es:

$$\Delta_{inm}\hat{H} = \Delta_{inm}\hat{H}_{muestra} - \Delta_{inm}\hat{H}_{blanco} \quad (1.43)$$

donde  $\Delta_{inm}\hat{H}$  es la entalpía de inmersión medida en J/g, sin tener en cuenta el área superficial,  $\Delta_{inm}\hat{H}_{muestra}$  es el valor de la entalpía de inmersión obtenido en el experimento de calorimetría con una muestra y  $\Delta_{inm}\hat{H}_{blanco}$  es el valor de la entalpía de inmersión obtenido para el blanco, de modo que:

$$\Delta_{inm}\hat{H} = a_S\Delta_{inm}H = a_S H_{SL} - a_S H_S^0 \quad (1.44)$$

donde  $a_S$  es el área superficial del sólido, que se asume igual al área de la interfase sólido-líquido ( $a_S \approx a_{SL}$ ), y la segunda igualdad proviene de la Ecuación (1.38). Por tanto, el valor a tener en cuenta es:

$$\Delta_{inm}H = \frac{\Delta_{inm}\hat{H}}{a_S} \quad (1.45)$$

y la Ecuación (1.42) queda:

$$\frac{\Delta_{inm}\hat{H}_{muestra} - \Delta_{inm}\hat{H}_{blanco}}{a_S} = H_L^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_L^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_L^B} + \sqrt{H_S^B H_L^A} \right) \quad (1.46)$$

Esta es la ecuación utilizada en la presente investigación para obtener las contribuciones de tipo apolar ( $H_S^{LW}$ ) y polar ( $H_S^A, H_S^B$ ) a la entalpía superficial ( $H_S^0$ ) de xerogeles porosos. Ésta última puede obtenerse también con la Ecuación (1.39). El área superficial del sólido ( $a_S$ ) que se ha tomado como válida es el área BET ( $a_{SBET}$ ). La ecuación plantea tres incógnitas, de modo que se puede resolver por medio de un sistema de tres ecuaciones por inmersión del sólido poroso en al menos tres disolventes distintos; uno de ellos apolar (n-heptano) y dos disolventes polares (agua y formamida) [30].

Las propiedades superficiales de los líquidos se toman de la siguiente manera [46]: para el n-heptano, que es apolar, ( $H_L^A = H_L^B = 0$ ); para el agua, ( $H_L^A = H_L^B$ ); y para la formamida pura, ( $H_L^A \ll H_L^B$ ).

La forma de las señales calorimétricas refleja la sucesión de procesos que intervienen en la inmersión. La *Figura 1.17*, que representa la evolución del flujo de calor en mW con respecto al tiempo, medido en minutos, es un ejemplo del pico que se obtiene de la medida en el calorímetro:

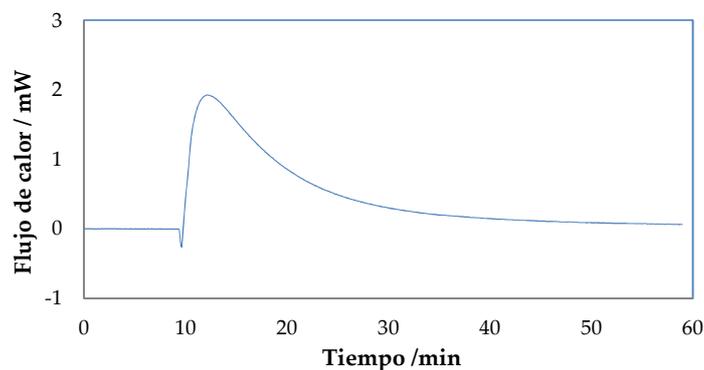


Figura 1.17. Señal calorimétrica de inmersión de un xerogel microporoso en un disolvente apolar

En torno a los 10 min hay un pequeño efecto endotérmico que corresponde a la rotura de la ampolla. A continuación un efecto exotérmico, también leve, correspondiente a la evaporación del líquido. En este momento tiene lugar la adsorción de una monocapa del vapor sobre el sólido y la señal exotérmica evoluciona con una pendiente muy elevada (primera parte del pico). Por último, la gran señal exotérmica desciende de forma exponencial, evolución que corresponde al mojado del sólido y completa el proceso de inmersión. La integración del área total bajo la curva da el valor de la entalpía de inmersión ( $\Delta_{imm}\hat{H}_{muestra}$ ).

#### 1.4.7. Limitaciones del modelo teórico

El desarrollo teórico descrito no carece de ciertas limitaciones, ya que la deducción utiliza aproximaciones y simplificaciones, y desprecia algunos efectos que posiblemente se dan en el proceso de inmersión. En concreto se desprecian los efectos de absorción del líquido en el sólido, hinchamiento y solubilidad. Observaciones experimentales permiten intuir que en algunos casos no es así, y que al menos parcialmente, se da una cierta absorción del líquido o una disolución del sólido en el líquido. Asimismo, se desprecian los posibles efectos de carga.

También se supone un mojado ideal, es decir, que el líquido moja toda la superficie del sólido, lo cual tampoco puede afirmarse a ciencia cierta ya que el sólido posee cavidades ultramicroporosas donde probablemente las moléculas voluminosas de n-heptano no puedan entrar. Además en el proceso de síntesis se dan fenómenos de condensación capilar, haciendo inasequible para los líquidos parte de la superficie del sólido. Este error lleva a asumir que ( $a_S \approx a_{SL}$ ) y permite resolver las últimas ecuaciones de una manera sencilla. Otra aproximación consiste en igualar ambos valores al área superficial BET ( $a_{SL} = a_S = a_{SBET}$ ), lo que hacemos de nuevo para poder resolver los cálculos.

El enfoque de Van Oss-Good-Chaudhury, que traslada directamente el principio de Berthelot a tensiones superficiales y lo aplica para las interacciones de tipo polar, desprecia la adsorción del gas sobre el sólido. Esto es común en las teorías clásicas, frente a las teorías modernas que admiten la existencia de la adsorción. A pesar de esto, se ha visto que el enfoque resulta útil para calcular las propiedades del sólido que nos interesan. Se trata de un enfoque extratermodinámico, basado en una descripción de las interacciones entre especies y de las energías de interacción mediante parámetros característicos de dichas especies.

Esto mismo pretende el método de medida del ángulo de contacto, pero resulta más limitado a la hora de caracterizar sólidos porosos ya que supone una superficie lisa y no necesariamente pura (también desprecia la adsorción de vapor, pero admite la presencia de una fase de vapor; no parte de la interfase sólido-vacío como el enfoque aquí descrito).

Este enfoque extratermodinámico supone además que la energía dispersiva ( $LW$ ) no interacciona con la energía polar ( $AB$ ); que la energía tipo ácido de Lewis ( $A$ ) sólo interacciona con la energía tipo base de Lewis ( $B$ ) y viceversa; y que las componentes ácida ( $\gamma^A$ ) y básica ( $\gamma^B$ ) son iguales para el agua.

Se asume que las tensiones superficiales son ( $\gamma_{LG} = \gamma_L^0$ ), lo cual es una aproximación menor; ya hemos visto que para el caso de líquidos que mojan puede despreciarse el valor de la tensión interfacial líquido-gas.

La relación entre la entalpía superficial ( $\Delta_{imm}H$ ) y la energía libre superficial de un sólido ( $\gamma_S^0$ ) constituye una interpretación de la entalpía de inmersión. Si bien esta interpretación no es exacta, su aplicación es correcta, como puede corroborar la comparación con las teorías de enlace químico [14]. Por otra parte, la expresión de las interacciones en función de las entalpías superficiales e interfaciales, en lugar de con las tensiones superficiales, permite describirlas mejor, ya que las interacciones pueden tener contribuciones de tipo mecánico y entrópico. Por tanto, un enfoque energético que tiene en cuenta el balance entálpico se considera más correcto que un tratamiento en base a las tensiones superficiales.

Conviene hacer notar una última cuestión relativa al proceso de inmersión, que se refiere a la influencia de la morfología y el relieve de la estructura porosa del sólido. Hasta ahora se han hecho consideraciones de tipo energético basadas en la físico-química superficial, sin embargo existen también factores de tipo físico que afectarán a la inmersión y a los resultados obtenidos. Estos factores de tipo puramente físico son básicamente la forma y el tamaño de los túneles y cavidades porosas, que pueden ofrecer barreras a la difusión de las moléculas del líquido.

El modelo teórico utilizado es semiempírico. No obstante, si la inmersión del sólido se realiza en los disolventes polares y apolares adecuados, la ecuación finalmente deducida

(Ecuación 1.42) relaciona un valor experimental directo con parámetros útiles que permiten caracterizar cuantitativa y cualitativamente la estructura del sólido.

Sin este análisis teórico el experimento de inmersión da un valor complejo, que implica muchos parámetros y es de difícil interpretación. La elevada sensibilidad de la técnica microcalorimétrica permite llevar a cabo las medidas con gran precisión, lo cual contrarresta en parte las limitaciones del modelo teórico. Podemos concluir que la calorimetría de inmersión como técnica de caracterización de xerogeles porosos aporta resultados de calidad, directamente relacionables con las propiedades superficiales y estructurales de los sólidos.

### 1.5. Hipótesis y objetivos

La entalpía de inmersión de los sólidos, en general, y de los xerogeles silíceos en particular, está relacionada con la química superficial ya que ésta determina sus propiedades energéticas superficiales. Estas propiedades se traducen en la afinidad del material por diferentes analitos de carácter más o menos apolar. La incorporación de grupos orgánicos tiene como consecuencia una disminución del número de enlaces de cada átomo de silicio. Cada grupo orgánico R impide que se forme un enlace siloxánico. Por tanto, se trabaja con la hipótesis de que la entalpía de inmersión de xerogeles sin modificadores orgánicos en disolventes polares (como el agua o la formamida) será superior a la entalpía de inmersión de los xerogeles híbridos en dichos disolventes, ya que estos últimos disponen de menos grupos silanoles superficiales. A la vez las interacciones superficiales de xerogeles sintetizados con mayor porcentaje de precursor MTEOS, que son materiales más hidrófobos, serán menores que con materiales polares. Se espera también que las contribuciones entálpicas apolares ( $LW$ ) tengan más relevancia en los xerogeles modificados con grupos orgánicos. Por otro lado, las contribuciones entálpicas de tipo ácido de Lewis serán superiores en los xerogeles sintetizados a pH ácido, mientras que los xerogeles sintetizados a pH básico tendrán mayor contribución de tipo base de Lewis (si bien, puede haber en estos últimos una cierta contribución ácida, ya que en su síntesis se utiliza fluoruro de amonio y pueden quedar restos de  $H^+$  en su estructura).

El objetivo general de este trabajo es aplicar la calorimetría de inmersión para determinar la contribución de los centros superficiales apolares (Lifshitz-Van der Waals) y polares (ácidos y bases de Lewis) a la entalpía superficial de xerogeles silíceos. Este objetivo general se concreta en los siguientes objetivos específicos:

1. Poner a punto la técnica y optimizar de las condiciones de análisis: tiempo de desgasificación de las muestras y masa de muestra.

2. Desarrollar un método reproducible para caracterizar xerogeles síliceos híbridos mediante calorimetría de inmersión.
3. Obtener las entalpías de inmersión de xerogeles síliceos híbridos sintetizados a pH = 4,5 y pH = 10 a partir de mezclas de tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS), en tres disolventes: n-heptano, formamida y agua. Efecto de los modificadores metilo.
4. Determinar las contribuciones entálpicas de las interacciones apolares (Lifshitz-Van der Waals), y polares (ácido de Lewis y base de Lewis) a la entalpía superficial de los xerogeles.
5. Relacionar los resultados obtenidos (entalpías de inmersión, entalpía superficial y contribuciones entálpicas) con la composición y estructura de los xerogeles.

## CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

A continuación se expondrán los materiales y métodos experimentales que se han utilizado en este trabajo de fin de máster. En primer lugar se explicarán las etapas de preparación y caracterización previa de los xerogeles, para seguidamente presentar la caracterización de los xerogeles híbridos por calorimetría de inmersión. Así, se describirán las operaciones realizadas para la puesta a punto del método de caracterización de la entalpía superficial y sus componentes polares y apolares en xerogeles silíceos híbridos, y se detallará la preparación de las muestras para este análisis. También se describirán las medidas de inmersión realizadas. Por último se repasará la obtención de los resultados finales a través de cálculos derivados del modelo teórico presentado en el Capítulo 1.

### 2.1. Síntesis de los xerogeles: proceso sol-gel

Se utilizaron muestras monolíticas obtenidas en estudios anteriores [16] por el proceso sol-gel. La condensación sol-gel consiste en la formación de una suspensión estable de partículas sólidas (sol) que policondensa para formar una red continua (gel) [3, 16, 56].

Se emplearon como precursores tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS) de Aldrich (Steinheim, Alemania) con una pureza superior al 98%. El precursor MTEOS se añadió en distintas proporciones; en los xerogeles objeto de este estudio la proporción de modificadores fue de entre 0% y 30%. Como disolvente se utilizó etanol absoluto de Merck (Darmstad, Alemania) de calidad para análisis, y para facilitar el mezclado se añadió gota a gota agua de calidad MilliQ. El pH se ajustó a 4,5 con HCl 0,05 M o 0,1 M, o a 10 con soluciones acuosas de  $\text{NH}_3$  0,5 M o 2 M (Merck, Darmstad, Alemania). Las adiciones se llevaron a cabo de forma controlada con una bureta automática (Tritino mod, 702 SM, Metrohm, Herisau, Suiza). La proporción molar precursor:etanol:agua utilizada fue de 1:4,75:5,5 en las síntesis a pH ácido; y de 1:6:6 en las síntesis a pH básico. De estas últimas, a algunas se adicionó  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizador de la gelificación. Según el pH del sol, se formaron redes con más microporos (pH ácido) o mesoporos (pH básico). Las disoluciones se colocaron en un agitador (SO1-Bibby Stuart, Stone, Reino Unido) a temperatura ambiente y se introdujeron en una estufa a 60 °C (J.P. Selecta S.A., Barcelona, España). De este modo se produjo un aumento de la viscosidad y se formaron los alcogeles.

Una vez gelificadas las muestras se añadió etanol a los alcogeles para favorecer las reacciones de entrecruzamiento, y se dejaron curar durante 7 días a temperatura ambiente.

Los alcogeles se secaron a temperatura ambiente y presión atmosférica para obtener así xerogeles. Para el secado, se sustituyó la tapa del recipiente de síntesis por una cubierta de parafilm™ con orificios, con el objeto de facilitar la evaporación del disolvente.

En la *Figura 2.1* se representa un esquema donde pueden apreciarse todas estas etapas. Los xerogeles destinados a la aplicación de sensores fueron dispuestos en forma de *film* en el cable de fibra óptica, pero para su caracterización por calorimetría de inmersión en este trabajo se emplearon monolitos.

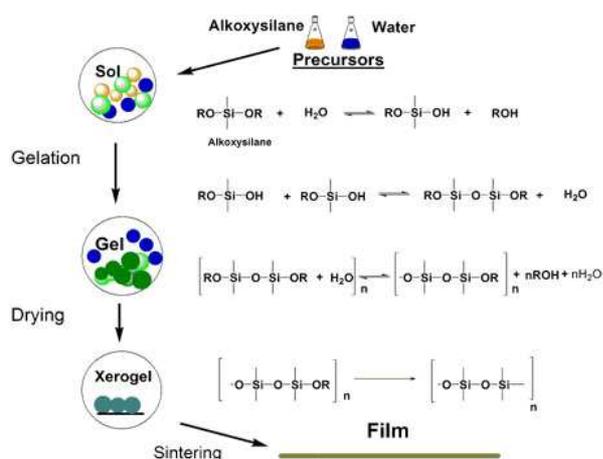


Figura 2.1. Proceso sol-gel con formación final de una capa fina

Se prepararon según el proceso sol-gel descrito con anterioridad, para su caracterización por calorimetría de inmersión en este trabajo, las siguientes muestras (*Tabla 2.1*):

Tabla 2.1. Muestras de xerogeles caracterizadas por calorimetría de inmersión

| Muestra    | pH síntesis | Modificador orgánico | % Modificador orgánico | Aditivos          |
|------------|-------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| XG_45_00   | 4,5         | -                    | 0                      | -                 |
| XG_45_30   | 4,5         | MTEOS                | 30                     | -                 |
| XG_10_00   | 10          | -                    | 0                      | NH <sub>4</sub> F |
| XG_10_20   | 10          | MTEOS                | 20                     | NH <sub>4</sub> F |
| XG_10_20_B | 10          | MTEOS                | 20                     | -                 |

## 2.2. Caracterización de los xerogeles

En investigaciones anteriores los xerogeles habían sido caracterizados exhaustivamente [3, 16]. Conocidas, pues, sus propiedades texturales, estructura y composición química,

únicamente se realizaron estudios de adsorción para comprobar la integridad de las muestras y obtener el área superficial de las mismas.

### 2.2.1. *Estudios previos*

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron caracterizadas [16, 56] por medio de las siguientes técnicas:

-Espectroscopia infrarroja (FTIR): se utilizó un espectrómetro Avatar 360 FT-IR (Nicolet, Madison, EEUU). Se midieron las xerogeles dispersados en KBr a dos concentraciones diferentes.

-Resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ : se empleó un espectrómetro Bruker AV-400MHz (Billerica, EEUU). Los espectros se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

-Difracción de rayos X (DRX): el equipo utilizado fue un difractómetro D-Max (Rigaku, Tokyo, Japón) equipado con ánodo rotante de cobre y monocromador de grafito. Los difractogramas se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

-Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC): ambos análisis se llevaron a cabo simultáneamente en un equipo termogravimétrico Setsys Evolution 1600 de Setaram (Caluire, Francia), en atmósfera de aire. Las muestras se desgasificaron previamente durante 2 h a 150 °C en un desecador VacuoTemp (Selecta S.A., Barcelona, España) conectado a una bomba de vacío DOA-V130-BN de Waters (Milford, Massachusetts, EEUU).

-Picnometría de He: se utilizó un picnómetro de helio Accupyc 1330 de Micromeritics (Norcross, EEUU), previamente calibrado.

-Porosimetría de intrusión de Hg: se realizó con un porosímetro Porosizer 9320 de Micromeritics (Norcross, EEUU).

-Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM): las micrografías se obtuvieron con un microscopio Ultra Plus de Carl Zeiss (Alemania) equipado con detector InLens.

-Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM): se empleó un microscopio JEOL-2000 FXII con analizador de rayos X dispersados INCA 200 de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido). Las muestras se secaron previamente en una estufa durante 2 h a 120 °C.

-Adsorción de gases: se realizaron isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C y de  $\text{CO}_2$  a 0 °C en un equipo volumétrico de adsorción ASAP 2010 de Micromeritics (Norcross, EEUU). Las

muestras fueron desgasificadas previamente en el mismo equipo, a 150 °C durante un mínimo de 24 h.

### 2.2.2. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Los xerogeles objeto de análisis por calorimetría de inmersión se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C en el equipo ASAP 2010 de Micromeritics (Norcross, EEUU) (Figura 2.2). Algunos de ellos ya habían sido evaluados por este medio tres años después de su síntesis [16], ofreciendo resultados ligeramente más bajos ( $\leq 10\%$ ) y demostrando así su estabilidad. Se repitieron estos análisis con el fin de confirmar la estabilidad estructural y obtener el área superficial ( $a_{S_{BET}}$ ) precisa de los xerogeles, pues el dato es necesario en el método de obtención de las contribuciones entálpicas superficiales polares y apolares.



Figura 2.2. Equipo de adsorción ASAP 2010 de Micromeritics

Se pesaron con precisión de 0,1 mg unos 200-300 mg de muestra en un tubo de vidrio Pyrex de pared recta. Estas muestras se desgasificaron a 200 °C en el puerto de desgasificación del equipo durante un mínimo de 24 y un máximo de 48 h, con un vacío residual de 0,7-0,9 Pa. En los análisis térmicos previos (Apartado 2.2.1) se había comprobado que a dicha temperatura los xerogeles perdían el agua y el etanol retenidos. Las muestras se pesaron antes y después de la desgasificación, demostrando que contenían una cantidad considerable de vapores adsorbidos. Para realizar el análisis, el tubo de muestra fue recubierto con una camisa isoterma que mantuvo la temperatura constante a -196 °C, y se sumergió en un *Dewar* con N<sub>2</sub> líquido. Los tiempos de análisis oscilaron entre 20 y 40 h. Los datos de adsorción registrados se analizaron con el software del equipo (ASAP2010 versión 5.03A).

### 2.3. Calorimetría de inmersión

Los experimentos de calorimetría de inmersión se llevaron a cabo en un calorímetro Calvet modelo C80, de Setaram (Caluire, Francia) equipado con un microprocesador CS32. El equipo se puso a punto mediante ajuste de los parámetros PID del controlador de temperatura, experimentos de fusión de Sn y ajuste de la línea base, con ayuda del servicio técnico (Anexo II). Se actualizó la versión del software del equipo, utilizándose la versión 1.74 del SetSoft2000.

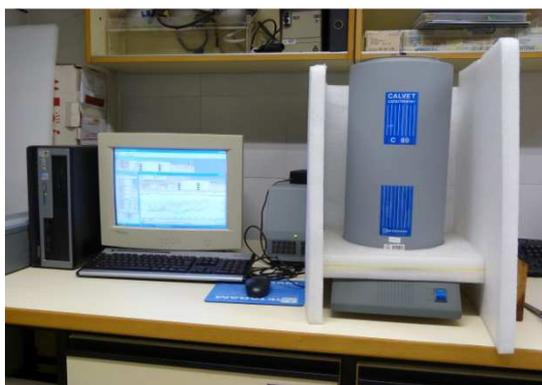


Figura 2.3. Calorímetro de adsorción Calvet C80 de Setaram

La Figura 2.3 muestra el equipo calorimétrico utilizado. El calorímetro se utilizó para medir la entalpía de inmersión de xerogeles, así como para poner a punto el método de determinación de la entalpía superficial y de sus componentes apolares (*LW*) y polares (*AB*) para xerogeles silíceos híbridos.

#### 2.3.1. Preparación de las muestras

Las muestras monolíticas se trituraron en un mortero hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior al diámetro del estrechamiento del tubo de vidrio (unos 2 ó 3 mm). Una vez trituradas las muestras se pre-desgasificaron en el equipo de adsorción ASAP a 200 °C durante un mínimo de 24 h para realizar las isotermas, como se ha descrito en el Apartado 2.2.2. Esta pre-desgasificación, además de necesaria para la realización de los experimentos de adsorción, preparó las muestras para los experimentos de calorimetría.

Las muestras trituradas se conservaron en botes de vidrio etiquetados, con una capacidad de 30 mL, diámetro de 35 mm y tapa de plástico roscada (Scharlab), los mismos que se habían empleado para su síntesis. Los botes, sellados con parafilm™, se introdujeron en un

deseCADador con silica gel. La *Figura 2.4* muestra el aspecto de los xerogeles una vez triturados, con el tamaño de partícula adecuado para su análisis.



*Figura 2.4. Trituración de las muestras de xerogeles híbridos monolíticos*

### 2.3.2. Preparación de las ampollas de vidrio

Se introdujo una cantidad de muestra pesada con precisión de 0,1 mg en la ampolla de vidrio (*Figura 2.5*). Para ello se realizaron dos pesadas: en primer lugar se pesó el tubo de vidrio junto con su tapón poroso, que serviría para evitar pérdidas de muestra durante la posterior desgasificación, y a continuación se pesó el tubo con la muestra dentro. Por diferencia de ambas pesadas se obtuvo el valor de la masa de muestra inicial.



*Figura 2.5. Balanza de precisión y dispositivo utilizado para pesar las muestras de xerogeles en los tubos de vidrio*

A continuación se llevó el tubo de vidrio al equipo de desgasificación, constituido por una bomba (BOC Edwards RV5, Mayor Royal, Crawley, UK), un manómetro digital (BOC Edwards, Mayor Royal, Crawley, UK), una manta calefactora, un baño de arena, y un regulador electrónico de temperatura (Pirani, J.P. Selecta, Barcelona, España) con una sonda de temperatura PT 100 (*Figura 2.6*).



Figura 2.6. Sistema de desgasificación de muestras

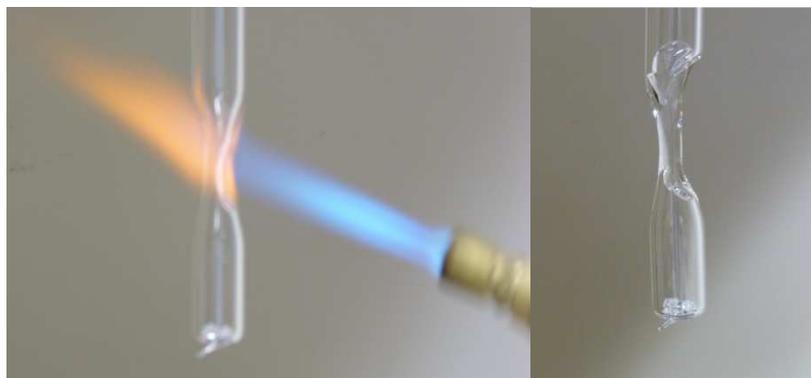
El tubo de vidrio se acopló al montaje y su parte inferior, la ampolla, se introdujo en una pieza de cobre dentro del baño de arena. La sonda de temperatura se introdujo también en el baño. La desgasificación tuvo lugar a 150 °C y con un vacío residual de 11-12 Pa. Podemos ver detalles del montaje empleado para la desgasificación en la Figura 2.7.



Figura 2.7. Tubo de vidrio acoplado al montaje de desgasificación e introducido en el baño de arena con la sonda de temperatura

Tras la desgasificación la ampolla se selló a vacío con un soplete de butano. El sellado se consideró efectivo cuando se podía apreciar en el estrechamiento del tubo de vidrio, la unión de

ambas paredes, observable a simple vista gracias al cambio en el índice de refracción del vidrio. Este efecto puede observarse en la *Figura 2.8*, además del sellado de la ampolla con el soplete.



*Figura 2.8. Sellado de la ampolla de vidrio en la parte del estrechamiento*

El tubo se pesó una tercera vez con la muestra desgasificada, y por diferencia con la primera pesada se obtuvo el valor de la masa final de muestra. Por último la ampolla se separó del tubo de vidrio con el mismo soplete, como muestra la *Figura 2.9*, y quedó así lista para su análisis en el calorímetro.



*Figura 2.9. Separación de la ampolla de vidrio sellada a vacío*

### 2.3.3. Puesta a punto y optimización del método

Para evaluar la reproducibilidad del proceso, se prepararon 19 ampollas de referencia vacías siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. No se realizaron pesadas de estas ampollas y el tiempo de desgasificación fue muy inferior al de las muestras, únicamente unos 20 minutos, ya que simplemente era necesario sellar las ampollas a vacío. Estas ampollas se trataron del mismo modo que las ampollas con muestra y se midieron de forma idéntica en el calorímetro. Los experimentos de reproducibilidad se llevaron a cabo por inmersión en agua de

las ampollas en blanco. Esto sirvió además para determinar la contribución entálpica de la rotura de la ampolla y de la evaporación del disolvente, y se obtuvo un valor medio del blanco en agua que se restaría luego de las medidas con muestra.

El método de caracterización se optimizó con una investigación del efecto del tiempo de desgasificación y la masa inicial de muestra en la respuesta del calorímetro. El objetivo fue establecer un procedimiento experimental que minimizase la variabilidad del sistema. Como muestra se utilizó un xerogel sintetizado a pH 4,5 con una relación molar de precursores silíceos del 70% de TEOS y 30% de MTEOS (XG\_45\_30). En primer lugar, se prepararon ampollas con 80 mg de muestra y se desgasificaron durante 1, 2, 4, 8 y 24 horas. Una vez determinado el tiempo de desgasificación mínimo necesario, se prepararon ampollas con diferentes cantidades de muestra: 10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg y 100 mg, manteniendo constante el tiempo de desgasificación. A partir de estas medidas se puede desarrollar un procedimiento normalizado de trabajo para la caracterización de xerogeles híbridos mediante calorimetría de inmersión.

#### 2.3.4. Medidas de los xerogeles híbridos

Las ampollas de muestra se prepararon según el Apartado 2.3.2 y se midieron en el calorímetro de inmersión, de acuerdo con el siguiente procedimiento: se pesaron unos 70-80 mg de muestra, con precisión de 0,1 mg, y se desgasificó a 150 °C durante 1 h 30 min. La ampolla sellada y evacuada se introdujo en una de las celdas calorimétricas (*Figura 2.10*), la celda de medida. En la celda de medida y en la celda de referencia se vertieron sendos volúmenes de 7 ml del disolvente elegido, en función del experimento. Los volúmenes de disolvente se midieron con una micropipeta Eppendorf 5000 calibrada por pesada de agua, añadiendo cada vez dos volúmenes iguales de 3,550 ml.



*Figura 2.10. Celdas calorimétricas: introducción de la ampolla y del disolvente en las celdas*

Las celdas calorimétricas se cerraron con las varillas que aparecen en la *Figura 2.10* y el cierre se ajustó con las anillas metálicas, como muestra en la página siguiente la *Figura 2.11*. Una

vez cerradas las celdas, el pistón se bajó hasta estar en contacto con la ampolla de vidrio, para evitar en el momento de la rotura, en la medida de lo posible, las turbulencias ocasionadas por la rotura de la ampolla.



*Figura 2.11. Cerrado de las celdas calorimétricas*

A continuación las celdas se introdujeron simultáneamente en el calorímetro, de tal modo que se evitasen desviaciones grandes del flujo de calor. Se introdujeron después dos piezas metálicas que sellan la entrada de aire al compartimento de las celdas, se cerró el calorímetro y se insertaron finalmente dos piezas de teflón para aislar el compartimento calorimétrico. Estas piezas, así como la tapa del calorímetro, se cerraron con tornillos. En la *Figura 2.12* se muestran fotografías de esta secuencia.



*Figura 2.12. Introducción de las celdas y cerrado del calorímetro*

Se esperó a la estabilización de la temperatura y del flujo de calor en el calorímetro, aproximadamente 1 h, y a continuación se procedió a la rotura del apéndice inferior de la

ampolla. Como muestra la *Figura 2.13*, la rotura se llevó a cabo con la ayuda de una varilla, con el fin de realizar una rotura lo más controlada posible, sin un excesivo empleo de fuerza.



*Figura 2.13. Experimento calorimétrico: rotura de la ampolla*

La inmersión del xerogel en el disolvente dio lugar a una señal exotérmica. Los datos del flujo de calor respecto al tiempo se registraron automáticamente en un ordenador y se analizaron con el software del equipo. El pico de flujo de calor obtenido se integró para calcular la entalpía de inmersión. Para cada xerogel se realizaron tres medidas de inmersión en tres disolventes distintos (n-heptano, formamida y agua). Las medidas se realizaron por triplicado en unos casos y por duplicado en otros, a  $29,69 \pm 0,05$  °C. En cada caso se restó el valor promedio del blanco a la entalpía obtenida. Este resultado dividido entre la masa de muestra desgasificada dio el valor de entalpía en julios por gramo de muestra.

#### **2.4. Cálculo de las contribuciones a la entalpía superficial**

Para relacionar las entalpías de inmersión obtenidas con la entalpía superficial de los xerogeles, y con las contribuciones entálpicas de tipo apolar (Lifshitz-Van der Waals) y polar (ácido y base de Lewis), se llevaron a cabo los cálculos según el modelo teórico que se ha desarrollado en el Apartado 1.4.6 del Capítulo 1. Se elaboró una plantilla de cálculo en una hoja Excel para resolver el sistema de tres ecuaciones y tres incógnitas de forma automática. Una vez anotado el valor del área superficial de cada muestra ( $a_{S_{BET}}$ ), tan sólo hubo que introducir los valores promedio de entalpía de inmersión en cada disolvente para obtener los parámetros entálpicos:  $H_S^0$ ,  $H_S^{LW}$ ,  $H_S^A$ ,  $H_S^B$  y  $H_S^{AB}$ . En el Anexo IV se detalla el desarrollo matemático seguido para la resolución del sistema.



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en la presente investigación. Se tratarán la síntesis y caracterización previa de los xerogeles de manera breve, así como los experimentos de adsorción de nitrógeno realizados sobre las muestras. A continuación se mostrarán los resultados de la puesta a punto del método de análisis: se expondrá la reproducibilidad de la medida, se discutirán el tiempo de desgasificación y la cantidad de masa óptimos, y se comentarán aspectos críticos en torno a la preparación de las muestras. Finalmente se analizarán los resultados de la caracterización de los xerogeles, que incluirán las entalpías de inmersión, las entalpías superficiales y las componentes superficiales entálpicas polares y apolares. Estos valores se comentarán de acuerdo con la composición y estructura de los xerogeles, evaluando así la validez de las hipótesis de trabajo.

### 3.1. Síntesis de los xerogeles

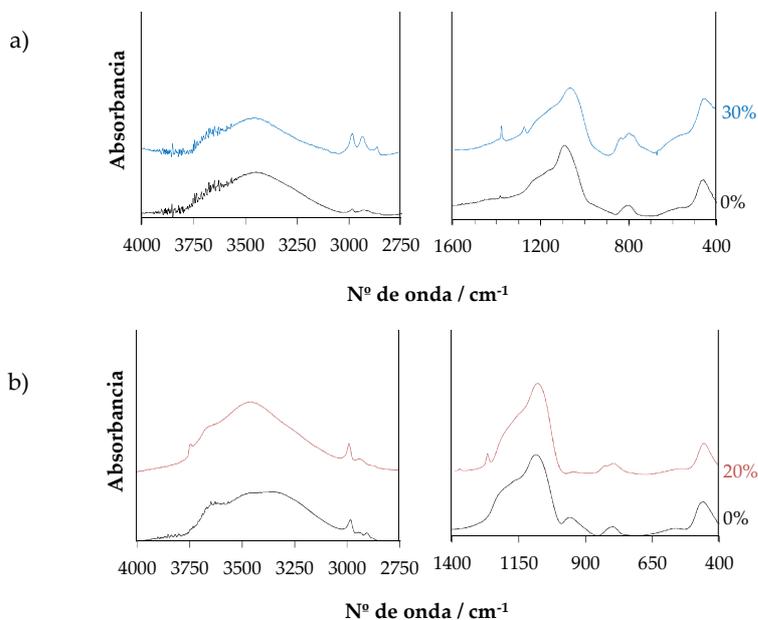
Los alcogeles fueron sintetizados en forma de monolitos tal como se ha expuesto en el Apartado 2.1 del capítulo anterior. Los materiales encogieron durante el secado y debido a la tensión capilar, en algunos casos se produjeron grietas y fracturas en los monolitos, así como el colapso de los poros más pequeños. Los xerogeles tuvieron una textura micro y mesoporosa, como se demuestra a continuación. Los monolitos de los distintos xerogeles (*Tabla 2.1*) se conservaron durante varios años, probándose su estabilidad e integridad estructurales [16].

### 3.2. Caracterización de los xerogeles

Debido a que los xerogeles empleados en los estudios de calorimetría de inmersión habían sido caracterizados en investigaciones anteriores [3, 16, 56], su estructura, estabilidad térmica, morfología y propiedades texturales son datos con los que contamos al inicio de esta investigación. Únicamente pasaremos brevemente por encima de algunos de estos aspectos. Sin embargo, nunca antes se había caracterizado la polaridad superficial de estos xerogeles. Por esta razón, y porque el método requiere un conocimiento preciso del área superficial específica de los materiales, se realizaron experimentos de adsorción en cuyos resultados nos detendremos de una manera más detallada para evaluar el área superficial y la porosidad de las muestras.

### 3.2.1. Espectroscopia IR

A continuación se muestran los espectros IR de algunas de las muestras (*Figura 3.1*). En el eje secundario se ha marcado el porcentaje de modificador metilo que lleva cada xerogel.



*Figura 3.1. Espectros IR de las muestras sintetizadas a pH ácido (a) y a pH básico con empleo de NH<sub>4</sub>F (b)*

El análisis infrarrojo de las muestras [16] reveló que los picos más intensos (aproximadamente en 1092, 800 y 459  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondían a diferentes modos vibracionales de los enlaces Si-O-Si que forman la red de los xerogeles. Se confirmó la presencia de grupos Si-OH (silanol) formando puentes de hidrógeno por una banda ancha entre 3750 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al solapamiento de los diferentes modos de vibración de tensión de los enlaces O-H de estos grupos superficiales. Del mismo modo, se corroboró la incorporación de los grupos metilo a la estructura de los xerogeles debido a las bandas entre 2976 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H, y por la señal a 1277  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a modos vibracionales de deformación del enlace C-H.

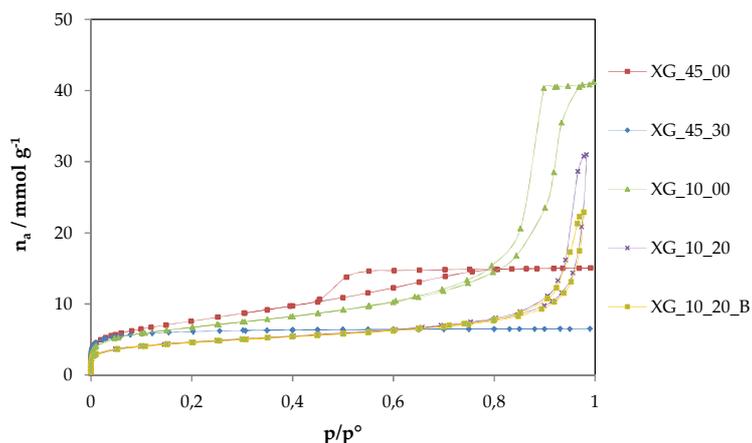
Además de confirmar la composición de los xerogeles híbridos, los espectros IR mostraron que la introducción de grupos metilo en concentración creciente modificaba la estructura de los xerogeles, ya que al aumentar la proporción de MTEOS [16], la banda a 2976  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos metilo incrementó en intensidad relativa con respecto a la banda de los grupos -OH superficiales, entre 3750 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Del mismo modo, la intensidad de la banda a 1277  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al grupo metilo aumentó con respecto a la señal

correspondiente a la vibración asimétrica del siloxano, en  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Esto indicó que los grupos silanoles fueron sustituidos gradualmente por los modificadores orgánicos [16].

Podemos concluir que los xerogeles híbridos contienen efectivamente en su estructura grupos apolares superficiales (en este caso grupos metilo), mientras que los xerogeles sintetizados sólo a partir de TEOS cuentan principalmente con grupos superficiales  $-\text{OH}$ , aunque también pudieran quedar enlaces  $\text{Si-O-Si}$  en la superficie. Esta diferencia en la polaridad es una de las características que esperamos detectar y cuantificar mediante la caracterización por calorimetría de inmersión.

### 3.2.2. Isotermas de adsorción de $\text{N}_2$

Los experimentos de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  permitieron obtener el área superficial ( $a_{\text{SBET}}$ ) de los xerogeles y estudiar su textura porosa. En la *Figura 3.2* se muestran las isotermas que se obtuvieron para los xerogeles objeto de este estudio.



*Figura 3.2. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de los xerogeles caracterizados por calorimetría de inmersión*

La isoterma del xerogel sintetizado a  $\text{pH} = 4,5$  con una mezcla de TEOS y MTEOS en proporción molar 70 y 30% (XG\_45\_30) fue de Tipo I según la clasificación de la IUPAC. Estas isotermas se caracterizan por una pendiente inicial elevada, porque la cantidad adsorbida se estabiliza a bajas presiones relativas. La forma de las isotermas reflejó que en la estructura de los xerogeles predominan los microporos, de diámetro inferior a 2 nm. La isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  del xerogel sintetizado a  $\text{pH} = 4,5$  con TEOS como precursor silíceo (XG\_45\_00) tiene una pendiente inicial abrupta, pero presentó un ciclo de histéresis H-2, pudiéndose considerar una isoterma de tipo mixto. Esto llevó a concluir que la textura de este material incluía una mezcla de microporos y mesoporos estrechos.

Las isothermas de los xerogeles sintetizados a  $\text{pH} = 10$  con TEOS (XG\_10\_00) o con mezclas de TEOS y MTEOS en porcentaje molar 80 y 20% (XG\_10\_20) y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizador, o sin catalizador (XG\_10\_20\_B) pertenecen al Tipo IV de la clasificación de la IUPAC. Estas isothermas poseen un ciclo de histéresis que se asocia con el llenado y vaciado de mesoporos (de diámetro entre 2 y 50 nm). Estas tres muestras de xerogeles adsorbieron una mayor cantidad de nitrógeno que las sintetizadas a  $\text{pH}$  ácido, saturándose a presiones relativas altas. La isoterma de la muestra sintetizada solamente a partir de TEOS (XG\_10\_00) mostró que la saturación tuvo lugar por encima de la presión relativa 0,9, lo cual reveló que este xerogel contiene un elevado contenido en macroporos. Además esta isoterma fue más parecida a una isoterma tipo II, pero con un ciclo de histéresis H-2.

La introducción de los grupos apolares afectó a la estructura de los xerogeles híbridos. En ambos casos, tanto en los xerogeles sintetizados a  $\text{pH} = 4,5$  como en los sintetizados a  $\text{pH} = 10$ , se adsorbió una menor cantidad de gas en los casos en que se habían empleado modificadores orgánicos (XG\_45\_30, XG\_10\_20 y XG\_10\_20\_B). Además la isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra XG\_45\_30 no presentó ciclo de histéresis, lo cual indicó una desaparición de los mesoporos pequeños que se habían detectado en el xerogel análogo sintetizado sólo a partir de TEOS. Esto demostró, de acuerdo con lo visto en trabajos anteriores, que la introducción de grupos modificadores orgánicos produce cambios en la textura porosa de los xerogeles híbridos [16].

En el caso de las muestras sintetizadas a  $\text{pH}$  básico con y sin empleo de fluoruro de amonio como catalizador (XG\_10\_20 y XG\_10\_20\_B respectivamente), las ramas de adsorción fueron prácticamente paralelas, lo cual indicó que la adsorción tiene lugar por mecanismos similares. Se pudo apreciar que la muestra sintetizada sin empleo de  $\text{NH}_4\text{F}$  adsorbió una cantidad menor de gas en su saturación total. Como el  $\text{NH}_4\text{F}$  afecta a la gelificación de los coloides, estos resultados sugirieron que las partículas primarias que resultaron de la condensación de las especies hidrolizadas tienen características texturales parecidas.

Finalmente se calcularon las áreas superficiales específicas BET de los xerogeles. La siguiente *Tabla 3.1* recoge los datos de área superficial obtenidos para cada xerogel:

Tabla 3.1. Área superficial específica BET de los xerogeles

| Muestra    | $(a_{S_{BET}}) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ |
|------------|---|
| XG_45_00   | $609,2 \pm 1,0$                           |
| XG_45_30   | $508,2 \pm 3,7$                           |
| XG_10_00   | $525,9 \pm 6,2$                           |
| XG_10_20   | $355,5 \pm 5,6$                           |
| XG_10_20_B | $352,4 \pm 6,0$                           |

Todas las áreas se encontraron entre los 300 y los 600  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , indicando que se trataba de muestras porosas. Especialmente en el caso de las muestras sintetizadas a pH ácido, las áreas fueron similares a las obtenidas en el momento de su síntesis [16], lo cual confirmó su estabilidad. Las áreas superficiales de los xerogeles obtenidos a pH básico y con modificadores orgánicos fueron considerablemente menores a las del resto de muestras, probablemente debido a efectos estéricos y de condensación capilar.

### 3.3. Puesta a punto del método

Conocidas las propiedades de los xerogeles a analizar, y preparadas las muestras según se explica en el Apartado 2.3.1, se puso a punto un método para caracterizar la entalpía superficial y las contribuciones entálpicas apolares (Lizshitz-Van der Waals) y polares (ácido y base de Lewis) de xerogeles híbridos. En el Anexo II se describen las operaciones mediante las cuales se logró una configuración adecuada del equipo, a través del ajuste de los parámetros de corrección de la temperatura y los parámetros PID del controlador de temperatura, así como de la línea base. También se desarrolló, fruto de este trabajo, un Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT) que facilitará en un futuro la utilización del software y el hardware del equipo (Anexo I), para la caracterización de la entalpía superficial y contribuciones polares y apolares de xerogeles híbridos.

#### 3.3.1. Reproducibilidad de la medida

Los experimentos de reproducibilidad efectuados con ampollas vacías o blancos, mediante su inmersión en agua, pusieron de relieve la elevada sensibilidad de la técnica y al mismo tiempo arrojaron luz sobre las diferentes causas de variabilidad en las medidas. La Figura 3.3, en la página siguiente, recoge las curvas calorimétricas obtenidas con ampollas vacías. En el eje de ordenadas se representa el flujo de calor, necesario para igualar la temperatura en las dos celdas; en el eje X se representa el tiempo de análisis. La escala se ha

ampliado para facilitar la observación de las curvas (en los experimentos de inmersión de xerogeles en agua el flujo de calor alcanzó valores de entre 5 y 15 mW).

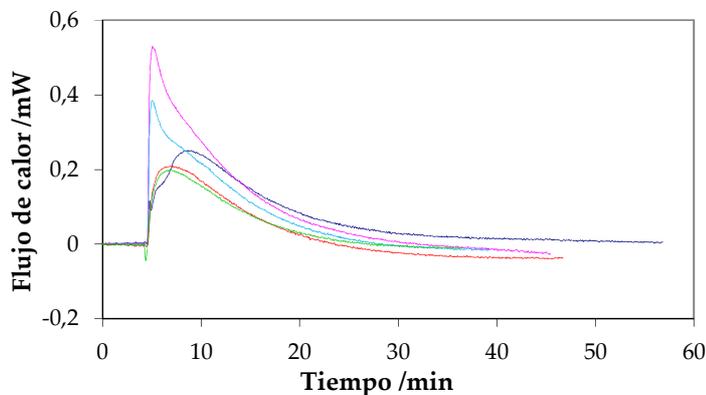


Figura 3.3. Variación del flujo de calor en función del tiempo para ampollas de vidrio evacuadas sin muestra que sirven como referencia

El valor de la entalpía de inmersión es la integral de la señal, es decir, el área que queda bajo el pico. Los experimentos de reproducibilidad del blanco en agua dieron una media de  $-0,169 \pm 0,061$  J, valor que corresponde a la rotura de la ampolla y al llenado de la misma, y que se utilizó en lo sucesivo como referencia para la inmersión en agua. Este valor fue similar para las distintas réplicas de ampollas vacías, sin embargo la forma del pico fue más pronunciada en algunos casos y más suave en otros. Esto es efecto de la fuerza con que se rompió la ampolla. Se comprobó durante la experimentación que si el émbolo de la celda se bajaba con más ímpetu y se aplicaba, por tanto, más presión en la rotura de la ampolla, esta era más energética, y en consecuencia el pico tenía una forma más aguda que si la rotura se realizaba de forma más controlada y suave. A continuación se muestra una gráfica con las entalpías de inmersión obtenidas en estos experimentos (Figura 3.4).

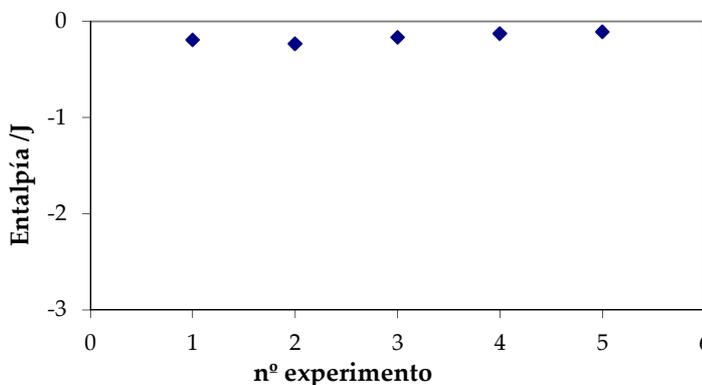
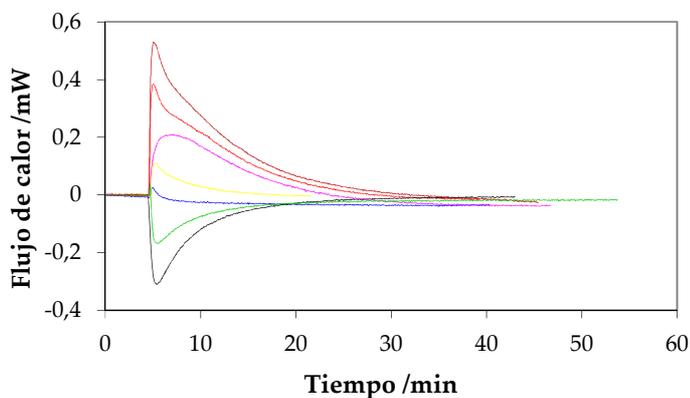


Figura 3.4. Reproducibilidad de las medidas del blanco en agua

Durante la realización de los experimentos de reproducibilidad del blanco se comprobó también la influencia que tiene en el proceso de medida la etapa de sellado de las ampollas. Se vio que si las ampollas estaban bien selladas, la principal causa de variabilidad en el análisis por calorimetría de inmersión se encontraba en el efecto que acabamos de comentar: la presión ejercida al romper la ampolla, que ocasionó formas diferentes en los picos (más o menos agudos). Las ampollas preparadas que estaban efectivamente selladas salían llenas del calorímetro. Si por el contrario las ampollas no estaban bien selladas, se perdía el vacío y la variabilidad fue mucho mayor, como veremos a continuación. Estas ampollas dieron lugar a resultados muy diferentes e incluso opuestos a los resultados considerados como válidos, como vemos en la *Figura 3.5*:



*Figura 3.5. Señales calorimétricas para ampollas sin muestra, con y sin evacuación efectiva*

Se apreció una gran variabilidad en las distintas medidas. En algunos de estos casos la ampolla salió medio llena de disolvente, en otros completamente vacía. Se pudo inferir que, dado que el único punto en común en todos los experimentos fue la rotura del extremo de la ampolla, esta variabilidad venía dada por la etapa del llenado de la ampolla. La rotura de la ampolla dio lugar a valores de entalpía diferentes, sin embargo el efecto producido por el llenado de la ampolla cuando ésta se ha sellado efectivamente confirió a las señales un valor distintivo, exotérmico, que permitió distinguir entre experimentos válidos y no válidos. En la *Figura 3.5*, los picos exotérmicos (flujo de calor positivo desde la celda de medida hacia la de referencia) corresponden a la rotura de la ampolla más el llenado de la misma debido al vacío; mientras que las señales levemente exotérmicas corresponden únicamente a la rotura de la ampolla junto con un llenado parcial de la misma, y las señales endotérmicas correspondieron a ampollas que, una vez rotas, salían vacías del calorímetro. Es decir, eran ampollas en las que no se había hecho efectivo el vacío. Las diferencias de entalpía entre estos experimentos con

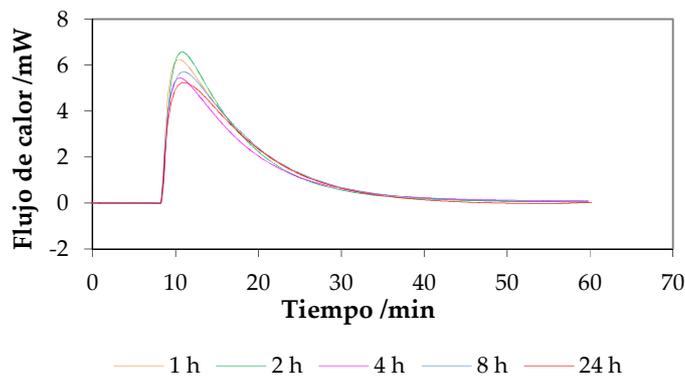
ampollas mal selladas fueron de hasta 0,1 J, mientras que en las ampollas efectivamente evacuadas las diferencias entálpicas fueron de unos 0,05 J. Se observaron diferencias de 0,05 J entre las entalpías de ampollas medio llenas y de 0,03 J entre las ampollas vacías.

De este modo, y sin pasar por alto el efecto de la fuerza con la que se rompieron las ampollas, se concluyó que el sellado y la evacuación de las ampollas son elementos críticos en la reproducibilidad de las posteriores medidas, ya que ocasionaban la mayor variabilidad energética. En valor absoluto el efecto producido por la rotura de la ampolla fue muy parecido al del llenado de la misma, lo cual aseguró la fiabilidad de las medidas.

Por otro lado el valor del blanco fue de alrededor de un 3% de los valores de las medidas con muestra. Se pudo concluir que las medidas son reproducibles dentro de la variabilidad intrínseca del método. Se calculó un valor de desviación típica relativa (DTR) del 29.0%, con una desviación estándar de 0,049 J.

### 3.3.2. Optimización del tiempo de desgasificación

Para determinar la influencia del tiempo de desgasificación aplicado a las muestras en la respuesta del calorímetro, se prepararon varias ampollas según describen los Apartados 2.3.2 y 2.3.3. La variación del flujo de calor de las muestras desgasificadas con tiempos diferentes se muestra en la *Figura 3.6*. Se obtuvieron picos con formas y áreas similares.



*Figura 3.6. Variación del flujo de calor con respecto al tiempo en la inmersión en agua de muestras de XG\_45\_30 desgasificadas durante distintos tiempos*

Las curvas coincidieron en el tramo de pendiente elevada en torno a los 10 min de análisis, así como en la parte final de la bajada exponencial a partir de los 45 min. La diferente intensidad de los picos se debió a que la cantidad de masa analizada no era exactamente la misma en todos los experimentos. La *Tabla 3.2* registra la entalpía de inmersión obtenida en

cada uno de los ensayos. Los experimentos se realizaron por triplicado y a continuación se aplicó el Test de Dixon para eliminar los resultados anómalos.

Tabla 3.2. Efecto del tiempo de desgasificación en la entalpía de inmersión

| Tiempo de desgasificación /h | Masa de muestra /mg | Entalpía de inmersión /J |
|------------------------------|---------------------|--------------------------|
| 1                            | 77,0                | -3,99                    |
| 1                            | 80,3                | -4,12                    |
| 2                            | 78,0                | -3,76                    |
| 2                            | 80,1                | -3,93                    |
| 4                            | 77,5                | -3,68                    |
| 4                            | 65,1                | -3,48                    |
| 8                            | 81,3                | -3,98                    |
| 8                            | 73,1                | -3,81                    |
| 23                           | 71,2                | -2,90                    |
| 24                           | 81,1                | -3,74                    |
| 24                           | 74,5                | -3,61                    |

En la Figura 3.7 se muestran las entalpías de inmersión específicas dentro de la escala de los experimentos de inmersión. Las entalpías de inmersión fueron similares para los distintos tiempos de desgasificación aplicados. El análisis de varianza aplicado a los valores de entalpía específica mostró que el tiempo de desgasificación no afectaba significativamente a los resultados, en las condiciones en las que se realizaron los experimentos.

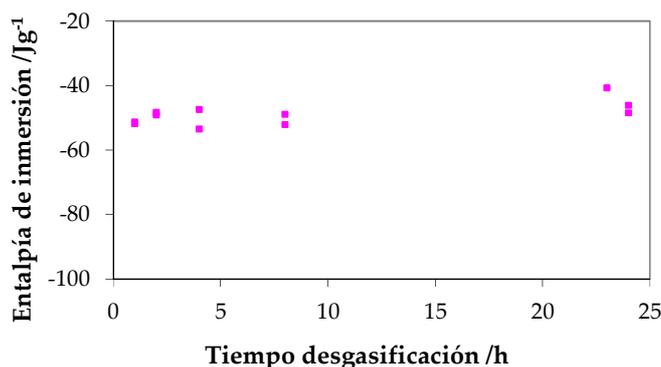


Figura 3.7. Entalpías de inmersión obtenidas para muestras desgasificadas durante distintos tiempos

De haber afectado el tiempo de desgasificación, las medidas en el calorímetro hubieran dado valores crecientes (en valor absoluto) de entalpía hasta un tiempo de desgasificación determinado, a partir del cual el valor debiera haber sido constante. Este hubiera sido el tiempo mínimo para el cual la desgasificación era completa. Como se puede observar en la Figura 3.7, la

entalpía de inmersión específica no aumentó significativamente con el tiempo de desgasificación. Por tanto se dedujo que después del tratamiento de pre-desgasificación en el equipo de adsorción (ASAP), y con una cuidadosa conservación de las muestras, el tiempo de desgasificación no afectó notablemente a las medidas.

Estos experimentos permitieron además determinar la variabilidad de la técnica. Se calculó un promedio de la entalpía de inmersión específica para cada tiempo de desgasificación, y la desviación estándar de la serie de datos así obtenida fue de  $1,71 \text{ Jg}^{-1}$ , con una DTR del 3,43%. Esto confirmó la reproducibilidad del método que habíamos visto previamente (Apartado 3.3.1). La variabilidad vino dada, principalmente, por la etapa del sellado de las ampollas.

Las diferentes ampollas dieron valores similares de entalpía, e incluso se obtuvo mayor señal con muestras desgasificadas menos tiempo. El promedio de la entalpía de inmersión del xerogel XG\_45\_30 en agua fue de  $-48,9 \pm 2,36 \text{ Jg}^{-1}$ . Por tanto, tras el tratamiento de pre-desgasificación aplicado en el equipo ASAP, una hora era tiempo suficiente para la evacuación completa de la muestra, e inicialmente se fijó en una hora el tiempo de desgasificación.

A lo largo de la investigación se registró el porcentaje de pérdida de masa durante la desgasificación. La *Figura 3.8* muestra el porcentaje de masa que perdió el xerogel XG\_45\_30 durante los distintos experimentos realizados para la puesta a punto y optimización del método. Los datos porcentuales de pérdida de masa se basaron en las pesadas realizadas antes y después del tratamiento de desgasificación, y se calcularon con respecto a la cantidad de masa inicial que se introdujo en la ampolla.

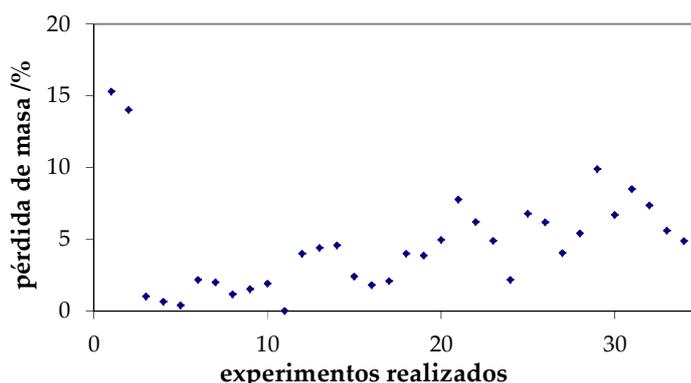


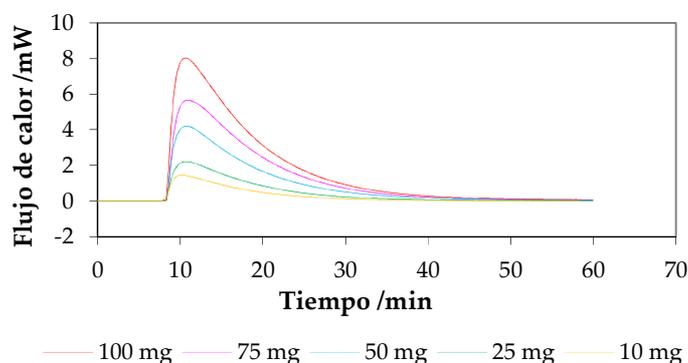
Figura 3.8. Pérdida de masa durante la desgasificación a lo largo del desarrollo de la investigación

Las dos primeras ampollas se prepararon antes del tratamiento de desgasificación en el ASAP, y perdieron porcentajes de masa en torno al 15%. Las muestras preparadas inmediatamente después del tratamiento de pre-desgasificación perdieron porcentajes de masa

cercanos al 0%. Las siguientes muestras fueron aumentando la cantidad de masa perdida durante la desgasificación, pasando ésta de ser inferior al 5% a alcanzar el 10%. Es decir, con el paso del tiempo las muestras se fueron “ensuciando” por adsorción de vapores presentes en la atmósfera de trabajo, con lo cual se reducían parcialmente los efectos del tratamiento de pre-desgasificación. Por tanto, para los experimentos de medida de la serie de xerogel, finalmente se aplicó a las muestras un tiempo de desgasificación de 1 h 30 min. De este modo se aseguró que los resultados no presentaran diferencias significativas.

### 3.3.3. Optimización de la cantidad de masa de muestra

También se evaluó el efecto de la masa de muestra en las curvas calorimétricas, los valores de entalpía de inmersión y en la entalpía de inmersión específica. De forma ideal, la entalpía de inmersión debería ser proporcional a la masa y la entalpía de inmersión específica debiera ser constante. Además la señal no debería saturar el detector del equipo. El flujo de calor y el área de las curvas calorimétricas fueron mayores para la inmersión de muestras de mayor masa. La *Figura 3.9* incluye algunas curvas representativas.



*Figura 3.9. Evolución del flujo de calor con respecto al tiempo para la inmersión en agua de muestras de XG\_45\_30 de diferente masa*

Cuando se rompen las ampollas, las diferentes señales ascienden con pendientes elevadas hasta puntos máximos que dependieron de la cantidad de masa de muestra evaluada. La inmersión de muestras de mayor masa (100 y 75 mg) dio lugar a picos más intensos y más amplios. Una mayor masa de muestra implica una mayor superficie de mojado, y por lo tanto se establecieron más interacciones sólido-líquido entre el disolvente y los grupos superficiales del xerogel. Las curvas coincidieron en la recuperación del equilibrio en torno a los 50 min del

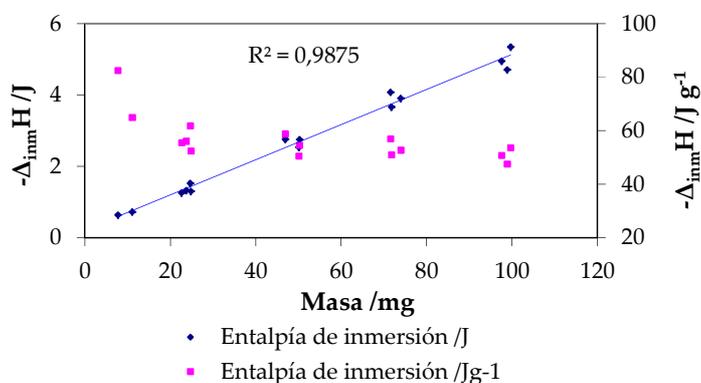
análisis, que duró unos 60 min. Se observó que no hubo saturación de la señal con las cantidades de muestra más grandes.

La *Tabla 3.3* incluye los resultados experimentales de los ensayos más representativos, tras aplicar el Test de Dixon y rechazar los resultados anómalos:

*Tabla 3.3. Entalpías de inmersión en agua de muestras de diferente masa*

| Masa de muestra /mg | Entalpía de inmersión /J | Entalpía de inmersión /Jg <sup>-1</sup> |
|---------------------|--------------------------|---|
| 7,70                | -0,635                   | -82,5                                   |
| 11,1                | -0,721                   | -65,0                                   |
| 22,6                | -1,26                    | -55,5                                   |
| 23,7                | -1,33                    | -56,0                                   |
| 24,7                | -1,53                    | -61,9                                   |
| 24,8                | -1,30                    | -52,4                                   |
| 46,9                | -2,76                    | -58,9                                   |
| 50,1                | -2,53                    | -50,5                                   |
| 50,3                | -2,75                    | -54,6                                   |
| 71,6                | -4,08                    | -57,0                                   |
| 71,8                | -3,67                    | -51,1                                   |
| 74,0                | -3,91                    | -52,8                                   |
| 97,6                | -4,95                    | -50,7                                   |
| 98,9                | -4,70                    | -47,6                                   |
| 99,7                | -5,35                    | -53,6                                   |

Se pudo deducir que para masas de muestra entre 10 y 100 mg la entalpía de inmersión guarda una relación lineal con la cantidad de masa de muestra. Sin embargo, se observó un efecto de la masa en el valor específico o normalizado de la entalpía de inmersión. Como se puede ver en la *Tabla 3.3*, muestras con menores masas dan mayores valores de entalpía en J/g. Este efecto de la masa se confirmó con la representación gráfica de los resultados (*Figura 3.10*).



*Figura 3.10. Entalpías de inmersión de las muestras evaluadas para determinar el efecto de la cantidad de masa*

Efectivamente la entalpía de inmersión aumentó linealmente, en valor absoluto, con la cantidad de masa de muestra. También se confirmó el efecto de la masa en el valor de la entalpía específica en J/g. Para masas inferiores a 20 mg, el valor de la entalpía específica fue mayor en valor absoluto (más negativa). A partir de los 20 mg de masa este valor se estabilizó, al mismo tiempo que se fue reduciendo la variabilidad de las medidas.

Este efecto puede atribuirse a una mayor especificidad de las interacciones sólido-líquido cuando la masa es menor, al ser menor también la superficie de mojado y formarse una interfase sólido-líquido más pequeña. También pudo tratarse de algún efecto enmascarado que no hemos sido capaces de identificar. El proceso de inmersión es complicado y ésta es sólo una posible explicación del efecto observado. En cualquier caso, por primera vez se observó este efecto de la masa en la calorimetría de inmersión.

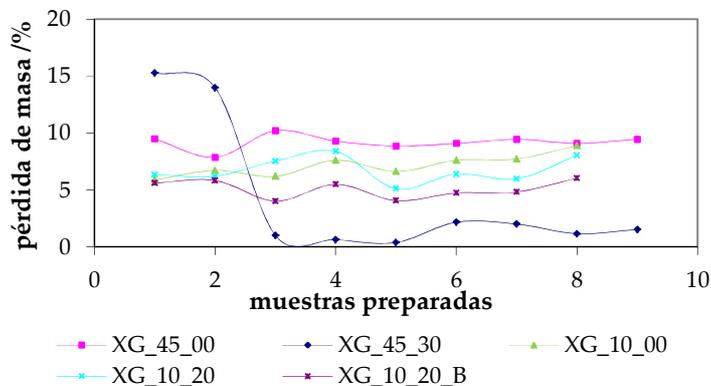
Finalmente se concluyó que para una muestra de entre 30 y 100 mg la entalpía de inmersión específica es independiente de la masa de muestra. La entalpía de inmersión, expresada en J, es directamente proporcional a la masa. Se dilucidó que una cantidad de 50-80 mg de masa es adecuada para la realización de los análisis. Con este valor se minimiza la variabilidad de las medidas y se evita el efecto de la masa. Para el análisis de los xerogeles se tomaron unos 70-80 mg de masa de muestra; una cantidad suficientemente alta como para evitar el efecto de masa, y no excesivamente grande para posibilitar un mayor número de medidas y facilitar la preservación de las muestras.

#### 3.3.4. Aspectos críticos en la preparación de las muestras

Una vez evaluada la reproducibilidad de las medidas y determinados el tiempo de desgasificación y la cantidad de masa de muestra óptimos, se llegó a la conclusión de que las etapas de preparación de las muestras son clave en la variabilidad de los resultados finales. La calorimetría de inmersión es una técnica muy sensible a las condiciones de preparación de la muestra.

Como se ha comentado en el Apartado 3.3.3, se observó que cuando no se aplica el tratamiento de pre-desgasificación en el equipo de adsorción la pérdida de masa en la desgasificación es de un 15% aproximadamente, mientras que cuando se realizó este tratamiento previo las muestras perdieron en torno a un 5% de su masa en la desgasificación. Sin embargo, aun cuando las muestras se guardan en un desecador con sílica gel, al cabo del tiempo vuelven a adsorber gases y vapor de agua y llegan a perder hasta un 10% de su masa en

la desgasificación. La *Figura 3.11* recoge los porcentajes de masa que fueron perdiendo los diferentes xerogeles a lo largo del desarrollo de esta investigación.



*Figura 3.11. Pérdida de masa de los xerogeles a lo largo de los experimentos realizados*

Se observó que los xerogeles más polares, es decir, aquellos que no contienen modificadores orgánicos (XG\_45\_00 y XG\_10\_00) perdían un mayor porcentaje de masa, lo cual quiere decir que adsorbían más vapores dado su carácter más polar. Los aspectos relativos a la desgasificación de las muestras y a la posterior conservación de las mismas fueron, por lo tanto, cruciales en la variabilidad de los resultados finales y en la fiabilidad del método de caracterización.

También se comprobó que la parte más crítica es el sellado de la ampolla con el soplete, pues fue relativamente frecuente que quedasen pequeñas burbujas o pasillos por donde se escapaba el vacío. En estos casos, la ampolla no quedó bien cerrada, y en los experimentos de inmersión el disolvente no llenó la ampolla cuando esta se rompió. Los resultados variaron desde ampollas que quedaban completamente llenas del disolvente hasta ampollas que salían vacías, en algunos casos con señales evidentes de mojado en su interior (gotitas del disolvente en las paredes de vidrio). En la *Figura 3.12* se observan ampollas después del análisis calorimétrico; algunas de ellas llenas y otras semillenas o vacías.



*Figura 3.12. Ampollas de vidrio tras el análisis de calorimetría de inmersión*

Se consideró que la inmersión era efectiva cuando la señal calorimétrica daba un pico de magnitud coherente con la medición que se estuviera realizando. Estos hechos aportaron cierta variabilidad a las medidas y se fueron moderando a medida que se adquirió práctica en la experimentación, mejorando el sellado. Sin embargo contribuyeron inevitablemente a la variabilidad intrínseca del método.

Otro aspecto relativo al sellado de las ampollas, que introdujo una cierta variabilidad en las medidas fue el volumen muerto que quedó en las ampollas una vez selladas y separadas del tubo de vidrio para su análisis. Las ampollas adquirieron formas y volúmenes diferentes al final de su preparación, lo cual ocasionó que la entrada del disolvente debida al vacío y el llenado de la ampolla en cada experimento implicasen energías diferentes. No obstante, estas diferencias fueron pequeñas, como se ha podido concluir en el Apartado 3.3.1. Vemos en la *Figura 3.13* cómo ampollas preparadas de igual manera quedaron con formas y volúmenes muertos diferentes.



*Figura 3.13. Ampollas de vidrio preparadas para su análisis por calorimetría de inmersión*

Además de la preparación de las muestras hubo otros factores que influyeron en la reproducibilidad, como por ejemplo la fuerza aplicada en la rotura de las ampollas al bajar el émbolo. También se constató la influencia del entorno cercano al equipo calorimétrico (condiciones de temperatura, movimiento, ver Anexo III), hecho que obedeció a la elevada sensibilidad de la técnica. No obstante los elementos más críticos se encontraron en la fase de preparación de las muestras, como se ha expuesto. Se observó una mayor variabilidad en las medidas con xerogeles que en los análisis realizados con ampollas en blanco, si bien en el primer caso la desviación relativa fue considerablemente menor. Se pudo concluir, y así lo demostraron los experimentos realizados, que el método de caracterización de xerogeles híbridos por calorimetría de inmersión es altamente fiable y reproducible.

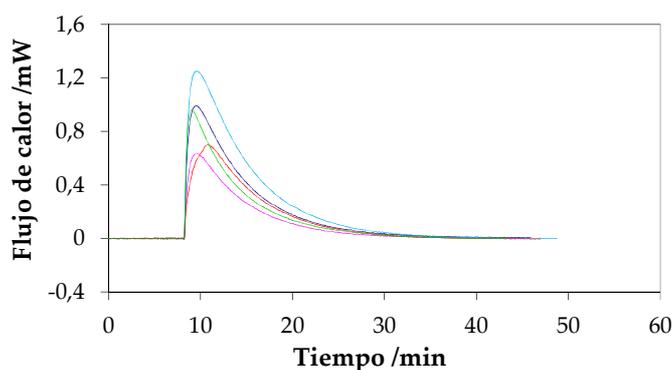
### 3.4. Entalpías de inmersión de xerogeles híbridos

Los xerogeles se analizaron por calorimetría de inmersión mediante el método puesto a punto para su caracterización. De este modo, se evaluaron las diferencias entálpicas existentes entre ellos fruto de sus diferentes estructuras, composición y condiciones de síntesis. En concreto se estudió el efecto de la introducción de grupos modificadores orgánicos en los xerogeles híbridos.

#### 3.4.1. Entalpías de inmersión en formamida, agua y n-heptano

Se realizaron experimentos de inmersión en tres disolventes: uno de ellos apolar (n-heptano), otro con carácter básico de Lewis (formamida) y otro también polar, agua, que presenta características de ácido y base de Lewis según su disociación. En cada uno de ellos se realizaron medidas de inmersión de ampollas en blanco como referencia, con el objeto de obtener un promedio que restar a las medidas de inmersión de las muestras.

La *Figura 3.14* representa las curvas calorimétricas obtenidas para el blanco en formamida. La escala del flujo de calor se ha ampliado para una mejor apreciación de las curvas. En los experimentos análogos de inmersión en formamida pero con ampollas de muestra, el flujo de calor alcanzó valores de entre 4 y 20 mW.



*Figura 3.14. Variación del flujo de calor con respecto al tiempo para la inmersión de ampollas vacías en formamida*

La reproducibilidad de estas medidas fue similar a la que se obtuvo en los experimentos de inmersión de ampollas vacías en agua. La mayor variabilidad se encontró para los experimentos de blanco en formamida y la menor para los blancos en n-heptano, quedando la reproducibilidad del blanco en agua en medio de estas dos. La señal del pico de calor integrada dio el valor de la entalpía de inmersión. La *Tabla 3.4* recoge los valores promedio del blanco en

cada disolvente con sus intervalos de confianza. La diferencia en el valor del blanco se debió al calor de evaporación necesario en cada caso, ya que la formamida posee un punto de ebullición más elevado (210 °C) que el agua (100 °C) y el n-heptano (98,5 °C).

Tabla 3.4. Entalpías de inmersión de ampollas vacías de referencia en los distintos disolventes

| Medida              | $-\Delta_{imm}H / J$ |
|---------------------|----------------------|
| Blanco en formamida | $0,395 \pm 0,140$    |
| Blanco en agua      | $0,169 \pm 0,061$    |
| Blanco en n-heptano | $0,128 \pm 0,038$    |

La entalpía de inmersión de los xerogel se midió asimismo en los tres disolventes, ofreciendo resultados reproducibles. La magnitud de las entalpías de inmersión varió generalmente según la misma tendencia observada para los blancos. Los valores más altos de entalpía de inmersión en valor absoluto (es decir, los más negativos) fueron los obtenidos en formamida, seguidos por la inmersión en agua, y por último en n-heptano. La mayor variabilidad, sin embargo, en estos casos, fue para los experimentos de inmersión en n-heptano. A continuación, las medidas más reproducibles fueron las de inmersión en formamida y en agua, en las que el intervalo de confianza fue inferior al 5% del valor medido en la mayoría de los casos. A continuación se muestran en la *Figura 3.15* las señales calorimétricas tipo obtenidas para los xerogel.

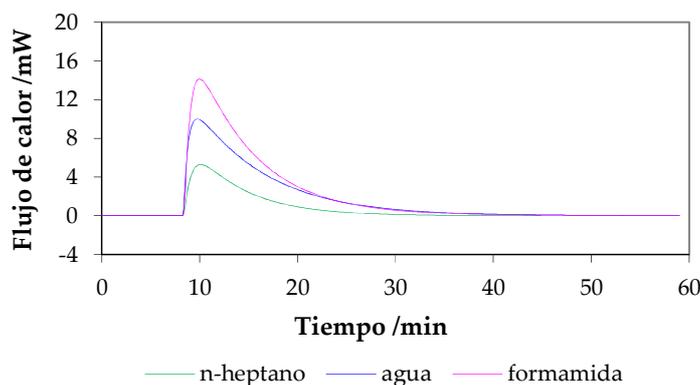


Figura 3.15. Curvas del flujo de calor en función del tiempo para la inmersión del xerogel XG\_10\_20

Las señales evolucionaron, como se aprecia en la *Figura 3.15*, con una pendiente inicial elevada, correspondiente a la adsorción de una capa del vapor del líquido sobre la superficie sólida. La altura del pico vino determinada por la naturaleza más o menos específica de las interacciones entre el disolvente y los grupos superficiales del sólido, y en los experimentos de

inmersión realizados varió entre los 4 y los 20 mW. A continuación las señales decayeron de forma exponencial, completándose el mojado del sólido con las moléculas del disolvente líquido. La amplitud de los picos varió en función de la naturaleza de las interacciones sólido-líquido que se establecieron a lo largo de este mojado. La forma de los picos fue similar en todos los experimentos.

El hecho de que las entalpías en formamida fuesen superiores a las obtenidas en agua, tanto para los xerogeles más polares como para los xerogeles híbridos, pudo deberse a que la formamida presenta un momento dipolar un orden de magnitud superior al del agua además de una considerablemente mayor área superficial polar topológica. El concepto de área superficial polar topológica (TPSA, del inglés Topological Polar Surface Area) es un descriptor computacional útil en 2D-QSAR, que se basa en las contribuciones de los grupos funcionales y hace uso de una amplia base de datos estructurales. Se ha empleado para describir el transporte de moléculas a través de membranas, y tiene especial relevancia en estudios e investigaciones biomédicas [57, 58]. Estos resultados indicaron que las interacciones con la superficie del xerogel se dan mayoritariamente a través de fuerzas de Lewis, esto es, por medio de grupos polares. En la *Tabla 3.5* pueden compararse los momentos dipolares y las áreas superficiales polares topológicas de los tres disolventes empleados en este estudio.

*Tabla 3.5. Propiedades moleculares de los disolventes empleados en cuanto a su polaridad*

| <b>Disolvente</b> | <b>Momento dipolar /C m</b> | <b>TPSA</b> |
|-------------------|-----------------------------|-------------|
| Formamida         | $1,12 \cdot 10^{-29}$       | 43,1        |
| Agua              | $6,20 \cdot 10^{-30}$       | 1,00        |
| n-Heptano         | 0,00                        | 0,00        |

Por otra parte el carácter completamente apolar del n-heptano justificó la menor intensidad de las señales calorimétricas de inmersión en dicho disolvente.

#### 3.4.2. Efecto de la composición de los xerogeles

Los experimentos de inmersión de los distintos xerogeles pusieron de manifiesto sus diferencias estructurales. Éstas dieron origen a diferencias en las propiedades energéticas superficiales, y fue posible comparar las energías superficiales de los xerogeles a partir de sus entalpías de inmersión. Como ejemplo, veamos las curvas calorimétricas obtenidas para la inmersión de los distintos analitos en agua y en formamida (*Figura 3.16*).

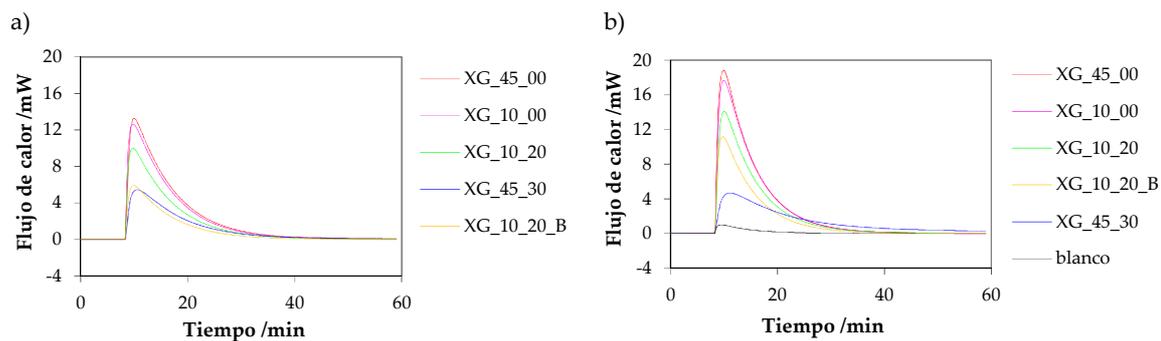


Figura 3.16. Señales calorimétricas tipo de los experimentos de inmersión en agua (a) y formamida (b)

Las interacciones de los xerogeles con la formamida fueron de mayor magnitud que con el agua. Además, los xerogeles polares (XG\_45\_00 y XG\_10\_00) dieron lugar a entalpías de inmersión más elevadas, mostrando el efecto que la introducción de grupos modificadores orgánicos tiene en la polaridad superficial de las muestras. En la Figura 3.16 b) se ha incluido la curva calorimétrica correspondiente al blanco, que como puede verse tiene una escasa relevancia en comparación con el resto de las curvas. Las entalpías de inmersión específicas en  $Jg^{-1}$  confirmaron el efecto de la composición de los xerogeles híbridos, como muestra la Figura 3.17.

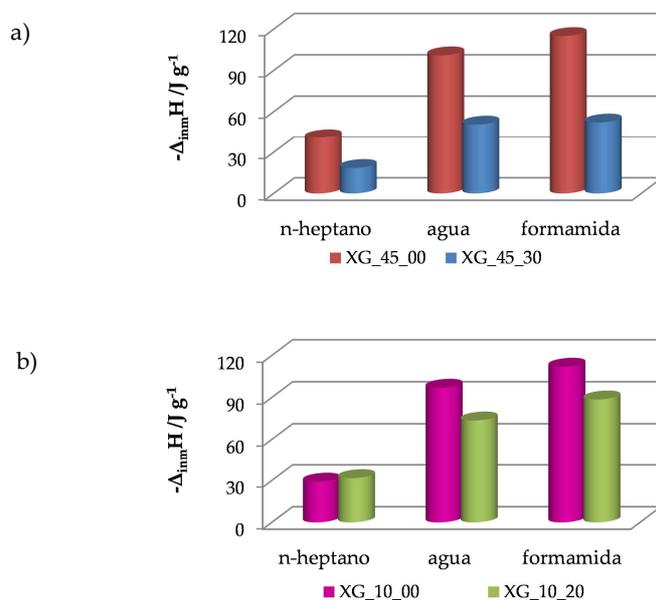


Figura 3.17. Entalpías de inmersión específicas para xerogeles polares y xerogeles híbridos

La introducción de grupos polares en la estructura de los xerogeles híbridos se puso de manifiesto en una menor entalpía de inmersión específica en los distintos disolventes. Esta

diferencia fue más acusada en los xerogeles sintetizados a pH = 4,5 (donde la entalpía de inmersión del xerogel polar es prácticamente el doble que la del xerogel híbrido) que en los xerogeles sintetizados a pH = 10 en presencia de NH<sub>4</sub>F. Probablemente, como veremos más adelante, el fluoruro de amonio que queda en la estructura de los xerogeles tuvo una cierta influencia en sus propiedades energéticas superficiales.

La *Tabla 3.6* incluye los resultados de entalpía de inmersión específica obtenidos para estos xerogeles con sus intervalos de confianza.

*Tabla 3.6. Resultados promedio de entalpía de inmersión específica*

| Disolvente | Entalpías de inmersión específicas /J g <sup>-1</sup> |              |              |              |
|------------|---|--------------|--------------|--------------|
|            | XG_45_00  | XG_45_30     | XG_10_00     | XG_10_20     |
| Formamida  | -115 ± 0,503  | -52,2 ± 11,7 | -112 ± 18,0  | -88,6 ± 3,77 |
| Agua       | -101 ± 3,61   | -50,7 ± 1,93 | -97,0 ± 8,56 | -73,6 ± 1,80 |
| n-Heptano  | -40,7 ± 12,3  | -18,6 ± 4,78 | -29,2 ± 11,7 | -31,7 ± 2,77 |

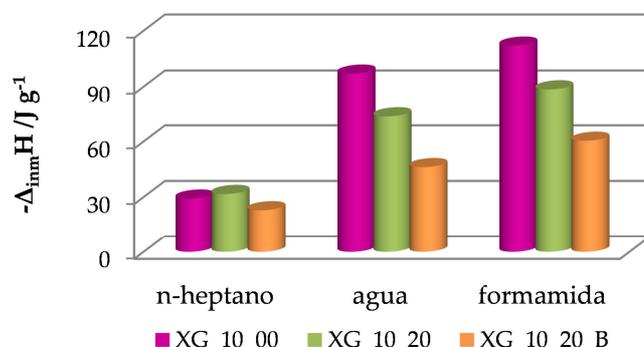
Como se puede comprobar, las reproducibilidades fueron buenas. En aquellos casos en los que el intervalo de confianza superó el 20% o incluso el 30% del promedio de los valores obtenidos, los experimentos se habían realizado por duplicado. Estos casos excepcionales se debieron a una escasez de muestras, sin embargo conocida la reproducibilidad del método se concluyó que eran valores fiables. En conclusión, la técnica de calorimetría de inmersión detectó de forma fiable y precisa las diferencias de polaridad existentes entre los xerogeles polares y los xerogeles híbridos.

### 3.4.3. Efecto de las condiciones de síntesis de los xerogeles

Como hemos podido apreciar en el apartado anterior, hubo algunas diferencias entre los xerogeles sintetizados a pH = 4,5 y aquellos sintetizados a pH = 10, en presencia de fluoruro de amonio. Una de ellas fue que en estos últimos, las variaciones de entalpía causadas por la modificación con grupos apolares no fueron tan marcadas, e incluso poco evidentes en el caso de la inmersión en n-heptano (ver *Figura 3.17*). Este hecho indicó que las condiciones de síntesis también influyeron en las entalpías de inmersión y fueron detectadas por la técnica calorimétrica.

Cuando se comparó el xerogel sintetizado a pH = 10 (XG\_10\_20) con su análogo sintetizado sin empleo de NH<sub>4</sub>F (XG\_10\_20\_B), se pudo comprobar que efectivamente los iones fluoruro y los iones amonio que quedaron en la estructura de los xerogeles sintetizados a pH = 10 influyeron de forma significativa en su energía superficial y en sus interacciones con los

distintos disolventes. En la *Figura 3.18* se han incluido las entalpías de inmersión de la muestra XG\_10\_20\_B.



*Figura 3.18. Entalpías de inmersión específicas de los xerogeles sintetizados a pH = 10 con y sin fluoruro de amonio*

Se apreció un descenso notable del valor de las entalpías de inmersión específicas en el xerogel que no contenía fluoruro de amonio en su estructura. Se desarrolló la idea de que el NH<sub>4</sub>F presente en las muestras XG\_10\_00 y XG\_10\_20 enmascaraba los valores de las entalpías de inmersión. Probablemente, los cationes amonio aportaron acidez y polaridad superficiales, incrementando así la energía de las interacciones con los distintos disolventes. Por tanto no fue posible elaborar conclusiones certeras acerca del efecto del pH de síntesis en la entalpía de inmersión. Es decir, la técnica demostró ser elevadamente sensible a las condiciones de síntesis de los xerogeles. El fluoruro de amonio, añadido en concentraciones muy inferiores a las de los precursores y como agente catalítico, aportó efectivamente cierta reactividad superficial a los xerogeles.

La siguiente *Tabla 3.7* presenta los valores numéricos de la entalpía de inmersión para las muestras XG\_10\_20 y XG\_10\_20\_B.

*Tabla 3.7. Entalpías de inmersión específicas de los xerogeles sintetizados a pH = 10 con y sin empleo de NH<sub>4</sub>F*

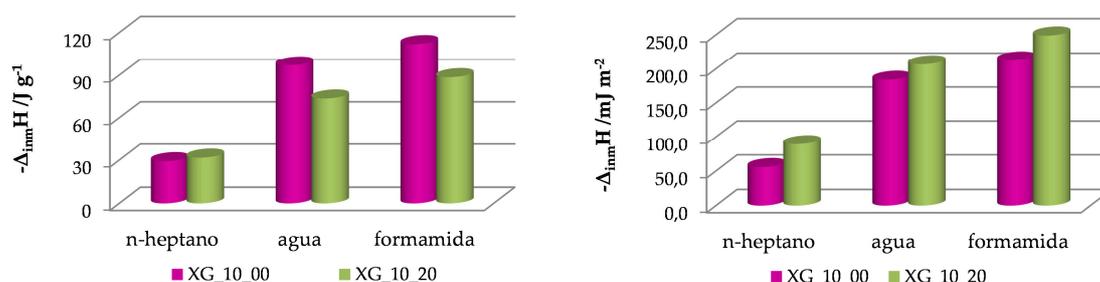
| Entalpías de inmersión específicas / J g <sup>-1</sup> |          |            |
|--|----------|------------|
| Disolvente   | XG_10_20 | XG_10_20_B |
| Formamida  | -88,6    | -60,4      |
| Agua   | -73,6    | -46,2      |
| n-Heptano  | -31,7    | -22,9      |

Las diferencias encontradas entre estas dos muestras de xerogeles análogos fueron similares en magnitud a las existentes entre los xerogeles XG\_10\_00 y XG\_10\_20. A pesar de que

se trataba de xerogeles de idéntica composición y propiedades texturales muy similares (ver *Tabla 3.1* y *Figura 3.2*), dieron resultados bien diferenciados en sus entalpías de inmersión específicas. Es decir, la calorimetría de inmersión demostró no sólo ser capaz de detectar las diferencias en la polaridad debidas a la modificación con grupos orgánicos de xerogeles híbridos, sino además ser elevadamente sensible a las condiciones de síntesis de los materiales. Este es un hecho de importancia a tener en cuenta de cara a la aplicación de la técnica como herramienta de caracterización en trabajos futuros.

### 3.4.4. Entalpías de inmersión específicas y área superficial

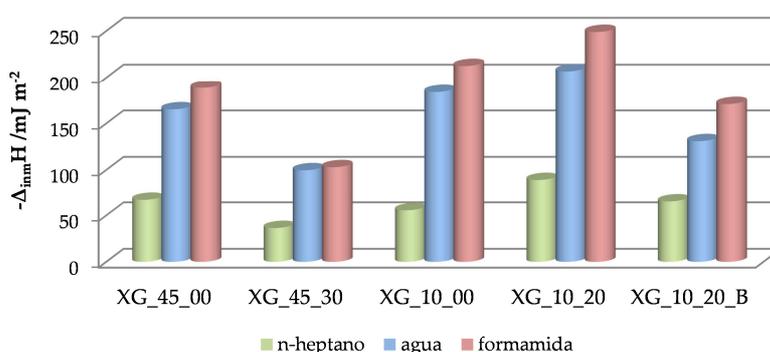
Las entalpías de inmersión específicas que se han descrito hasta el momento, fueron normalizadas teniendo en cuenta el área específica superficial de los xerogeles (*Tabla 3.1*). Así, se obtuvieron entalpías de inmersión específicas en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ . El cambio de unidades no afectó a los resultados obtenidos en cuanto al efecto de la composición y las condiciones de síntesis de los xerogeles, sin embargo sí condujo a la inversión de las tendencias observadas en aquellos casos en los que las entalpías específicas en  $\text{J}/\text{g}$  eran similares pero las áreas superficiales muy diferentes. Concretamente este fue el caso de los xerogeles XG\_10\_00 y XG\_10\_20, ambos sintetizados a  $\text{pH} = 10$  y con empleo de fluoruro de amonio. Como se aprecia en la *Figura 3.19*, las entalpías de inmersión específicas en  $\text{mJ}/\text{m}^2$  fueron superiores para el xerogel híbrido que para el xerogel más polar:



*Figura 3.19. Entalpías de inmersión específicas para los xerogeles sintetizados a  $\text{pH} = 10$  con  $\text{NH}_4\text{F}$*

Si bien las interacciones por cada gramo de xerogel fueron más energéticas en el caso del xerogel polar, estas fueron sin embargo menos energéticas por cada metro cuadrado del mismo. En el caso del xerogel híbrido, por tanto, hubo más interacciones por metro cuadrado. La explicación de este curioso (y aislado) efecto se encontró en que el xerogel híbrido presenta un área superficial específica mucho menor que la del xerogel polar ( $355,5$  frente a  $525,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), por lo tanto los grupos superficiales polares que quedan sin modificar se encuentran más

concentrados en la superficie. Además, no se debe olvidar que nos encontramos ante el caso donde los aniones  $NH_4^+$  intervienen en las interacciones sólido-líquido aportando acidez y polaridad superficiales, incluso al xerogel más apolar de los dos comparados. En el resto de los casos las tendencias se mantuvieron, como muestra la *Figura 3.20*.



*Figura 3.20. Entalpías de inmersión específicas teniendo en cuenta el área superficial específica de los xerogeles*

La expresión de las entalpías de inmersión específicas en  $mJ/m^2$  normalizó los valores obtenidos y corroboró los resultados. Se confirmó el efecto de la introducción de grupos apolares en las entalpías de inmersión específicas de los xerogeles XG\_45\_00 y XG\_45\_30; así como el efecto de las condiciones de síntesis que pudo apreciarse en las diferencias entre el xerogel XG\_10\_20 y su análogo XG\_10\_20\_B. En ambos casos, los valores numéricos se redujeron prácticamente a la mitad, como refleja la *Tabla 3.8*:

*Tabla 3.8. Entalpías de inmersión específicas normalizadas con el área superficial de los xerogeles*

| Entalpías de inmersión específicas /mJ m <sup>-2</sup> |          |          |          |            |
|--|----------|----------|----------|------------|
| Disolvente   | XG_45_00 | XG_45_30 | XG_10_20 | XG_10_20_B |
| Formamida  | -189     | -103     | -249     | -172       |
| Agua   | -165     | -99,7    | -207     | -131       |
| n-Heptano  | -66,8    | -36,5    | -89,2    | -65,1      |

Al mismo tiempo, esta normalización de los resultados permitió evaluar el efecto que tiene el área superficial específica de las muestras en la entalpía de inmersión así obtenida. Los valores del área superficial específica vienen dados, en origen, por las condiciones de secado de los xerogeles. Un secado rápido puede dar lugar a tensiones dentro del xerogel, ya que la evaporación del disolvente no es completa y en el interior de las cavidades porosas quedan restos del mismo, lo cual origina diferencias importantes de presión. En estos casos es habitual

que se den procesos de condensación capilar o contracturas del material, disminuyendo su área superficial. Por el contrario, un secado lento favorece la evaporación del disolvente y la creación de una mayor superficie específica. También se observó que con el paso del tiempo las muestras fueron contrayéndose, disminuyendo su área superficial. Se concluyó que efectos de este tipo fueron la causa de que la entalpía de inmersión específica del xerogel XG\_10\_20, expresada en mJ/m<sup>2</sup>, fuese superior a la del xerogel XG\_10\_00, más polar. Ambas muestras poseían entalpías de inmersión específicas en J/g similares (ver *Tabla 3.6*), pero el xerogel híbrido contaba con una menor área superficial y por tanto los grupos polares que contenía en su estructura (incluyendo los cationes amonio) estaban más concentrados.

Las entalpías de inmersión específicas obtenidas con el método de caracterización puesto a punto en esta investigación fueron reproducibles. Aportaron información relevante en cuanto a la estructura y composición de las diferentes muestras, guardando una relación con la introducción de grupos orgánicos apolares en los xerogeles híbridos. La técnica demostró, en esta aplicación, ser elevadamente sensible a las condiciones de síntesis de los xerogeles. Se pudo apreciar claramente el efecto del anión  $NH_4^+$ , presente en muy baja proporción en la estructura de los xerogeles sintetizados a pH = 10 y empleado como catalizador de la gelificación. Del mismo modo, los resultados se vieron influidos por las condiciones de secado de los xerogeles.

### 3.5. Contribuciones a la entalpía superficial

Las entalpías de inmersión específicas en mJ/m<sup>2</sup>, se utilizaron para calcular las contribuciones a la entalpía superficial de tipo apolar (Lifshitz-Van der Waals) y polar (ácido y base de Lewis) de los xerogeles, según el modelo teórico descrito en el Capítulo 1. El único cálculo necesario para ello fue la resolución del siguiente sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, cuyo desarrollo detallado figura en el Anexo IV.

$$\begin{cases} \Delta_{imm}H_{form} = H_{form}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{form}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{form}^B} + \sqrt{H_S^B H_{form}^A} \right) \\ \Delta_{imm}H_{agua} = H_{agua}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{agua}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{agua}^B} + \sqrt{H_S^B H_{agua}^A} \right) \\ \Delta_{imm}H_{hept} = H_{hept}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{hept}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{hept}^B} + \sqrt{H_S^B H_{hept}^A} \right) \end{cases} \quad (3.1)$$

En la *Tabla 3.9* se recogen los parámetros de los tres disolventes que fue necesario conocer para resolver el sistema:

Tabla 3.9. Componentes entálpicos de los tres disolventes utilizados [30]

| Disolvente | $H_L^0 / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_L^{LW} / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_L^A / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_L^B / \text{mJ m}^{-2}$ |
|------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Formamida  | 82,6                       | 55,6                          | 3,25                       | 56,4                       |
| Agua       | 118                        | 35,0                          | 41,5                       | 41,5                       |
| n-Heptano  | 54,5                       | 54,5                          | 0,00                       | 0,00                       |

Con estos datos se procedió a calcular los valores de las distintas contribuciones de la superficie del sólido a su entalpía superficial: la entalpía debida a interacciones de Lifshitz-Van der Waals (apolares), y las debidas a interacciones de tipo Lewis ácidas y básicas (polares). Las contribuciones entálpicas ( $H_S^{LW}$ ,  $H_S^A$  y  $H_S^B$ ) aportaron información útil e interesante acerca de la estructura superficial de los xerogeles. En la Figura 3.21 se han representado estas contribuciones para los distintos xerogeles analizados:

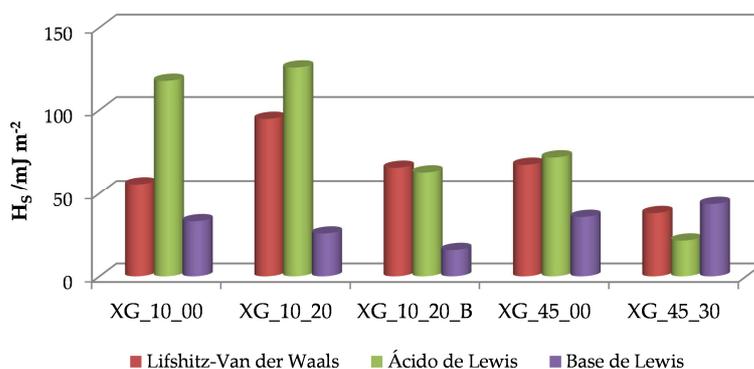


Figura 3.21. Contribuciones de tipo polar y apolar a la entalpía superficial de los distintos xerogeles

Los resultados experimentales sugirieron que la superficie de los xerogeles tiene eminentemente un carácter ácido de Lewis, debido a los grupos silanoles Si-OH que la componen. El carácter ácido de Lewis fue especialmente relevante en los xerogeles sintetizados en presencia de NH<sub>4</sub>F (XG\_10\_00 y XG\_10\_20), lo cual indicó que los grupos amonio presentes en la estructura aportaron acidez superficial. En los xerogeles polares (XG\_10\_00, XG\_45\_00) hay una mayor abundancia de grupos silanoles Si-OH, hecho que se pudo apreciar en una contribución de tipo ácido de Lewis más moderada en los xerogeles modificados con grupos orgánicos apolares (XG\_10\_20\_B y especialmente XG\_45\_30). La contribución de tipo ácido de Lewis también pudo venir originada por una densidad de carga parcial positiva concentrada en algunos átomos de silicio, lo cual se consideró una de las razones por las cuales el xerogel XG\_10\_20\_B resultó poseer una contribución de este tipo relativamente alta, y comparable a la del xerogel polar XG\_45\_00.

Por otro lado, la contribución entálpica de tipo apolar (Lifshitz-Van der Waals) fue de mayor magnitud en los xerogeles sintetizados a pH = 10 y especialmente en el XG\_10\_20, modificado con grupos polares. La interpretación de este resultado fue que los grupos polares (Si-OH,  $NH_4^+$ ) no sólo interactúan de forma específica, sino que también establecen interacciones de tipo apolar con los líquidos empleados en esta investigación. En relación con estas interacciones apolares, fue notable la contribución de este tipo en el xerogel XG\_10\_20\_B, sin  $NH_4F$  en su estructura, que superó el valor de la obtenida para el xerogel polar XG\_10\_00. En este caso sí que nos encontramos ante una influencia evidente de los grupos modificadores apolares, que aportan a la entalpía superficial un componente tipo Lifshitz-Van der Waals. En cuanto a los xerogeles sintetizados a pH ácido, la contribución entálpica de tipo apolar fue mayor en el caso en el que no se emplearon modificadores orgánicos (XG\_45\_00), resultado que confirmó la existencia de interacciones apolares de los grupos superficiales polares con los disolventes.

Por último, las interacciones tipo base de Lewis tuvieron poca relevancia en general, ya que como hemos explicado, las interacciones superficiales de los xerogeles vinieron dominadas por la presencia de grupos polares que aportaron contribuciones entálpicas de tipo ácido de Lewis y Lifshitz-Van der Waals. Las contribuciones entálpicas tipo base de Lewis debieron haber sido aportadas por grupos silanoles desprotonados Si-O<sup>-</sup>, que inicialmente se esperaba encontrar en los xerogeles sintetizados a pH básico. Sin embargo, como hemos visto, en los casos en los que se utilizó fluoruro de amonio los iones  $NH_4^+$  determinaron la energía superficial, mientras que en el caso en que no se añadió  $NH_4F$ , las interacciones predominantes fueron las de tipo apolar generadas por los grupos modificadores orgánicos. De hecho, en este último caso la contribución tipo base de Lewis fue especialmente baja. Sin embargo, fue sorprendente encontrar, en los xerogeles sintetizados a pH = 4,5 unas contribuciones tipo base de Lewis destacables, y relativamente elevadas. En el caso del xerogel híbrido XG\_45\_30 fueron de hecho este tipo de contribuciones las que predominaron en su entalpía superficial, seguidas por las interacciones apolares tipo Lifshitz-Van der Waals. El origen de las contribuciones tipo base de Lewis pudo estar en los iones óxido de los enlaces siloxano (Si- $\ddot{O}$ -Si) que quedaron en la superficie. De otro modo, la presencia de grupos tipo base de Lewis en los xerogeles XG\_45\_00 y especialmente en el XG\_45\_30 es de difícil comprensión.

Los resultados no confirmaron las hipótesis de trabajo iniciales, sin embargo permitieron dilucidar aspectos de la estructura de los xerogeles que de otro modo hubiera sido difícil detectar. En los xerogeles XG\_10\_00, XG\_10\_20 y XG\_45\_00 predominó la contribución de tipo ácido de Lewis a la entalpía superficial, efecto de los grupos Si-OH y  $NH_4^+$ . En la muestra XG\_10\_20\_B imperó la contribución de tipo apolar, junto con el componente ácido de Lewis que

pudo ser causada por la densidad de carga parcial positiva en torno a los átomos de silicio. El xerogel XG\_45\_30 demostró ser el material con una menor polaridad superficial, cuya contribución de tipo ácido de Lewis fue extraordinariamente baja. En este xerogel la contribución preponderante fue de tipo básica de Lewis, y se atribuyó a la densidad de carga negativa concentrada en los iones óxido de los enlaces siloxano (Si-Ö-Si) que pudieron quedar en la superficie. Del mismo orden fue la contribución entálpica de interacciones tipo Lifshitz-Van der Waals.

Se determinaron pues, mediante calorimetría de inmersión, las distintas aportaciones a la entalpía superficial de los xerogeles estudiados, en función del tipo de interacciones superficiales que establecieron con cada uno de los disolventes empleados. A partir de las contribuciones entálpicas  $H_S^{LW}$ ,  $H_S^A$  y  $H_S^B$  de los distintos xerogeles se calcularon la contribución global de tipo ácido-base de Lewis ( $H_S^{AB}$ ) y la entalpía superficial total de los xerogeles ( $H_S^0$ ) por medio de la Ecuación (1.39), según lo indicado en el Apartado 1.4.6. Estos resultados permitieron comparar de forma más general la polaridad superficial de las distintas muestras.

En la *Tabla 3.10* se exponen los resultados numéricos obtenidos para cada tipo de contribución entálpica y para la entalpía superficial total. Los xerogeles con una mayor contribución polar de tipo ácido y base de Lewis (XG\_10\_00, XG\_10\_20 y XG\_45\_00) fueron los que exhibieron también una mayor entalpía superficial. El xerogel con mayor entalpía superficial resultó ser el XG\_10\_20. Este resultado se interpretó en base al efecto de su relativamente baja área superficial específica, que como hemos comentado en el Apartado 3.4.4 hizo que los valores en mJ/m<sup>2</sup> fueran inusitadamente elevados. Por su parte, el xerogel con una menor entalpía superficial fue el XG\_45\_30. En este xerogel se encontraron las manifestaciones más claras de un descenso en la polaridad superficial como resultado de la introducción de grupos apolares, tal y como se ha ido comentando a lo largo de toda la discusión.

*Tabla 3.10. Entalpía superficial y contribuciones entálpicas polares y apolares de los xerogeles caracterizados*

| Muestra    | $H_S^{LW} / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_S^A / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_S^B / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_S^{AB} / \text{mJ m}^{-2}$ | $H_S^0 / \text{mJ m}^{-2}$ |
|------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| XG_10_00   | 55,6                          | 118                        | 33,1                       | 125                           | 181                        |
| XG_10_20   | 94,7                          | 126                        | 25,7                       | 114                           | 209                        |
| XG_45_00   | 67,4                          | 71,8                       | 35,7                       | 101                           | 169                        |
| XG_10_20_B | 65,6                          | 62,8                       | 15,8                       | 63,0                          | 129                        |
| XG_45_30   | 38,0                          | 21,5                       | 43,5                       | 61,2                          | 99,2                       |

En la *Figura 3.22* se representan las entalpías superficiales de los xerogeles, que pueden expresarse como una suma de la contribución tipo Lifshitz-Van der Waals y la de tipo ácido-base de Lewis (Ecuación 1.39). A la vista de la *Figura 3.22*, se concluyó que las interacciones

superficiales sólido-líquido tuvieron lugar preferentemente a través de fuerzas ácido-base de Lewis. Es decir, la polaridad superficial de los xerogeles vino determinada por los grupos silanoles que la conforman, además de por los aniones amonio presentes en las muestras XG\_10\_00 y XG\_10\_20. El único caso donde predominaron las interacciones apolares de tipo Lifshitz-Van der Waals fue el del xerogel sintetizado a pH = 10 a partir de una mezcla de TEOS y MTEOS en proporción molar 80 y 20% sin utilización de catalizador de la gelificación. En este caso, sin embargo, la entalpía superficial no fue tan baja como en el caso del xerogel sintetizado a pH = 4,5 a partir de una mezcla de TEOS y MTEOS en proporción del 70 y el 30%. Tanto la estructura y composición de los materiales como las condiciones de su síntesis y secado influyeron en su entalpía superficial total.

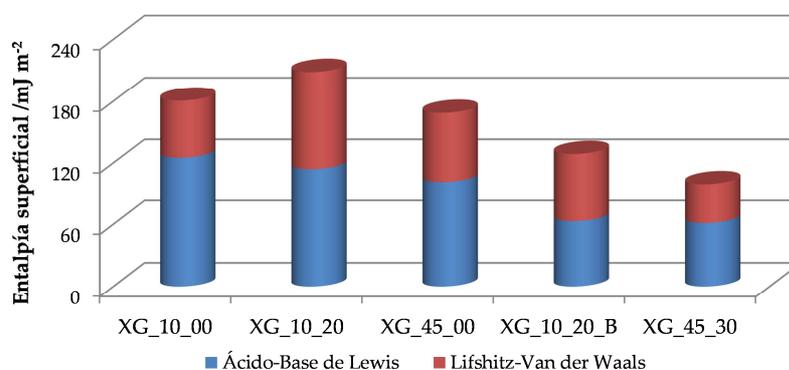


Figura 3.22. Entalpía superficial de los xerogeles analizados, repartida en sus componentes polares y apolares

El método de caracterización de xerogeles por la técnica de calorimetría de inmersión permitió diferenciar entre los componentes apolares, ácidos y bases de Lewis de la entalpía superficial de los xerogeles estudiados. Estos datos arrojaron luz acerca de la estructura de los xerogeles híbridos. Pueden ser de ayuda para la comprensión de su comportamiento en aplicaciones de separación de mezclas de gases, purificación de sustancias y enriquecimiento de fases, así como en sensores o catalizadores, donde la selectividad depende de las interacciones entre el analito (molécula a adsorber sobre la superficie del xerogel) y la superficie sólida del xerogel. Estos estudios pusieron de manifiesto la importancia e interés de la técnica de calorimetría de inmersión a la hora de caracterizar energéticamente la superficie de materiales microporosos como xerogeles o aerogeles. Los resultados del análisis permitieron dilucidar aspectos de su estructura de otro modo difícilmente detectables, lo cual convierte a la técnica en una herramienta útil de cara al diseño y optimización de los materiales en sus distintas aplicaciones.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

El estudio de determinación de la entalpía superficial de xerogeles silíceos híbridos por calorimetría de inmersión, y cálculo de la contribución de los centros apolares, ácidos y bases de Lewis permitió obtener las siguientes conclusiones:

1. El tiempo de desgasificación no afectó significativamente a los resultados en las condiciones en que se realizaron los experimentos. Para muestras de masa entre 10 y 100 mg, la entalpía de inmersión en J aumentó linealmente con la cantidad de masa de muestra. No hubo saturación de la señal con las cantidades de muestra mayores. Se detectó un efecto de la masa para masas inferiores a 20 mg, en estos casos la entalpía de inmersión específica en J/g fue mayor en valor absoluto. Para muestras de entre 30 y 100 mg, la entalpía de inmersión específica fue independiente de la masa de muestra.
2. Los intervalos de confianza de las medidas de entalpía de inmersión específica no superaron el 5% del valor de entalpía en la mayor parte de los casos. Los parámetros clave en la reproducibilidad fueron la pre-desgasificación y adecuada conservación de las muestras, el sellado efectivo a vacío, el volumen muerto de las ampollas y la presión ejercida al romper la ampolla en el experimento de inmersión.
3. La técnica calorimétrica fue capaz de detectar de forma precisa las diferencias de polaridad superficial causadas por la incorporación de grupos orgánicos apolares a la estructura de los xerogeles. Se vio que las interacciones superficiales sólido-líquido tienen lugar primordialmente a través de fuerzas de Lewis, con participación de los grupos polares de la superficie de los xerogeles. La técnica demostró ser elevadamente sensible a las condiciones de síntesis de los xerogeles. Se detectó el efecto de la utilización de fluoruro de amonio como catalizador de la gelificación en los xerogeles sintetizados a pH = 10, probando que los iones amonio quedan en su estructura y aportan reactividad superficial.
4. Los xerogeles exhibieron una superficie con carácter ácido de Lewis, debido a los grupos silanoles Si-OH en los xerogeles más polares, a los iones  $\text{NH}_4^+$  en los xerogeles en cuya síntesis se empleó fluoruro de amonio, y a una concentración de densidad de carga parcial positiva en torno a los átomos de silicio en los xerogeles híbridos. La introducción de grupos apolares influyó en el valor de las contribuciones entálpicas tipo Lifshitz-Van der Waals. Además se detectaron

contribuciones entálpicas de tipo base de Lewis relevantes que se atribuyeron a la concentración de carga negativa en los átomos de oxígeno de los enlaces siloxánicos Si-Ö-Si que pudieron quedar en la superficie. La entalpía superficial total de los xerogeles guardó una relación directa con la polaridad superficial detectada en los distintos tipos de contribuciones entálpicas.

5. Las entalpías de inmersión específicas en formamida, agua y n-heptano, permitieron dilucidar aspectos de la estructura y composición de los xerogeles silíceos de otro modo difícilmente detectables. La técnica calorimétrica demostró ser sensible a las condiciones de síntesis y secado de los xerogeles. El estudio abre puertas a la utilización de la calorimetría de inmersión en otro tipo de materiales, como catalizadores, y pone de manifiesto la utilidad de la técnica de cara al diseño y optimización de materiales sólidos porosos como los xerogeles.

## CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sanchez, C., et al., *Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 696-753.
2. KICKELBICK, G., *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. 2007: Wiley-VCH. 498.
3. Moriones, P., et al., *Hybrid organic-inorganic phenyl stationary phases for the gas separation of organic binary mixtures*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **389**(1-3): p. 69-75.
4. Rios, X., et al., *Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors*. Adsorption, 2011. **17**: p. 583-593.
5. Tran-Thi, T.-H., et al., *Optical chemical sensors based on hybrid organic-inorganic sol-gel nanoreactors*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 621-639.
6. Vaquero, A., *Sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles basados en materiales silíceos porosos. Efecto de las propiedades texturales y superficiales*, in *Departamento de Química Aplicada*. 2010, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 83.
7. Echeverria, J.C., et al., *A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film*. Talanta, 2012. **99**: p. 433-440.
8. Perdigoto, M.L.N., et al., *Application of hydrophobic silica based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **380**: p. 134-140.
9. Ferey, G., et al., *Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?* Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 550-562.
10. Sermon, P.A., et al., *Tuning X/(TiO<sub>2</sub>) (x) -(SiO<sub>2</sub>)(100-x) (0 < x < 40) xerogel photocatalysts*. Ionics, 2012. **18**(5): p. 455-459.
11. Leonard, A., et al., *Whole-cell based hybrid materials for green energy production, environmental remediation and smart cell-therapy*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 860-885.
12. Sanchez, C., *Advanced nanomaterials: A domain where chemistry, physics and biology meet*. Comptes Rendus Chimie, 2010. **13**(1-2): p. 1-2.
13. Castillejos, E., et al., *An immersion calorimetry study of the interaction of organic compounds with carbon nanotube surfaces*. Carbon, 2012. **50**(8): p. 2731-2740.

14. Médout-Marère, V. and J.-M. Douillard, *Studies of divided solids by immersion calorimetry*, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, M. Dekker, Editor. 2002, Marcel Dekker, Inc. p. 4878-4891.
15. Prelot, B., et al., *The difference between the surface reactivity of amorphous silica in the gas and liquid phase due to material porosity*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. **355**(1-3): p. 67-74.
16. Ríos, X., *Síntesis y caracterización de xerogeles silíceos híbridos (RTEOS/TEOS; R= Me, Et)*. *Preparación de elementos sensores de fibra óptica*, in *Departamento de Química Aplicada*. 2013, UPNA: Pamplona. p. 306.
17. Van Oss, C.J., M.K. Chaudhury, and R.J. Good, *Monopolar Surfaces*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987. **28**(1): p. 35-64.
18. Silvestre-Albero, J., et al., *Characterization of microporous solids by immersion calorimetry*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001. **187**: p. 151-165.
19. Van Oss, C.J. and R.F. Giese, *The Hydrophilicity And Hydrophobicity Of Clay-Minerals*. *Clays and Clay Minerals*, 1995. **43**(4): p. 474-477.
20. Díaz, E., et al., *Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: Comparison with immersion calorimetry*. *Thermochimica Acta*, 2005. **434**(1-2): p. 9-14.
21. Wisniewski, M., G. Rychlicki, and A. Arcimowicz, *Experimental and theoretical estimations of the polar force contributions to the heat of immersion of carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 2010. **485**(4-6): p. 331-334.
22. Evariste, E., et al., *The performance of aminoalkyl/fluorocarbon/hydrocarbon-modified xerogel coatings against the marine alga *Ectocarpus crouaniorum*: relative roles of surface energy and charge*. *Biofouling*, 2013. **29**(2): p. 171-184.
23. Moreno-Pirajan, J.C., L. Giraldo, and D.P. Vargas, *Determination of Energy Characteristic and Microporous Volume by Immersion Calorimetry in Carbon Monoliths*. *E-Journal of Chemistry*, 2012. **9**(2): p. 650-658.
24. Denoyel, R., I. Beurroies, and B. Lefevre, *Thermodynamics of wetting: information brought by microcalorimetry*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004. **45**(3-4): p. 203-212.
25. Moreno-Pirajan, J.C. and L. Giraldo, *Immersion Calorimetry Applied to the Study of the Adsorption of Phenolic Derivatives onto Activated Carbon Obtained by Pyrolysis of Potato Peel*. *Materials Express*, 2012. **2**(2): p. 121-129.
26. Zendri, E., et al., *Characterization and reactivity of silicatic consolidants*. *Construction and Building Materials*, 2007. **21**(5): p. 1098-1106.

27. Granqvist, B., G. Hedström, and J.B. Rosenholm, *Acid-base interaction of probes at silica surface. Microcalorimetry and adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(1): p. 49-57.
28. Tarasevich, Y.I., *Energetics of the interaction of water and other liquids with the surface of hydrophilic and hydrophobic sorbents according to data on the heats of wetting*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2008. **44**(1): p. 1-25.
29. Denoyel, R., et al., *Porous Texture and Surface Characterization from Liquid-Solid Interactions: Immersion Calorimetry and Adsorption from Solution*, in *Adsorption by Carbons*. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 273-300.
30. Meziani, M.J., et al., *Evaluation of Surface Enthalpy of Porous Aluminosilicates of the MCM-41 Type Using Immersional Calorimetry: Effect of the Pore Size and Framework Si:Al Ratio*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **233**(2): p. 219-226.
31. Pardo, R., M. Zayat, and D. Levy, *ET(33) dye as a tool for polarity determinations: Application to porous hybrid silica thin-films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **210**(1): p. 17-22.
32. Douillard, J.M. and V. Médout-Marère, *A new interpretation of contact angle variations in view of a recent analysis of immersion calorimetry*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **223**(2): p. 255-260.
33. Silvestre-Albero, J., et al., *Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3128-3133.
34. Barbería, V., *Caracterización de Sólidos Microporosos por Calorimetría de Inmersión*. 2007, UPNA: Pamplona.
35. Laffitte, M. and Rouquerol, J., *Comparative Interest Of Adsorption And Immersion Calorimetry In Study Of Divided Solids*. Bulletin De La Societe Chimique De France, 1970: p. 3335-&.
36. Everett, D.H., A.G. Langdon, and P. Maher, *Developments In Immersion Calorimetry - Design And Testing Of An Improved Seal-Breaking Technique*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1984. **16**(10): p. 981-992.
37. Rodriguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76**: p. 271-294.
38. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*. First edition ed. 1999, San Diego: Academic Press. 467.
39. Medout-Marere, V., et al., *Surface heterogeneity of passively oxidized silicon carbide particles: Hydrophobic-hydrophilic partition*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **223**(2): p. 205-214.

40. Navarrete, R., et al., *Calorimetry by immersion into liquid nitrogen and liquid argon: a better way to determine the internal surface area of micropores*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **277**(2): p. 383-386.
41. Stoeckli, F. and T.A. Centeno, *On the determination of surface areas in activated carbons*. Carbon, 2005. **43**(6): p. 1184-1190.
42. Betancourt, M., et al., *Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **92**(3): p. 899-904.
43. Meziani, M.J. and H. Benalla, *Liquid phase microcalorimetry applied to evaluate surface polarity of MCM-41 type aluminosilicates*. Thermochimica Acta, 2001. **372**(1-2): p. 103-107.
44. Centeno, T.A., J.A. Fernandez, and F. Stoeckli, *Correlation between heats of immersion and limiting capacitances in porous carbons*. Carbon, 2008. **46**(7): p. 1025-1030.
45. Harkins, W.D. and G. Jura, *An Absolute Method For The Determination Of The Area Of A Fine Crystalline Powder*. Journal of Chemical Physics, 1945. **13**(10): p. 449-450.
46. Van Oss, C.J., R.J. Good, and M.K. Chaudhury, *Additive And Nonadditive Surface-Tension Components And The Interpretation Of Contact Angles*. Langmuir, 1988. **4**(4): p. 884-891.
47. Llewellyn, P.L., *Applications of Thermal Analysis and Calorimetry in Adsorption and Surface Chemistry*, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 2: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*, M.E.B.a.P.K. Gallagher, Editor. 2003, Elsevier. p. 1-46.
48. Levine, I.N., *Physical Chemistry*. 5<sup>a</sup> ed. Vol. 1. 2004. 1180.
49. Atkins, P.W., *Physical Chemistry*. 6th ed. 1998, Oxford: Oxford University Press. 1014.
50. Douillard, J.M. and H. Malandrini, *Recent developments in immersion calorimetry*. C. R. Acad. Sci. Paris, 1999. **2**(1): p. 1-18.
51. Henriksson, U. and J.C. Eriksson, *Thermodynamics of capillary rise: Why is the meniscus curved?* Journal of Chemical Education, 2004. **81**(1): p. 150-154.
52. Markworth, A.J., *Liquid Rise in a Capillary Tube - A treatment on the basis of energy*. Journal of Chemical Education, 1971. **48**(8): p. 528-&.
53. Prasad, R., *On capillary rise and nucleation*. Journal of Chemical Education, 2008. **85**(10): p. 1389-1391.
54. Levine, I.N., *Physical Chemistry*. 5<sup>o</sup> ed. Vol. 2. 2004. 1180.
55. Hamaker, H.C., *The London - Van Der Waals attraction between spherical particles*. Physica, 1937. **4**: p. 1058-1072.
56. Estella, J., *Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol-gel*, in *Departamento Química Aplicada*. 2009, Universidad Pública de Navarra: Pamplona. p. 231.

57. Desai, P.V., et al., *Integration of in Silico and in Vitro Tools for Scaffold Optimization during Drug Discovery: Predicting P-Glycoprotein Efflux*. *Molecular Pharmaceutics*, 2013. **10**(4): p. 1249-1261.
58. Stempel, S., et al., *Using Conditional Inference Trees And Random Forests To Predict The Bioaccumulation Potential Of Organic Chemicals*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013. **32**(5): p. 1187-1195.



## **ANEXO I. PROCEDIMIENTO NORMALIZADO DE TRABAJO**



---

**PROCEDIMIENTO NORMALIZADO DE TRABAJO**

---

## 0.1 Actualizaciones

| <b>Número</b> | <b>Sección</b> | <b>Contenido de la modificación</b> | <b>Fecha</b> | <b>Autorización</b> |
|---------------|----------------|-------------------------------------|--------------|---------------------|
|               |                |                                     |              |                     |
|               |                |                                     |              |                     |
|               |                |                                     |              |                     |
|               |                |                                     |              |                     |

## 0.2 Revisiones

| <b>Fecha</b> | <b>Resultado</b> | <b>Próxima revisión</b> | <b>Autorización</b> |
|--------------|------------------|-------------------------|---------------------|
| 16/09/2013   | OK               | 16/09/2015              |                     |
|              |                  |                         |                     |
|              |                  |                         |                     |
|              |                  |                         |                     |

---

Tabla de contenidos

1. Seguridad y riesgos. Medioambiente
  - a. Advertencias sobre precauciones de seguridad ante posibles riesgos
  - b. Tratamiento de los residuos
2. Alcance
3. Normativa
4. Términos y definiciones
5. Símbolos y abreviaturas
6. Fundamento del método
7. Materiales y reactivos
  - a. Materiales
  - b. Reactivos
8. Aparatos y equipos
9. Muestreo y conservación de muestras
10. Calibrado
11. Control de calidad
12. Procedimiento de trabajo
  - a. Preparación de ampollas
  - b. Medidas de inmersión
13. Tratamiento de datos y cálculos
14. Casos especiales
15. Expresión de los resultados
16. Validación del método
17. Incertidumbre de las medidas
18. Referencias

### Prefacio

El presente Procedimiento Normalizado de Trabajo ha sido desarrollado por el grupo de Química Inorgánica del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra en fecha 16/09/2013 y queda pendiente de aprobación por el órgano competente.

### Introducción

En este documento se detalla la metodología para trabajar con la técnica de calorimetría de inmersión en el laboratorio de Química Aplicada de la UPNA. Las motivaciones que han impulsado su realización son de carácter práctico y funcional. Su objetivo es facilitar el uso de la técnica a futuros usuarios y establecer un método fiable de análisis, que permita la obtención de resultados reproducibles con un grado de comparabilidad entre los mismos.

## DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE INMERSIÓN EN XEROGELES SILÍCEOS POR CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN

### Cálculo de las contribuciones entálpicas polares (ácido-base de Lewis) y apolares (Lifshitz-Van der Waals)

#### **1. Seguridad y riesgos. Medio ambiente**

- a. Advertencias sobre precauciones de seguridad ante posibles riesgos:

Algunas operaciones de este método implican el uso de un soplete de butano. Durante la realización de estas operaciones utilice en todo momento los equipos de protección individual adecuados: gafas protectoras y bata ignífuga de laboratorio. Lleve a cabo estas operaciones en una campana extractora de gases. Nunca debe realizarlas con guantes de látex, ante el posible riesgo de sufrir quemaduras graves.

Algunos de los reactivos empleados en el procedimiento son tóxicos. Para su manejo siempre debe emplear gafas de protección y guantes de látex. Evite la exposición e inhalación de los disolventes tóxicos.

- b. Tratamiento de los residuos:

Vierta los residuos sobrantes de los distintos disolventes en los recipientes especialmente dispuestos para su eliminación, según su naturaleza química.

Separe los residuos de vidrio en el contenedor apropiado.

Las ampollas resultantes de los análisis contienen muestras silíceas, disolventes y vidrio. Viértalos en un contenedor de residuos adecuado.

#### **2. Alcance**

Este Procedimiento Normalizado de Trabajo concreta un método de caracterización de la entalpía superficial de xerogeles silíceos por calorimetría de inmersión.

El procedimiento es de aplicación a materiales obtenidos por el proceso sol-gel a pH ácido (4,5) o básico (10), tanto de naturaleza mayoritariamente inorgánica como de tipo híbrido (con modificadores orgánicos). Puede aplicarse a xerogeles recién sintetizados o que hayan sido conservados en condiciones estables de presión, temperatura y humedad.

La adsorción de vapor de agua y otros gases sobre la superficie de los xerogeles crea interferencias en la medida, por lo que las muestras deben ser previamente desgasificadas.

El rango de masa de muestra que es posible medir por este método se encuentra entre los 50 y los 80 mg de muestra.

Los líquidos que pueden utilizarse como medio de inmersión deben cumplir los requisitos de no disolver la muestra ni reaccionar con ésta, así como tampoco deben producir efectos de hinchamiento debidos a la absorción de los mismos por parte del sólido.

### 3. Normativa

El método de análisis que aquí se describe es de conformidad con las recomendaciones de la IUPAC para la caracterización de sólidos porosos [1].

### 4. Términos y definiciones

Para el objetivo perseguido por este Procedimiento Normalizado de Trabajo, se aplican los siguientes términos y definiciones:

Calorimetría: técnica donde se mide el calor en función de la temperatura [2].

Entalpía: cantidad termodinámica que viene dada por la suma de la energía interna y el producto de la presión por el volumen de un sistema [3].

Entalpía de inmersión: cambio en la energía (o entalpía), a temperatura constante, cuando una superficie sólida es inmersa completamente en un líquido que moja, en el cual el sólido es insoluble y con el cual no reacciona [4, 5].

Entalpía superficial: la IUPAC define la entalpía superficial de exceso como  $H^0 = U^0 - \gamma A_S$  [4], donde  $U^0$  es la energía superficial de exceso,  $\gamma$  es la tensión superficial y  $A_S$  es el área relativa a una superficie de Gibbs.

### 5. Símbolos y abreviaturas

En este documento se utilizarán los siguientes símbolos y abreviaturas:

a = área superficial específica

A = ácido de Lewis

B = base de Lewis

l = líquido

LW = Lifshitz-Van der Waals

m = masa

P = presión

s = sólido

t = parámetro estadístico t de Student

T = temperatura

$\Delta_{imm}\hat{H}$  = entalpía de inmersión

$\Delta_{imm}H$  = entalpía de inmersión específica

$\sigma$  = desviación estándar

## 6. Fundamento del método

La calorimetría de inmersión permite medir el cambio energético que tiene lugar cuando un sólido poroso es inmerso en un disolvente líquido puro a una temperatura determinada. La técnica detecta el cambio de temperatura y registra la magnitud del flujo de calor entre la celda calorimétrica de medida, donde tiene lugar la inmersión, y otra celda de referencia, a lo largo del tiempo. Se obtienen así señales calorimétricas en forma de pico.

La inmersión de los xerogeles sólidos en el líquido se consigue gracias al sellado a vacío de los mismos en el interior de una ampolla de vidrio con una punta inferior frágil. Esta ampolla junto con el disolvente líquido a utilizar se introduce en la celda de medida del calorímetro, y su punta frágil se rompe con ayuda de un émbolo metálico. De este modo, el disolvente entra en la ampolla debido al vacío y tiene lugar la inmersión.

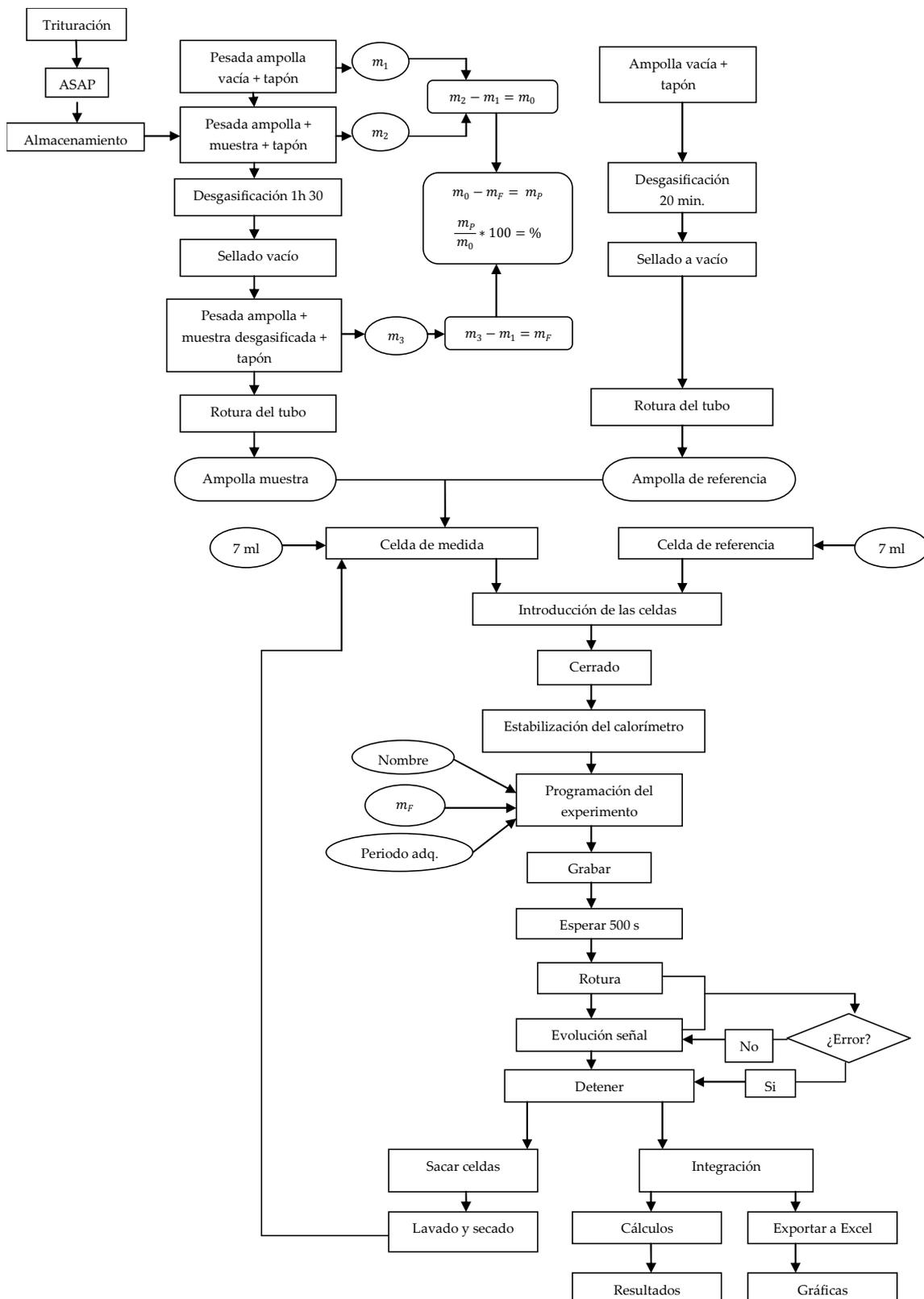
La entalpía de inmersión en J se obtiene a partir de la integración de las señales calorimétricas en forma de pico, a cuyo valor se debe restar el valor del blanco obtenido en un experimento sin muestra. Este resultado se multiplica por 1000 y se divide entre la masa de muestra en mg pesada antes del análisis, para obtener la entalpía de inmersión específica en J/g.

Finalmente se normaliza el valor de la entalpía de inmersión específica multiplicándolo de nuevo por 1000 y dividiéndolo entre el área superficial específica de la muestra, en m<sup>2</sup>/g. Así se obtiene el valor de la entalpía de inmersión específica en mJ/m<sup>2</sup>.

A partir de la entalpía de inmersión específica en mJ/m<sup>2</sup> en diferentes disolventes, se pueden calcular la entalpía superficial de los xerogeles y las contribuciones a ésta de tipo apolar (Lifshitz-van der Waals) y polar (ácido y base de Lewis).

El método se fundamenta en las investigaciones sobre calorimetría de inmersión que han dado lugar al desarrollo de la técnica calorimétrica [5-7].

En el siguiente diagrama de flujo se esquematizan las distintas operaciones a seguir en el método de caracterización:



## 7. Materiales y reactivos

### a. Materiales:

1. Mortero de cerámica.
2. Botes de vidrio con tapón de plástico de rosca para almacenar las muestras.
3. Parafilm™ para sellar los botes de conservación de las muestras.
4. Rotulador permanente sobre vidrio para etiquetar los botes de muestra.
5. Desecador
6. Ampollas de vidrio con punta inferior frágil.
7. Tapón de plástico con pieza metálica porosa para tapar las ampollas durante la desgasificación.
8. Espátula con cucharilla pequeña.
9. Baño de arena.
10. Pieza cilíndrica de cobre para introducir en el baño de arena, con cavidad para envolver las ampollas durante la desgasificación.
11. Mechero.
12. Pie metálico, nuez y pinzas.
13. Vaso de precipitados de 500 mL.
14. Puntas de plástico para micropipeta.
15. Anillas metálicas para cerrar las celdas calorimétricas.
16. Pinzas metálicas.
17. Gradilla metálica o de madera.
18. Vara metálica gruesa.

### b. Reactivos:

1. Formamida grado espectrofotométrico, de pureza > 99%.  
Producto tóxico. Frase(s) R – 61. Frase(s) S – 53-45. Riesgo durante el embarazo de efectos adversos para el feto. Irritante para los ojos. Actúa en la sangre y en el sistema nervioso central. Se absorbe fácilmente a través de la piel. Evite la exposición mediante el uso de guantes de látex y gafas protectoras. Consérvese en recipiente bien cerrado, en un lugar bien ventilado entre 15 y 25 °C. Eliminación como residuo tóxico no peligroso, en contenedor adecuado.

2. Agua desionizada de calidad MilliQ.
3. n-Heptano grado anhidro, de pureza 99%.  
Producto altamente inflamable, nocivo y peligroso para el medio ambiente. Frase(s) R – 11-38-65-67-50/53. Frase(s) S – 9-16-29-33-60-61-62. Irritante para la piel, los ojos y el tracto respiratorio. Actúa en el sistema nervioso y en el corazón. Puede causar daño pulmonar e incluso ser mortal si se ingiere. Puede provocar somnolencia o vértigo. Muy tóxico para organismos acuáticos, en el medio acuático tiene efectos nocivos duraderos. Evite la exposición mediante el uso de guantes de látex y gafas protectoras. Evite la acumulación de cargas electrostáticas. Consérvese en lugar fresco y bien ventilado, alejado de oxidantes fuertes y de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. Evite liberarlo al medio ambiente. Eliminación del producto y su recipiente como residuos peligrosos, en contenedor adecuado.

Se han listado los reactivos necesarios para la determinación de las distintas contribuciones a la entalpía superficial de los xerogeles. Se puede evaluar la entalpía de inmersión en otros disolventes siempre y cuando cumplan con los requisitos especificados en el Apartado 2 (alcance del procedimiento).

## 8. Aparatos y equipos

1. Equipo de adsorción de gases ASAP 2010 de Micromeritics.
2. Balanza de precisión.
3. Placa calefactora.
4. Regulador de temperatura.
5. Sonda de temperatura.
6. Bomba de vacío.
7. Bombona de butano o propano con soplete.
8. Campana extractora de gases.
9. Micropipeta Eppendorf con capacidad para 5 mL.
10. Calorímetro tipo Calvet, modelo C80, de Setaram.
11. Ordenador conectado al calorímetro.
12. Software SetSoft2000, versión 1.74.
13. Estufa.

## 9. Muestreo y conservación de muestras

Triture la muestra a evaluar en un mortero cerámico hasta obtener partículas de tamaño homogéneo con un diámetro de 2-3 mm. Aplique a las muestras un pre-tratamiento de desgasificación a 200 °C durante 24 h en el equipo de adsorción ASAP y obtenga el área superficial específica.

Las muestras así preparadas deben conservarse en un frasco de vidrio (material 2) limpio, sellado con Parafilm™ y dentro de un desecador con silica gel.

## 10. Calibrado

Compruebe que los aparatos y equipos listados en el Apartado 8 están debidamente calibrados antes de comenzar con las medidas. Preste especial atención a los numerados como 2 (balanza de precisión), 4 (regulador de temperatura), 9 (micropipeta) y 10 (calorímetro), que intervienen en partes críticas del proceso analítico.

La micropipeta puede calibrarse por pesada de agua una vez calibrada la balanza. El calorímetro no requiere ninguna operación de calibración a no ser que así venga recomendado por el servicio técnico de la casa.

## 11. Control de calidad

Antes de poner en práctica el procedimiento de medida compruebe que todos los aparatos y equipos listados en el Apartado 8 han pasado los correspondientes controles de calidad, establecidos para cada uno de ellos con la frecuencia apropiada.

## 12. Procedimiento de trabajo

### a. Preparación de ampollas:

En primer lugar las muestras se pesan en una ampolla de vidrio con un tapón (materiales 6 y 7) que evita el escape de la muestra durante la desgasificación. Pese el tubo de vidrio vacío, con el tapón, en la balanza de precisión. Este dato en g se apunta como  $m_1$ . Una vez anotada  $m_1$  y sin retirar el tubo, tare la balanza.

Introduzca en la ampolla de vidrio unos 0,0750 g (75,0 mg) de muestra. Las muestras se adhieren a las paredes del vidrio por fuerzas electrostáticas. Para mitigar este efecto rodee el

contenedor de la ampolla de vidrio con papel de aluminio. Es importante que la mayor cantidad de muestra posible quede en el interior de la ampolla y no en las paredes del tubo, ya que esto falsea el resultado de las pesadas. Para ello, golpee suavemente el tubo y haga que la muestra caiga a la ampolla. Puede ayudarse con la espátula metálica (material 8).

Retire el tubo con muestra de la balanza y tárela de nuevo. A continuación, pese el tubo de vidrio con muestra y con el tapón. Este dato en g se anota como  $m_2$ . Calcule la cantidad de masa de muestra inicial:

$$m_2 - m_1 = m_0 \text{ (masa inicial)} \quad (12.1)$$

El valor de  $m_0$  se anota en g y en mg. Este dato es clave para evaluar la eficacia de la desgasificación de las muestras.

Introduzca la ampolla de vidrio con muestra pesada y con el tapón en el montaje de desgasificación (*Figura 1*), compuesto por los materiales 9 (baño de arena), 10 (pieza de cobre) y los aparatos y equipos 3 (placa calefactora), 4 (regulador de la temperatura), 5 (sonda de temperatura) y 6 (bomba de vacío), en el interior de una campana extractora de gases (equipo 8). Compruebe que la rosca metálica que ajusta la ampolla al tubo de vacío está bien roscada.



*Figura 1. Montaje de desgasificación de las muestras*

Levante la placa calefactora con cuidado para no romper la punta inferior de la ampolla al introducir la base de la ampolla en el bloque de cobre. La parte de la ampolla que contiene la muestra debe quedar sumergida por completo en el bloque de cobre. Introduzca la sonda de temperatura en el baño de arena lo más profundamente posible, cerca de la pieza de cobre.

Active la placa calefactora, el regulador de temperatura y la bomba de vacío. Regule la temperatura a 150 °C. El vacío residual debe ser del orden de 10 Pa.

Pasada 1 h y 30 min, apague la placa calefactora y bájela hasta descubrir la ampolla. Mantenga el vacío conectado. Abra la llave de paso de la bombona de butano o propano (equipo 7) y encienda la llama. Ajuste los caudales de gas y aire para obtener una llama oxidante, que se reconoce por su color azulado. Retire la sonda de temperatura para evitar que le llegue el fuego.

Acerque la llama del soplete al estrechamiento del tubo de vidrio con muestra (Figura 2).

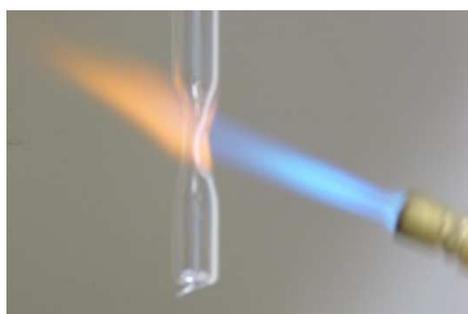


Figura 2. Sellado a vacío de la ampolla de vidrio

Recorra con la llama la zona del estrechamiento, para evitar la rotura del vidrio por choque térmico. Después de unos segundos concentre la llama en la parte inferior del estrechamiento y aplique calor hasta que el vidrio comienza a fundirse y las paredes se juntan debido al vacío. Continúe calentando con el soplete de abajo hacia arriba. Esta operación debe llevarse a cabo con especial cuidado, pues el sellado de las ampollas a vacío es clave para la obtención de las medidas. La operación de sellado no debería durar más de 1 min. Cuando el sellado es efectivo, se observa visualmente la unión de las paredes del estrechamiento del tubo de vidrio. Una vez sellada la ampolla, desconecte la bomba de vacío.

Retire la ampolla del montaje y espere a que se enfríe. Cuando la ampolla está fría, su masa es estable y se puede proceder a su pesada.

Pese el tubo de vidrio sellado a vacío que contiene la muestra desgasificada, con el tapón. Este dato en g se anota como  $m_3$ . Calcule la cantidad de masa de muestra final:

$$m_3 - m_1 = m_F \text{ (masa final)} \quad (12.2)$$

El valor de  $m_F$  se anota en g y en mg. Este dato es de suma importancia, ya que permite conocer la masa exacta de muestra involucrada en el análisis. Calcule el porcentaje de masa perdida durante la desgasificación:

$$m_0 - m_F = m_p \text{ (masa perdida)} \quad (12.3)$$

$$\frac{m_p}{m_0} \times 100 = \% \text{ (pérdida de masa)} \quad (12.4)$$

El valor de  $m_p$  se anota en mg. Este dato permite evaluar la contaminación de las muestras y la eficacia del tratamiento de desgasificación.

Una vez que se ha pesado la ampolla fría se puede proceder a separar la parte superior del tubo de vidrio. Para ello, fije el soplete a un pie metálico con ayuda de nuez y pinza. Abra la llave de paso de la bombona de gas, encienda la llama con un mechero y ajuste los caudales de gas y aire para tener una llama oxidante de unos 4 mm de diámetro. Sujete el tubo con ambas manos: la parte de la ampolla con una mano y el tubo superior de vidrio con la otra. Caliente de forma homogénea el estrechamiento del tubo (la parte sellada), girando continuamente el tubo y moviéndolo de un lado a otro para evitar que la ampolla se agriete por choque térmico. Cuando el vidrio se reblandezca, separe la parte sellada de la superior, tirando con mucho cuidado de ambos extremos. Es importante que el corte quede redondeado y sin cantos o aristas puntiagudas, ya que la forma final de la ampolla puede afectar a la reproducibilidad de las medidas.

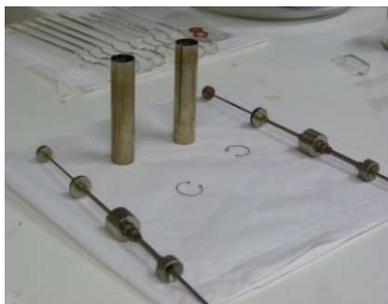
Recuerde que durante la realización de estas operaciones debe llevar siempre los equipos de protección individual pertinentes.

Para la preparación de ampollas de referencia, proceda de igual manera pero sin realizar ninguna pesada. En lugar de 1 h y 30 min, deje estas ampollas vacías desgasificando únicamente durante 20 min, ya que el objetivo es simplemente sellarlas a vacío.

Las ampollas preparadas se pueden conservar en un lugar cerrado, como un cajón, durante meses antes de su medida.

#### b. Medidas de inmersión:

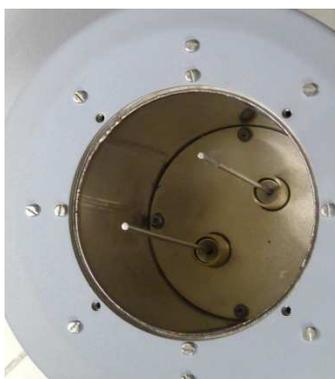
Tome dos celdas calorimétricas limpias y secas (*Figura 3*). Pipetee en cada una de ellas 7 ml del disolvente que vaya a utilizar. Para ello se deben pipetear dos veces 3,50 mL con la pipeta de precisión Eppendorf (aparato 9) previamente calibrada. En una de las dos celdas (celda de medida) coloque una ampolla con muestra desgasificada, o bien una ampolla de referencia según el experimento que quiera realizar. Recuerde llevar, durante la realización de estas operaciones, los equipos de protección individual adecuados.



*Figura 3. Celdas calorimétricas de acero inoxidable*

Cierre ambas celdas con los pistones dispuestos a tal efecto. Coloque un anillo metálico (material 15) que sujete los pistones y afirme el cierre. Ajuste bien este anillo con ayuda de unas pinzas metálicas (material 16). Baje suavemente el pistón de la celda de medida hasta notar que queda en contacto con la ampolla de vidrio. Baje el pistón de la otra celda (celda de referencia) hasta que ambos pistones queden a la misma altura. Coloque las celdas en una gradilla.

Desenrosque los cuatro tornillos de la parte superior del calorímetro, levante la tapa y desenrosque las dos piezas metálicas que sujetan las celdas al cuerpo del calorímetro. Inserte las celdas en el calorímetro. La celda de referencia, en la que se ha añadido disolvente, se coloca en el compartimento trasero del calorímetro. La celda de medida, que contiene la ampolla de vidrio sellada a vacío, se coloca en el compartimento delantero. Es importante colocar las dos celdas al mismo tiempo para facilitar la estabilización del flujo de calor en el calorímetro.



*Figura 4. Vista superior del calorímetro abierto, con las dos celdas insertadas y las dos piezas metálicas que las afianzan enroscadas*

Fije ambas celdas al calorímetro con las piezas metálicas (Ver *Figura 4*), coloque la tapa superior y cierre el calorímetro, ajustando los cuatro tornillos. Inserte también las dos piezas de teflón y ajuste sus dos tornillos.

Arranque el programa SetSoft2000 en el ordenador conectado al equipo e introduzca la contraseña.

Contraseña del ordenador: usuario

Contraseña del programa: C80\_qi

El programa solicita un cambio de contraseña periódicamente. La contraseña puede cambiarse también desde el panel de control del ordenador; asimismo se puede elegir el idioma del software (inglés o francés).

Para ver la evolución del flujo de calor y la temperatura del calorímetro en tiempo real, pulse “Display” y elija “Real-time drawing”. Seleccione entonces el aparato conectado, COM1: C80, y pulse “OK”.

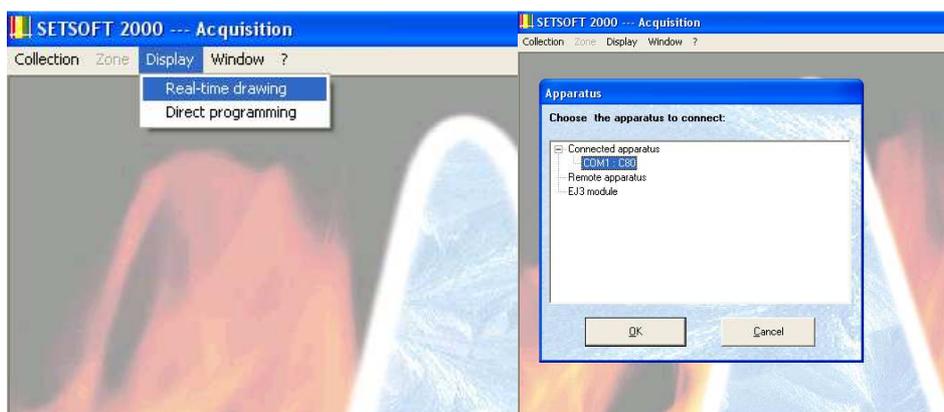


Figura 5. Arranque de la visualización en tiempo real de las señales calorimétricas

Espera hasta que la lectura del flujo de calor sea estable. Esto puede tardar entre 30 min y 2 h después de haber introducido las celdas en el calorímetro. Cuando las lecturas del flujo de calor (puede haber fluctuaciones aceptables del orden de  $\pm 0,004$  mW) y de la temperatura (con variaciones de  $\pm 0,01$  °C) sean estables, proceda a la programación del experimento de inmersión. Pulse “Collection” y elija “New acquisition”. Seleccione el equipo C80 y pulse “OK” (ver Figura 6 en la página siguiente).

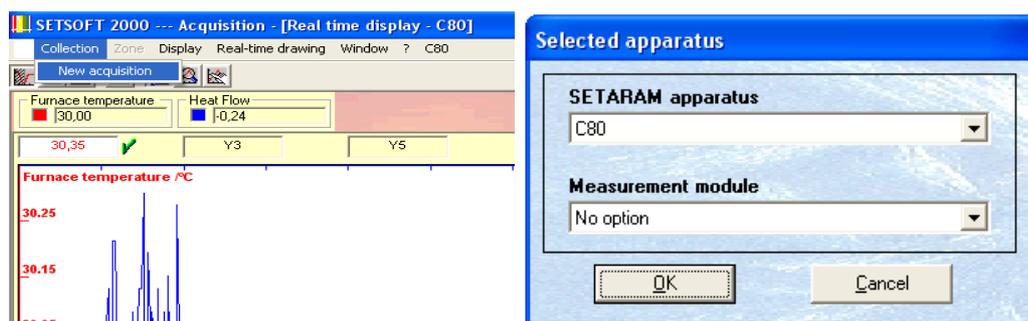


Figura 6. Inicio de la programación de un nuevo experimento de inmersión

Aparecerá la ventana de programación del experimento (Figura 7). Introduzca el nombre del experimento, especificando el nombre de la muestra y el disolvente que se esté utilizando. En los experimentos de blanco o sin muestra anótelos también. Introduzca la masa de muestra en mg, esto es, el valor de  $m_f$  obtenido según la Ecuación (12.2) de este procedimiento. En los experimentos de blanco, anote 0 mg. Introduzca también una breve descripción del experimento indicando el disolvente empleado y el objeto de la medida. Puede copiar el texto de experimentos anteriores.

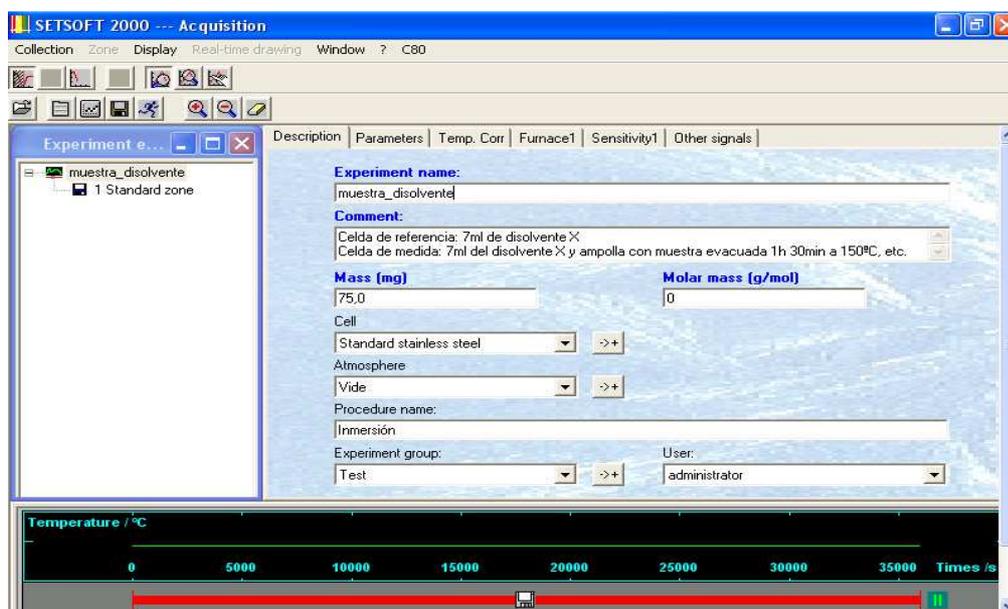


Figura 7. Ventana de programación de un nuevo experimento de inmersión

Pulse sobre "1 Standard zone". Aparecerá una nueva ventana. Pulse "Zone" y elija "Acquisition period". Cambie el periodo de adquisición de datos a 5 s. Este periodo es suficiente para apreciar con buena calidad la señal del equipo. Pulse "OK".

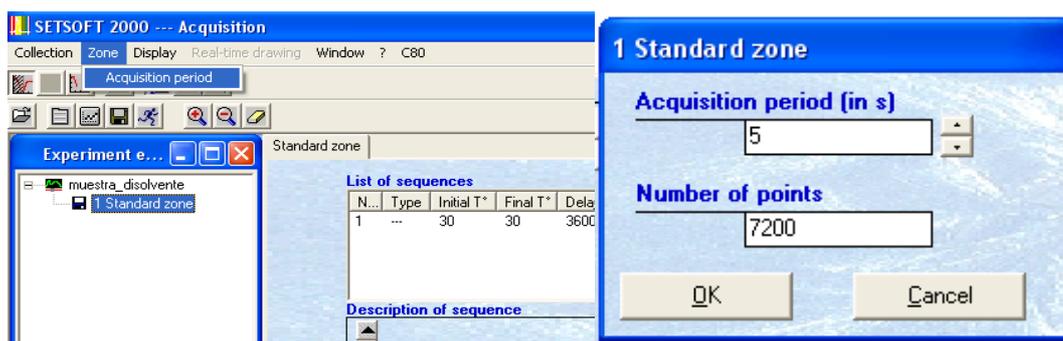


Figura 8. Modificación del periodo de adquisición de datos del calorímetro

Asegúrese de que todos los datos que ha introducido sean correctos antes de iniciar el experimento. Puede volver a la ventana de programación del experimento pulsando sobre el nombre que le ha dado al experimento, que aparece inmediatamente encima de “1 Standard zone”. En el ejemplo de la Figura 9, el nombre es “muestra\_disolvente”. Para iniciar el experimento de inmersión pulse el botón en el que aparece una figura humana corriendo (“start experiment” o “run”).

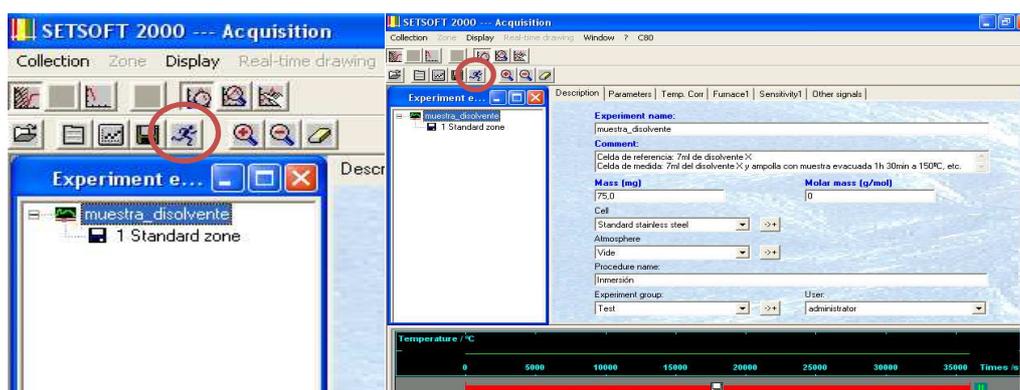
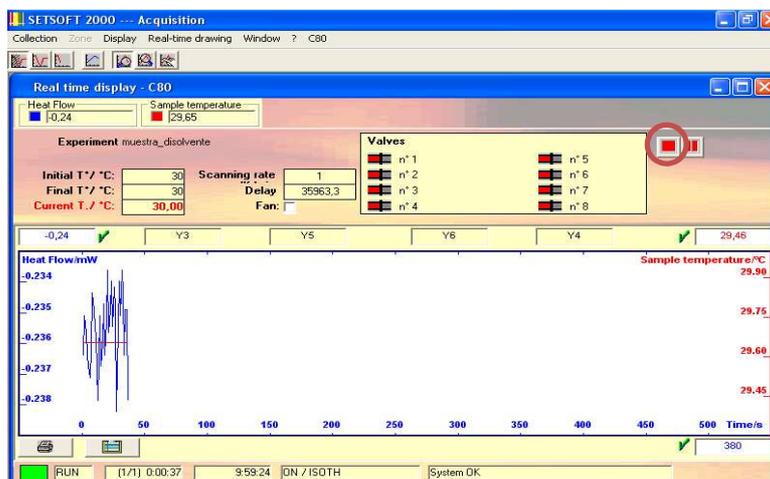


Figura 9. Vista de la ventana de programación del experimento y botón de arranque del mismo

Espera unos 500 s para comprobar que la línea base es estable. Pasado ese tiempo, rompa la ampolla bajando el pistón de la celda de medida. Utilice un objeto rígido, como una vara metálica (material 18) para empujar el pistón. La rotura es otro elemento clave en la reproducibilidad de las medidas. No debe aplicarse excesiva fuerza en la rotura de la ampolla. Si la rotura es efectiva, se oye un “clack” y la señal del flujo de calor evoluciona con una gran pendiente positiva.

Espera a que la evolución de la señal sea completa. El valor de la línea base se recupera pasados unos 2500 s (45 min) si se trata de un experimento de blanco, o pasados unos 3600 s (1 h) si se trata de un experimento con muestra, después de la rotura de la ampolla. Si detecta

algún error o desea cancelar el experimento puede pararlo antes, simplemente pulsando “Stop” (se ha marcado en la *Figura 10*). Una vez que el experimento se detiene no se puede reanudar.



*Figura 10. Vista de un experimento en marcha y botón de parada*

Cuando el flujo de calor vuelva a la línea base y el pico calorimétrico se complete, detenga el experimento pulsando “Stop”. Elija el “Stop mode: Pause” para mantener la temperatura del calorímetro.



*Figura 11. Finalización de un experimento de inmersión*

Abra el calorímetro y saque la celda de medida. Ábrala y vacíela. El disolvente debe desecharse en el contenedor adecuado para ello. La ampolla debe aparecer llena de disolvente, y de haber muestra esta debe estar empapada.

No saque la celda de referencia si la siguiente medida se va a realizar con el mismo disolvente. En caso contrario, saque ambas celdas y proceda a vaciarlas y lavarlas.

Vacíe y lave bien la celda con agua y un poco de jabón. Enjuague 5 veces con agua de calidad Milli-Q y 3 veces con acetona. Seque la celda en una estufa a 100 °C durante no más de 5 min. Saque la celda de la estufa y déjela enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente. Lave y enjuague los pistones. Déjelos secar a temperatura ambiente.

Cuando las celdas están a temperatura ambiente están listas para efectuar la siguiente medida de inmersión en el calorímetro.

### 13. Tratamiento de datos y cálculos

El pico del flujo de calor debe integrarse para obtener el resultado de entalpía en J. Pulse el botón “processing” que aparece al desplazar el ratón por la parte izquierda de la pantalla. Pulse el botón donde aparece una videocámara verde para abrir el experimento.

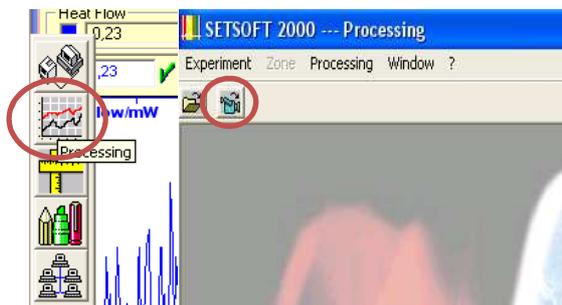


Figura 12. Acceso al tratamiento informático de los datos recogidos durante el experimento

Seleccione el último experimento realizado (aparece con el nombre que se le ha dado inicialmente) y pulse “OK”. En la nueva ventana que se abre pulse “Cancel”.

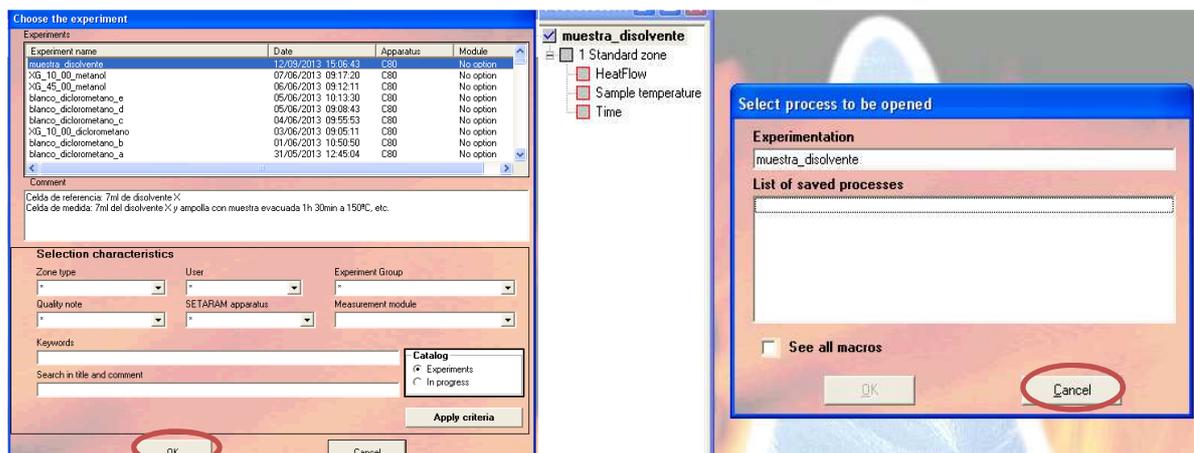


Figura 13. Selección del experimento realizado para el tratamiento de datos

Pulse sobre “1 Standard zone” para ver la gráfica (Figura 14). Arrastre la etiqueta “HeatFlow” hasta la pestaña Y1 para ver en la gráfica la señal calorimétrica. Pulse de nuevo la etiqueta “HeatFlow” y elija el botón de integración que aparece en la parte superior de la pantalla.

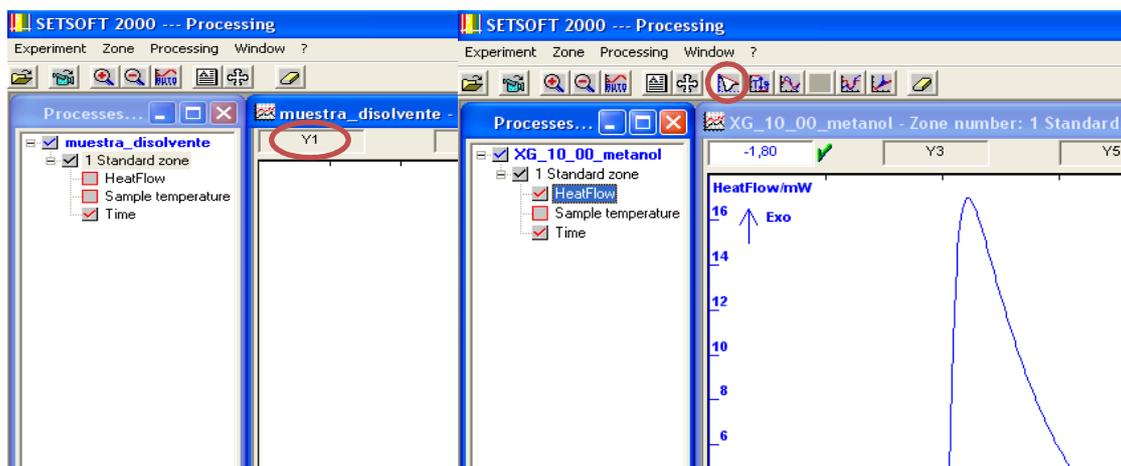


Figura 14. Visualización de la señal calorimétrica y botón para su integración

El cursor cambiará al modo de integración, tipo punto de mira. Seleccione los límites de integración y pulse “OK”.

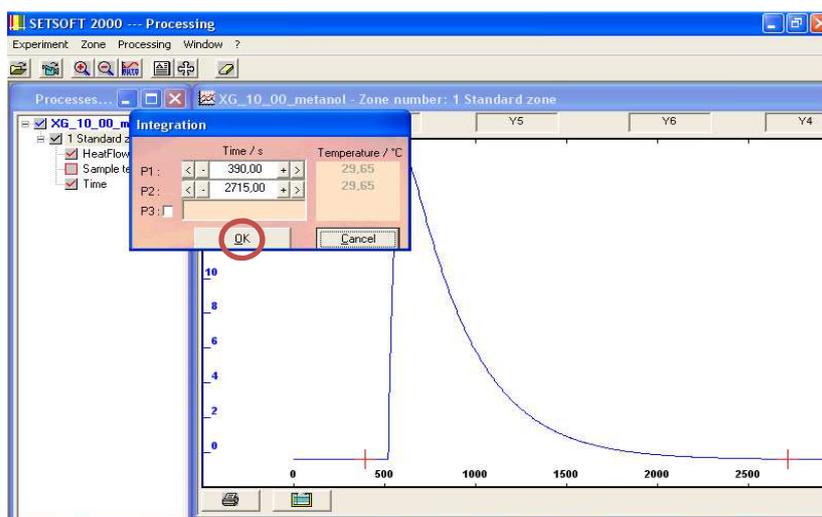


Figura 15. Selección de los límites de integración de la señal calorimétrica

A continuación se abre el panel de integración (Figura 16). Por defecto, la integración aparece en J. Dé un nombre a la integración (por ejemplo, “Immersional Enthalpy”). Anote el valor de la integración y pulse “Close”, o bien “Modify” si desea modificar los límites del intervalo de integración. En la gráfica aparecerá una etiqueta con la integración realizada.

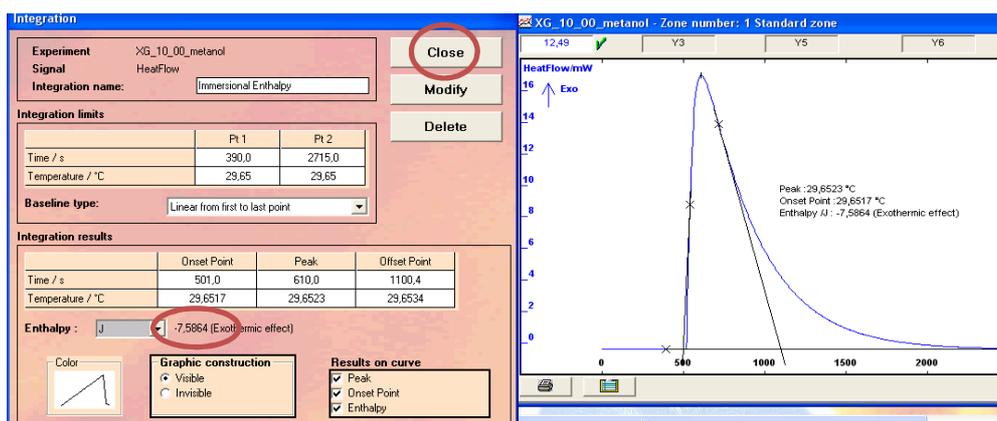


Figura 16. Ventana de integración de la señal calorimétrica y etiqueta de integración en la gráfica

Si se trata de un experimento de blanco, anote el valor de la entalpía obtenido ( $\Delta_{imm}H_{blanco}$ ), ya que servirá para restar a los valores obtenidos en los experimentos de inmersión de muestras en ese mismo disolvente. Es conveniente realizar un mínimo de 5 medidas de blanco para tener un promedio fiable.

Si se trata de un experimento con muestra, calcule la entalpía de inmersión de la muestra en ese disolvente a partir del valor de entalpía obtenido ( $\Delta_{imm}H_{muestra}$ ) y el de un blanco obtenido con anterioridad:

$$\Delta_{imm}\hat{H} = \Delta_{imm}H_{muestra} - \Delta_{imm}H_{blanco} \quad (13.1)$$

Anote el valor de la entalpía de inmersión  $\Delta_{imm}\hat{H}$  en J. Este dato representa un resultado directo experimental, que sirve de base para calcular las propiedades superficiales de la muestra. A continuación obtenga el valor de la entalpía de inmersión específica en J/g:

$$\Delta_{imm}H [J/g] = \frac{\Delta_{imm}\hat{H} \times 1000}{m_F} \quad (13.2)$$

Realice las medidas de inmersión de los xerogeles por triplicado y aplique a cada resultado de  $\Delta_{imm}H_{muestra}$  las Ecuaciones (13.1) y (13.2). Anote los valores de entalpía de inmersión específica  $\Delta_{imm}H$  en J/g. Obtenga un promedio de los resultados y la desviación estándar. Calcule el intervalo de confianza al 95%:

$$\text{Intervalo de confianza} = \frac{\sigma \times t_{n-1}^{95}}{\sqrt{n}} \quad (13.3)$$

siendo  $\sigma$  la desviación típica de la serie de datos,  $n$  el número de medidas (mínimo 3) y  $t_{n-1}^{95}$  el valor del parámetro  $t$  de Student para un nivel de confianza del 95% y  $n-1$  grados de libertad. El valor promedio de  $\Delta_{imm}H$  junto con el intervalo de confianza servirá para la expresión de los resultados finales.

La gráfica y los datos registrados se pueden exportar a una hoja Excel. Para ello, pulse “Zone” y elija “Export”. Se abrirá una ventana de exportación.

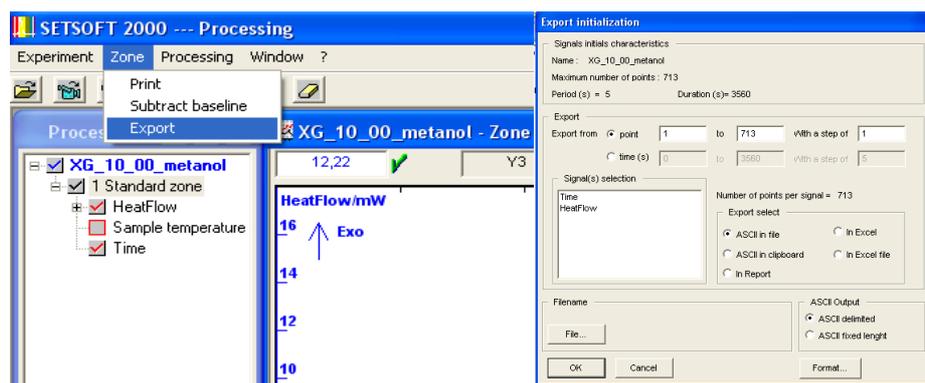


Figura 17. Apertura de la ventana de exportación de los datos calorimétricos

Seleccione las variables a exportar (“HeatFlow” y “Time”), marque la opción “in Excel” y pulse “Format...”. A continuación indique el símbolo a utilizar para la representación de la coma decimal (,) y elija el número de decimales a exportar para cada variable. Finalmente pulse “OK” y de nuevo “OK”. Automáticamente se abrirá una hoja de cálculo Excel con las variables exportadas. Con estos datos puede construir figuras que aportar junto a los resultados.

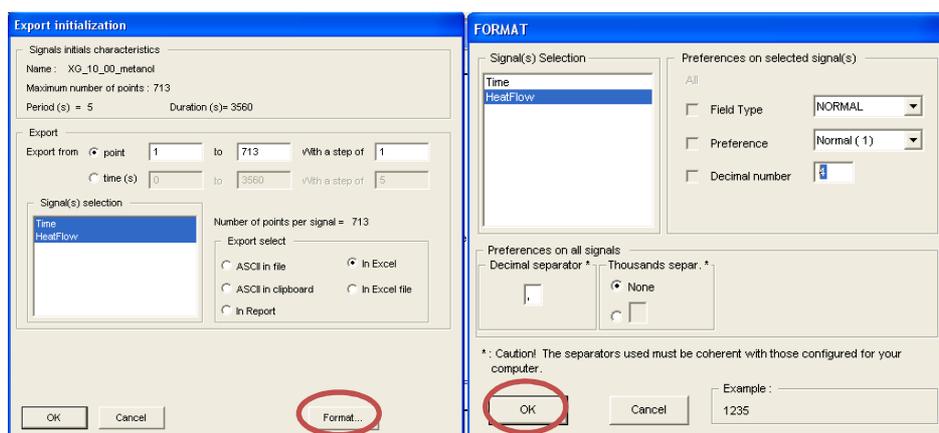


Figura 18. Exportación de los datos calorimétricos a Excel

Finalmente cierre la ventana de procesado de datos, no sin antes guardar el experimento con su nombre, para referencias futuras. Para volver a la ventana de realización de

experimentos de inmersión, pulse el botón “acquisition” que aparece al desplazar el ratón por la parte izquierda de la pantalla:



Figura 19. Botón para volver a la ventana de realización de experimentos

Con el promedio de  $\Delta_{imm}H$  obtenido se puede proceder al cálculo de la entalpía superficial de la muestra y de sus componentes polares y apolares. Para ello, primero debe normalizar este valor promedio de  $\Delta_{imm}H$  en J/g teniendo en cuenta el área superficial específica de las muestras obtenida según el Apartado 9 (muestreo y conservación de muestras) de este procedimiento. Calcule la entalpía de inmersión específica en mJ/m<sup>2</sup>:

$$\Delta_{imm}H \left[ \frac{mJ}{m^2} \right] = \frac{\Delta_{imm}H [J/g] \times 1000}{a} \quad (13.4)$$

siendo  $a$  el área superficial específica de la muestra. Obtenga el valor de la entalpía de inmersión específica  $\Delta_{imm}H$  en mJ/m<sup>2</sup> para la inmersión en formamida, en agua y en n-heptano. Finalmente introduzca los resultados obtenidos en el sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$\begin{cases} \Delta_{imm}H_{form} = H_{form}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{form}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{form}^B} + \sqrt{H_S^B H_{form}^A} \right) \\ \Delta_{imm}H_{agua} = H_{agua}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{agua}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{agua}^B} + \sqrt{H_S^B H_{agua}^A} \right) \\ \Delta_{imm}H_{hept} = H_{hept}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{hept}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{hept}^B} + \sqrt{H_S^B H_{hept}^A} \right) \end{cases} \quad (13.5)$$

donde  $\Delta_{inm}H_{form}$ ,  $\Delta_{inm}H_{agua}$  y  $\Delta_{inm}H_{hept}$  son las entalpías de inmersión específicas en mJ/m<sup>2</sup> de la muestra en formamida, agua y n-heptano, respectivamente;  $H_{form}^0$ ,  $H_{agua}^0$  y  $H_{hept}^0$  son las entalpías superficiales en mJ/m<sup>2</sup> de la formamida, el agua y el n-heptano, respectivamente;  $H_{form}^{LW}$ ,  $H_{agua}^{LW}$  y  $H_{hept}^{LW}$  son las contribuciones tipo Lifshitz-Van der Waals a la entalpía superficial de dichos disolventes en mJ/m<sup>2</sup>;  $H_{form}^B$ ,  $H_{agua}^B$  y  $H_{hept}^B$  son las contribuciones entálpicas tipo base de Lewis y  $H_{form}^A$ ,  $H_{agua}^A$  y  $H_{hept}^A$  son las contribuciones entálpicas tipo ácido de Lewis en mJ/m<sup>2</sup> para cada uno de los disolventes. Estos datos de los disolventes son conocidos, tómense los de la *Tabla 1*:

*Tabla 1. Componentes entálpicos de los tres disolventes utilizados [6]*

| Disolvente | $H_L^0$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^{LW}$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^A$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^B$ /mJ m <sup>-2</sup> |
|------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Formamida  | 82,6                        | 55,6                           | 3,25                        | 56,4                        |
| Agua       | 118                         | 35,0                           | 41,5                        | 41,5                        |
| n-Heptano  | 54,5                        | 54,5                           | 0,00                        | 0,00                        |

Las tres incógnitas que quedan son  $H_S^{LW}$  (contribución entálpica apolar de tipo Lifshitz-Van der Waals a la entalpía superficial del xerogel),  $H_S^A$  (contribución entálpica tipo ácido de Lewis) y  $H_S^B$  (contribución tipo base de Lewis a la entalpía superficial). Lleve a cabo la resolución del sistema introduciendo los resultados promedio de entalpía de inmersión específica en J/g y el área superficial específica en m<sup>2</sup>/g en la hoja de cálculo Excel denominada “calculo\_contribuciones” que se encuentra en el ordenador conectado al calorímetro. Con los valores de  $H_S^{LW}$ ,  $H_S^A$  y  $H_S^B$  obtenidos, calcule la entalpía superficial total de la muestra:

$$H_S^0 = H_S^{LW} + H_S^{AB} = H_S^{LW} + 2\sqrt{H_S^A H_S^B} \quad (13.6)$$

El valor de  $H_S^0$  en mJ/m<sup>2</sup> representa la entalpía superficial total de la muestra. Se trata de un parámetro clave para evaluar su polaridad superficial.

#### 14. Casos especiales

Se puede realizar un estudio de la entalpía de inmersión de los xerogeles en otros disolventes. En el Apartado 13 (tratamiento de datos y cálculos) se han desarrollado los cálculos necesarios para obtener las contribuciones entálpicas superficiales de los xerogeles, a partir de las entalpías de inmersión en formamida, agua y n-heptano. Si lo que se desea es simplemente

evaluar las entalpías de inmersión en otros disolventes, proceda de igual manera hasta la Ecuación (13.4), para obtener la entalpía de inmersión específica en J/g y en mJ/m<sup>2</sup>.

### 15. Expresión de los resultados

Los resultados finales de entalpía de inmersión en J, entalpía de inmersión específica en J/g y entalpía de inmersión específica en mJ/m<sup>2</sup>, así como los intervalos de confianza, deben expresarse con tres cifras significativas. Para ello, redondee los resultados cuando fuera preciso. La forma de expresión de los resultados en los informes debe ser la que sigue:

$$\text{Entalpía de inmersión} = \text{valor promedio} \pm \text{intervalo de confianza al 95\%}$$

### 16. Validación del método

Los parámetros de exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad, linealidad, intervalos de aplicación y límites de detección de este método de caracterización se han evaluado a lo largo de la realización del Trabajo de Fin de Máster del que forma parte este PNT como Anexo. El método es válido para un propósito y una finalidad concretos: determinación de la entalpía de inmersión y de las contribuciones entálpicas polares y apolares a la entalpía superficial de xerogeles silíceos; y funciona en el ámbito de trabajo del laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Pública de Navarra, de forma que puede utilizarse como análisis rutinario. La calidad del método se basa en la fiabilidad, trazabilidad y comparabilidad de los resultados, así como en la capacidad de detección de errores en las medidas.

Han sido validadas tanto la etapa de medida instrumental (Apartado 12 b) como las etapas previas (Apartados 9 y 12 a), en todo el intervalo de masas de muestra y en una variedad de matrices (ver Apartado 2).

Dado que este procedimiento constituye el desarrollo de un nuevo método analítico, dentro del cual la validación es la última etapa, ésta es muy sucinta y debe verificarse por el usuario final, que es el laboratorio de Química Inorgánica de la UPNA, en las mismas condiciones que aquí se indican [8]. La reproducibilidad de los resultados debe asegurarse por medio de una validación interna. Se propone también una validación retrospectiva [9], que permite calcular la precisión a lo largo de un período de tiempo prolongado y las acciones que forman parte del control de calidad interno.

Este Procedimiento Normalizado de Trabajo documenta el proceso de validación que ha sido llevado a cabo durante la realización del Trabajo de Fin de Máster del que forma parte como Anexo.

## 17. Incertidumbre de las medidas

Las principales fuentes de incertidumbre en las medidas se encuentran en la etapa de preparación de las ampollas, y se listan a continuación:

-Estado de pre-desgasificación de las muestras: la adsorción de vapores presentes en la atmósfera de trabajo por parte de los xerogeles incide en la reproducibilidad de las medidas y puede falsear los resultados. Es importante aplicar un tratamiento previo de desgasificación en el equipo de adsorción ASAP.

-Conservación de las muestras: por el mismo motivo, una escrupulosa conservación de las muestras es esencial para reducir la incertidumbre.

-Sellado de las ampollas de vidrio: cuando no se domina el sellado, es frecuente que queden pequeños huecos que anulan o disminuyen el vacío de las ampollas. Esto introduce variabilidad en las medidas, y por lo tanto es fuente de incertidumbre. Es clave un sellado homogéneo y efectivo.

-Forma y volumen muerto de las ampollas: el método de sellado manual implica que las ampollas tendrán volúmenes muertos diferentes, de forma que la energía detectada en el calorímetro debida al llenado de las mismas variará de unas medidas a otras. Esta fuente de incertidumbre es intrínseca al método, aunque puede paliarse con la pericia y experiencia del usuario en el sellado.

-Rotura del tubo de vidrio: la separación de las ampollas selladas de la parte superior del tubo de vidrio puede dar lugar a formas y picos agudos en la parte superior de la ampolla, una vez separada. Estos picos se rompen con más facilidad que la punta inferior dentro del calorímetro, por lo que la energía de rotura de la ampolla se incrementa y las medidas varían. Por ello, se debe dejar la parte superior de la ampolla lo más redondeada posible al separarla del tubo de vidrio. Además esta operación debe ser ágil, pues la fragilidad de la parte superior de la ampolla aumenta si se deja demasiado rato al fuego del soplete.

-Fuerza aplicada en la rotura de la ampolla: la fuerza aplicada al bajar el émbolo metálico tiene efectos notables en la intensidad y forma de las señales calorimétricas. Para incrementar la reproducibilidad de las medidas y reducir así su incertidumbre, la rotura debe ser suave. Al mismo tiempo debe ser firme para evitar movimientos en el interior de la celda y

turbulencias en la señal. Por eso es importante ayudarse de una varilla metálica al realizar esta operación, que es crucial en lo que a la incertidumbre se refiere.

## 18. Referencias

1. IUPAC Physical Chemistry Division, C.o.C.a.S.C., Subcommittee on Characterization of Porous Solids, *Recommendations for the characterization of porous solids*, in *Pure & Applied Chemistry*. 1994, IUPAC. p. 1739-1758.
2. J. Rouquerol, T.L., P. Haines, P. Van Eckeren, D. J. Burlett, *Nomenclature of Thermal Analysis (IUPAC Recommendations 201x)\**. 2006. p. 10.
3. H. P. Lehmann, X.F.-A., L. F. Bertello, *Glossary of Terms in Quantities and Units in Clinical Chemistry*. 1996, IUPAC-IFCC/C-NPU (C-QU (CC)).
4. Everett, D.H., *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry*. Pure and Applied Chemistry, 1972. **31**(4): p. 577 - 638.
5. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*. First edition ed. 1999, San Diego: Academic Press. 467.
6. Meziani, M.J., et al., *Evaluation of Surface Enthalpy of Porous Aluminosilicates of the MCM-41 Type Using Immersional Calorimetry: Effect of the Pore Size and Framework Si:Al Ratio*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **233**(2): p. 219-226.
7. Denoyel, R., et al., *Porous Texture and Surface Characterization from Liquid-Solid Interactions: Immersion Calorimetry and Adsorption from Solution*, in *Adsorption by Carbons*. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 273-300.
8. F. Xavier Rius, A.M., Ricard Boqué, Jordi Riu, *La validación de métodos analíticos*, in *Técnicas de Laboratorio*. 2000. p. 382-385.
9. IUPAC, *Guidelines on Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories*, in *Pure and Applied Chemistry*, R.W. M. Thompson, Editor. 1995. p. 649.
10. ISO/IEC, *Rules for the structure and drafting of International Standards*. 2011, ISO/IEC. p. 72.
11. ISO 78-2
12. Elizabeth Prichard, V.B., *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. 2007: Wiley. 293.



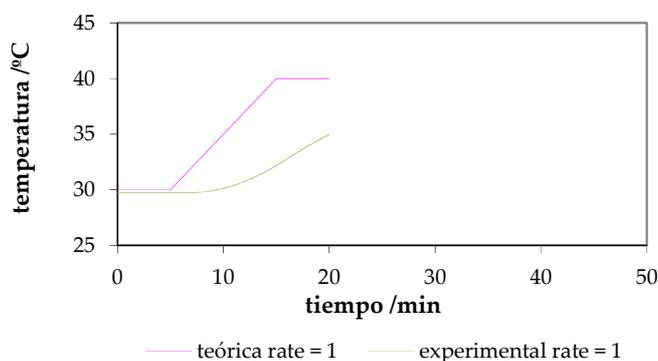
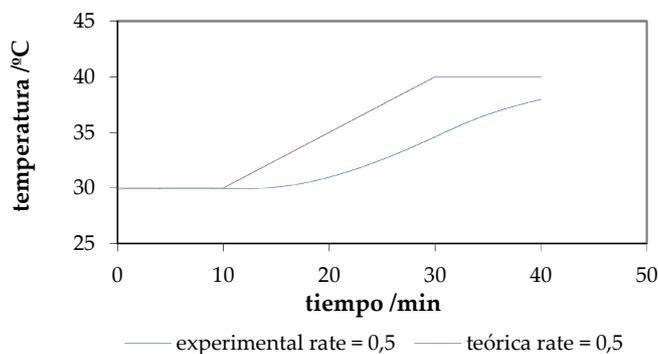
## ANEXO II. CONFIGURACIÓN DEL CALORÍMETRO



Este Anexo recoge un resumen de las operaciones de configuración del equipo de calorimetría de inmersión (Calvet modelo C80, de Setaram), que ocuparon la primera parte de la investigación de este Trabajo de Fin de Máster. Parte de ellas son experimentos de ajuste de la temperatura llevados a cabo en el laboratorio, y otras son fruto de una revisión por parte del servicio técnico de la casa. También se dan unas líneas generales de cómo configurar el equipo mediante el software SetSoft2000, a través de una serie de imágenes. En principio esta configuración es innecesaria una vez que el calorímetro se encuentra puesto a punto por parte del servicio técnico y funciona correctamente. Sin embargo, serán de ayuda para futuros usuarios ante pequeñas incidencias. Para más información, se pueden consultar los manuales de usuario del equipo.

### 1. Ajuste de la temperatura

Se realizaron diferentes experimentos en los que se programaron secuencias de calentamiento o rampas de temperatura, en diferentes tramos de temperatura y a diferentes velocidades (*rates*) medidas en °C/min. El objetivo de estos experimentos fue determinar la respuesta del calorímetro ante órdenes programadas desde el software. Las diferencias entre la temperatura teórica (programada) y la experimental (la alcanzada en las celdas calorimétricas) se muestran en las siguientes imágenes:



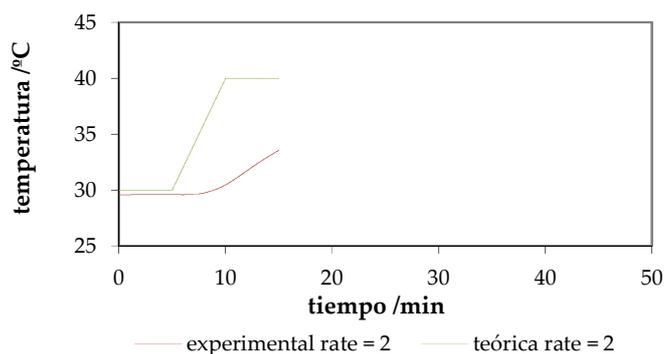


Figura 1. Rampas de calentamiento de 30 a 40 °C a diferentes velocidades

Como se ve, el ajuste entre la temperatura teórica y la experimental fue mejor para menores velocidades de calentamiento. La respuesta del calorímetro ante cambios de temperatura programados es lenta. Este ajuste mejoró cuando las rampas de calentamiento se programaron a temperaturas más elevadas:

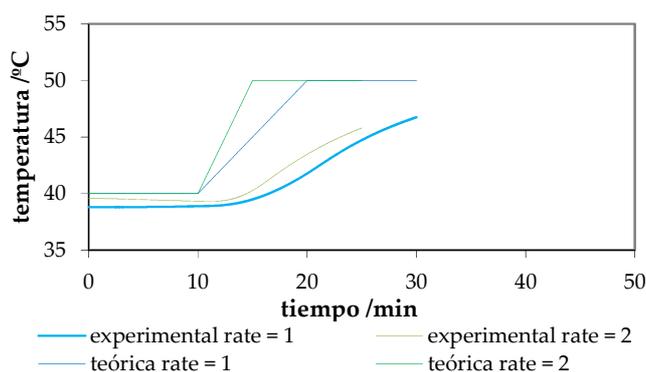


Figura 2. Rampas de calentamiento de 40 a 50 °C a diferentes velocidades

El calorímetro responde mejor, es más preciso, a temperaturas más elevadas. El ajuste mejoró enormemente cuando las rampas de calentamiento se programaron para intervalos más amplios de temperatura. Esto facilitó la actividad del calorímetro, que como se ha dicho es lento en su respuesta ante cambios de temperatura programados. A continuación se muestran imágenes en las que el intervalo de temperaturas fue de 50 °C e incluso de 150 °C en lugar de intervalos 10 °C como los que hemos visto hasta ahora. Se debe tener en cuenta la escala de tiempos de trabajo. Los experimentos que hemos visto hasta ahora tuvieron una duración de aproximadamente una hora, mientras que los siguientes se realizaron a tiempos más largos, de entre 5 y 15 h.

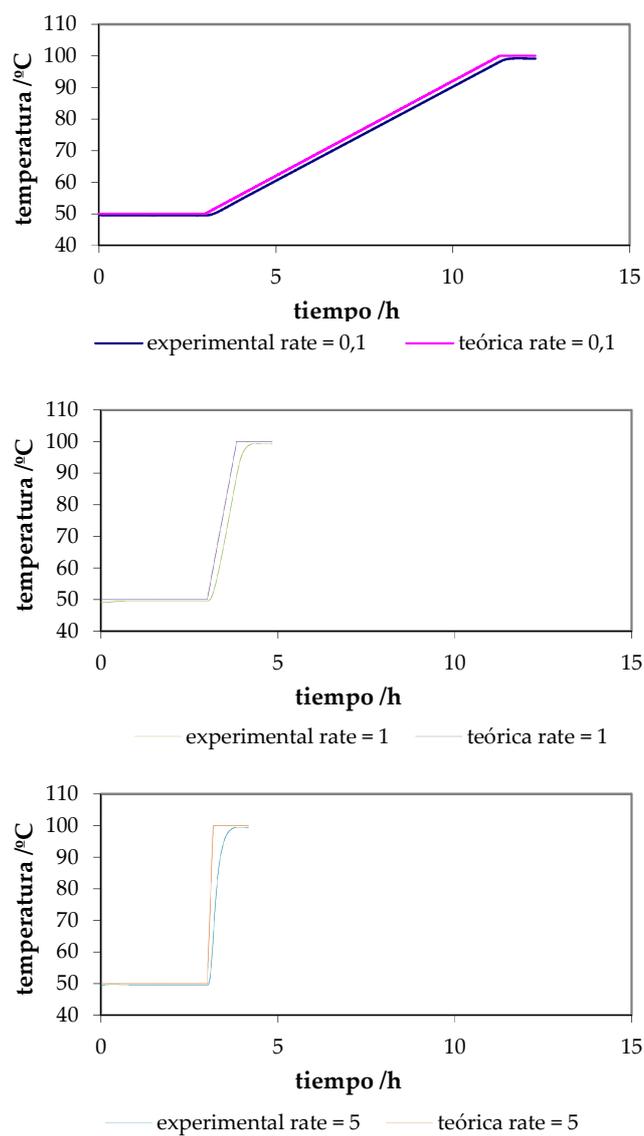


Figura 3. Rampas de calentamiento de 50 a 100 °C a diferentes velocidades

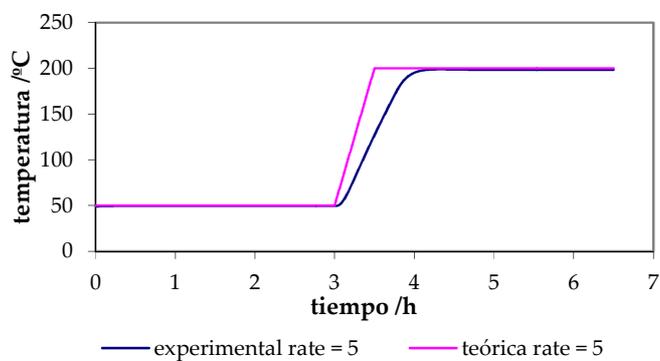


Figura 4. Rampa de calentamiento de 50 a 150 °C a la máxima velocidad de calentamiento evaluada

Se concluyó que el calorímetro es lento en la ejecución de cambios de temperatura, y su actividad se facilita si se da más tiempo para que efectúe el calentamiento. Esto se consigue programando velocidades más lentas, rampas de calentamiento a temperaturas más elevadas y con rangos de temperatura más amplios. Se trata de un equipo cuya finalidad es la realización de experimentos de inmersión a temperatura constante, por tanto estas observaciones permiten garantizar la estabilidad de la temperatura en los experimentos de inmersión.

## 2. Ajuste de los parámetros Proporcional, Integral y Derivativo (PID)

Los parámetros P, I, y D del controlador de temperatura del calorímetro rigen el modo en que las órdenes de cambios de temperatura desde el software son ejecutadas por el equipo. Estos coeficientes vienen dados por el fabricante de acuerdo con la finalidad de uso del equipo y en principio no deben modificarse. Sin embargo se realizaron algunos experimentos en los que se programaron secuencias de unas 3 h de calentamiento, enfriamiento e isoterms con distintos valores de los coeficientes PID, Las siguientes imágenes muestran los resultados:

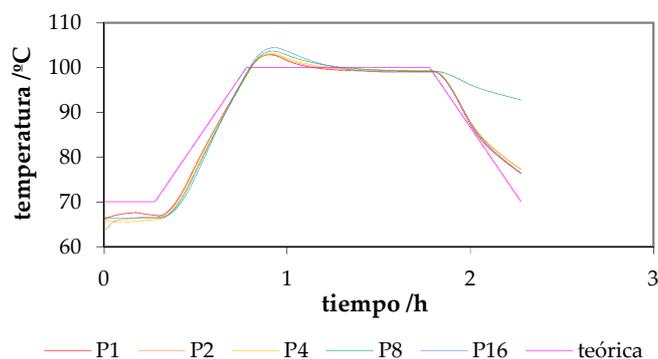


Figura 5. Secuencia para distintos valores del parámetro Proporcional, con  $I = 60$  y  $D = 800$

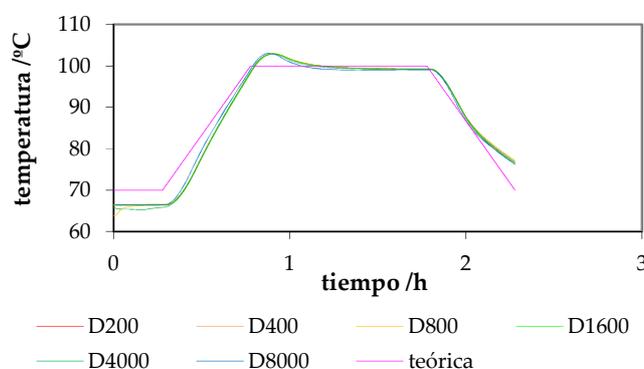


Figura 6. Secuencia para distintos valores del parámetro Derivativo, con  $P = 2$  e  $I = 60$

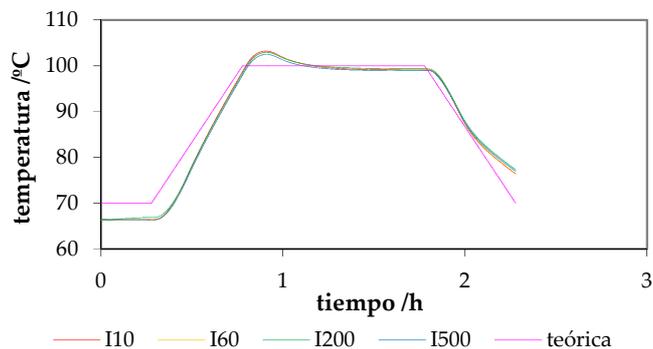


Figura 7. Secuencia para distintos valores del parámetro Integral, con  $P = 2$  y  $D = 1600$

Como se pudo ver, las diferencias fueron prácticamente inapreciables. Los coeficientes dados por el fabricante eran  $P = 8$ ,  $I = 60$  y  $D = 800$ . Se consideró (ver Figura 5) que un parámetro Proporcional  $P = 2$  aportaba un mejor ajuste de la temperatura experimental a la programada. Sin embargo, en las siguientes isoterms y secuencias programadas se vio que no hay apenas diferencias entre trabajar con un  $P = 2$  y un  $P = 8$ :

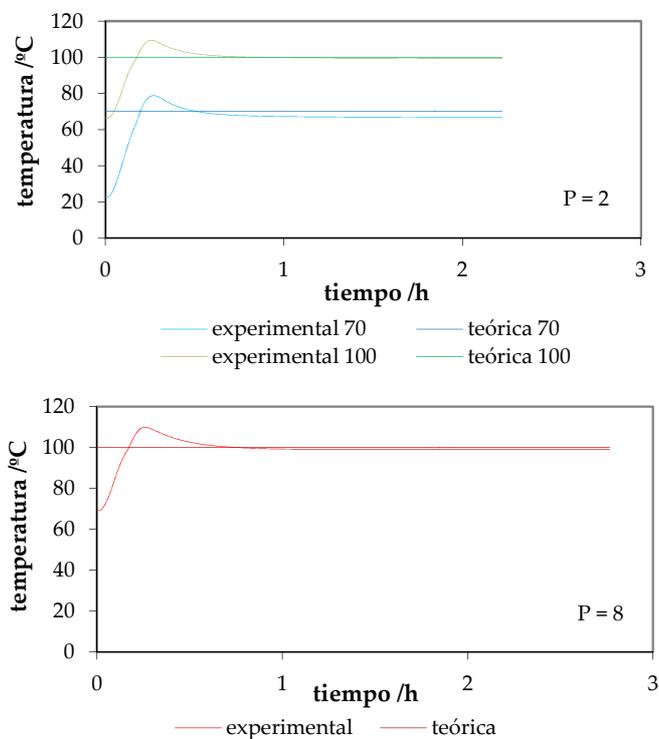


Figura 8. Isoterms para distintos valores del parámetro Proporcional, con  $I = 60$  y  $D = 800$

La temperatura constante programada se alcanza al cabo de aproximadamente media hora en todos los casos, y la posterior estabilidad de la misma confirma la idoneidad del controlador de temperatura para la realización de experimentos a temperatura constante, como es el caso de los experimentos de inmersión.

Se realizaron también algunas secuencias más largas combinando calentamientos, enfriamientos e isoterms, y teniendo en cuenta la naturaleza lenta del equipo en cuanto a los cambios de temperatura, los resultados fueron buenos. A continuación se incluyen imágenes que muestran la diferencia entre las temperaturas teórica y experimental, así como las variaciones del flujo de calor a lo largo de estas secuencias:

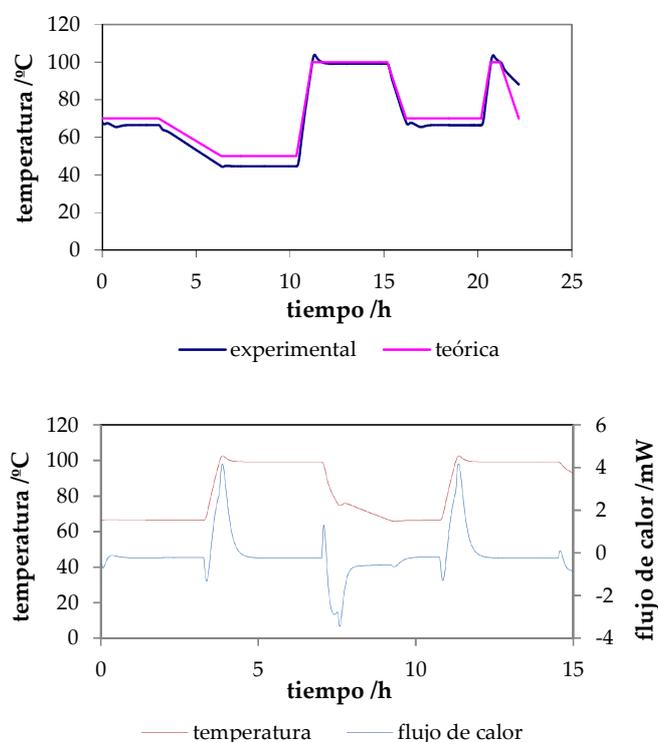


Figura 9. Secuencias largas con los parámetros  $P = 8$ ,  $I = 60$  y  $D = 800$ , recomendados por el fabricante

En la última secuencia se puede apreciar el efecto que tienen los procesos de calentamiento y enfriamiento. El calor aportado para subir la temperatura origina un descenso en el flujo de calor, es decir, un efecto endotérmico, que a continuación evoluciona hacia un pico de flujo de calor positivo originado por el frenado en el ascenso de la temperatura. Del mismo modo, los enfriamientos ocasionan inicialmente un aumento en el flujo de calor (efecto exotérmico) que seguidamente evoluciona hacia un flujo de calor negativo (efecto endotérmico) debido al frenado en el descenso de temperatura. En las zonas isoterms, el flujo de calor tiende a mantenerse constante en la línea base.

### 3. Ajuste de la línea base

El servicio técnico llevó a cabo un ajuste de la línea base del flujo de calor del calorímetro antes de comenzar las medidas. Para ello se insertaron dos cilindros macizos de acero inoxidable, de igual masa, en el interior de las celdas calorimétricas. Estos cilindros de referencia o simuladores minimizan las diferencias entre las celdas y por tanto contribuyen a un mejor ajuste de la línea base. Además, para la realización de estos experimentos se retiraron todas las arandelas de goma o de teflón que llevan los cierres de las celdas, pues durante los mismos se alcanzan temperaturas de 300 °C y estos materiales podrían dañarse.

Con el objeto de comprobar el ajuste realizado, se llevó a cabo un experimento de fusión de estaño. Para ello se introdujeron en la celda de referencia unos 3 g de alúmina, y en la celda de medida 3 g de alúmina junto con 2 g de estaño, aproximadamente. La alúmina cumple la función de dar altura y evitar que el estaño quede en el fondo de la celda calorimétrica. De este modo, el estaño queda hacia la mitad de la celda y las medidas son más precisas. La temperatura de fusión del estaño es de 231,9 °C, por lo que el experimento se llevó a cabo con un calentamiento progresivo desde 210 hasta 240 °C y una posterior isoterma para mantener la temperatura, dada la gran inercia térmica del equipo, que es mayor cuanto mayor es la masa contenida en las celdas. La fusión del estaño originó un pico endotérmico en el flujo de calor cuya integración permitió verificar la bondad del ajuste realizado.

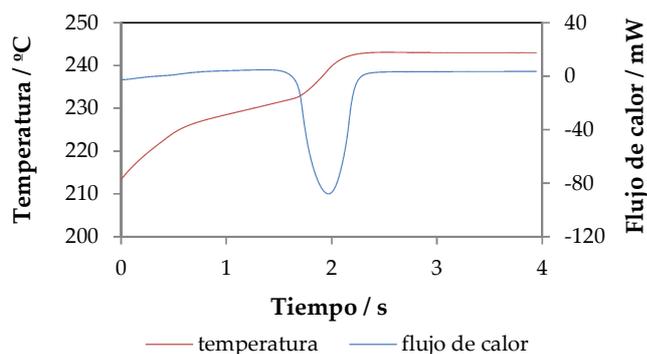


Figura 10. Experimento de fusión de estaño puro

La fusión del estaño tuvo lugar a la temperatura teórica (231,9 °C). La integración del pico dio un valor de 60,1067 J/g frente a los 60,21 J/g teóricos de calor de fusión del estaño ( $H_f$ ). Se pudo concluir que el ajuste de la línea base era bueno y que el estaño utilizado tenía un alto grado de pureza, a pesar de llevar años almacenado en el laboratorio. Este experimento de

calibración puede llevarse a cabo también con  $\text{KNO}_3$  puro, cuya temperatura de fusión es de  $128,0\text{ }^\circ\text{C}$  con un calor de fusión de  $50,50\text{ J/g}$ .

A continuación se muestra la evolución de la línea base, tanto en el flujo de calor como en la temperatura, a lo largo de los distintos experimentos realizados en la presente investigación:

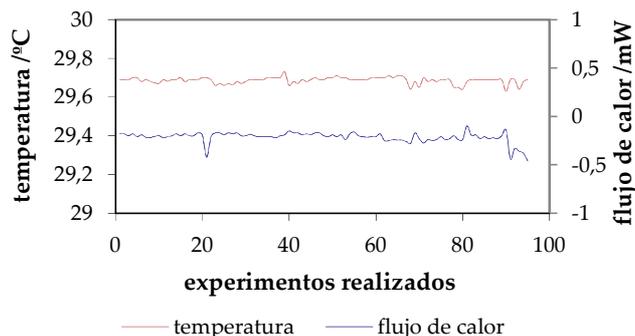


Figura 11. Evolución de la línea base del calorímetro

Salvo algunas irregularidades la línea base se mantuvo estable y los experimentos de inmersión se realizaron a temperatura constante. El flujo de calor quedó algo por debajo del cero, probablemente debido a la diferencia existente entre la celda de medida y la de referencia (ya que en la celda de referencia únicamente se introducía el disolvente y en la de medida, además, la ampolla de muestra o blanco). Esta pequeña desviación no impidió tener unos resultados precisos, exactos y reproducibles, como se ha mostrado a lo largo de la investigación.

#### 4. Configuración desde el software

Los parámetros de funcionamiento del calorímetro, como los coeficientes de control de temperatura (PID) y otros coeficientes, pueden configurarse desde el software SetSoft2000. No obstante, en principio se desaconseja realizar ningún cambio puesto que los valores de los distintos coeficientes vienen dados de fábrica para un correcto funcionamiento del aparato. A continuación se muestran los distintos tipos de parámetros que es posible modificar desde el software. El modo de acceder a estas opciones es desde la ventana de programación de un experimento de inmersión.

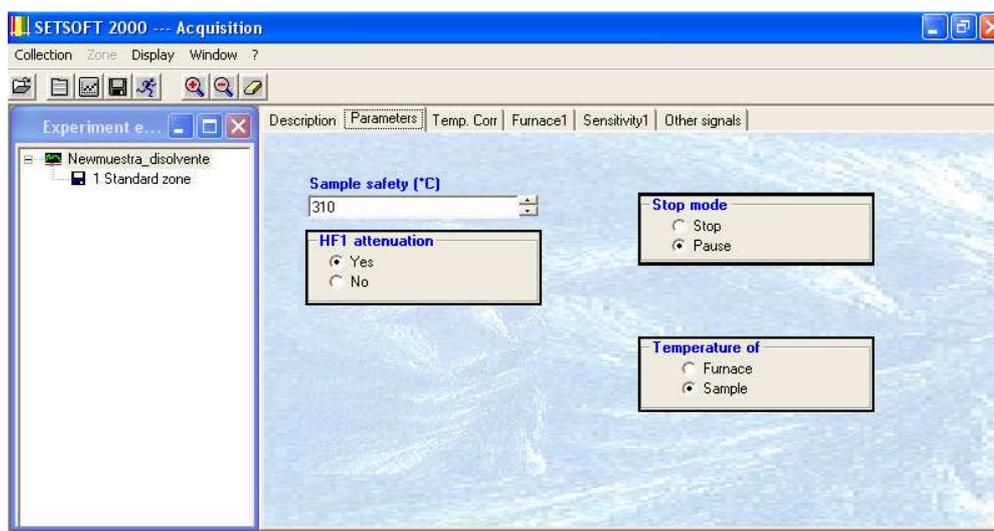


Figura 12. Parámetros básicos de configuración de un experimento

La Figura 12 muestra los parámetros básicos de configuración. La temperatura de seguridad (“Sample safety”) indica la temperatura a la cual el experimento se detendrá, por condiciones de seguridad. Si los experimentos de inmersión se realizan a temperaturas moderadas (en nuestro caso en torno a los 30 °C) esta temperatura se puede reducir, puesto que no hay riesgo de que llegue a alcanzarse y se dañen las muestras. Se pueden fijar, por ejemplo, 200 °C como temperatura de seguridad. El resto de los parámetros no se deben modificar. La opción de “HF1 attenuation” permite atenuar la forma de los picos si fuera el caso de que la señal calorimétrica se saturase. El modo de parada (“Stop mode”) en “Pause” permite mantener la temperatura constante cuando no se está realizando ningún experimento. Si se elige la opción “Stop”, la temperatura tenderá a igualarse con la temperatura ambiente nada más finalizar un experimento, por lo que después costará más tiempo la estabilización de la temperatura a la isoterma programada. La opción “Temperature of” permite elegir si se quiere registrar la temperatura del horno o cavidad calorimétrica (“Furnace”) o de la muestra (“Sample”), siendo esta última la opción más aconsejable pues registra la temperatura en el interior de la celda calorimétrica de medida, donde tiene lugar la inmersión.

Las siguientes capturas de pantalla muestran la configuración de los coeficientes de corrección de la temperatura, los parámetros del controlador PID, y los coeficientes de sensibilidad del equipo. Todas estas variables se deben mantener como vienen de serie por defecto, ya que son las necesarias para que el calorímetro funcione correctamente.

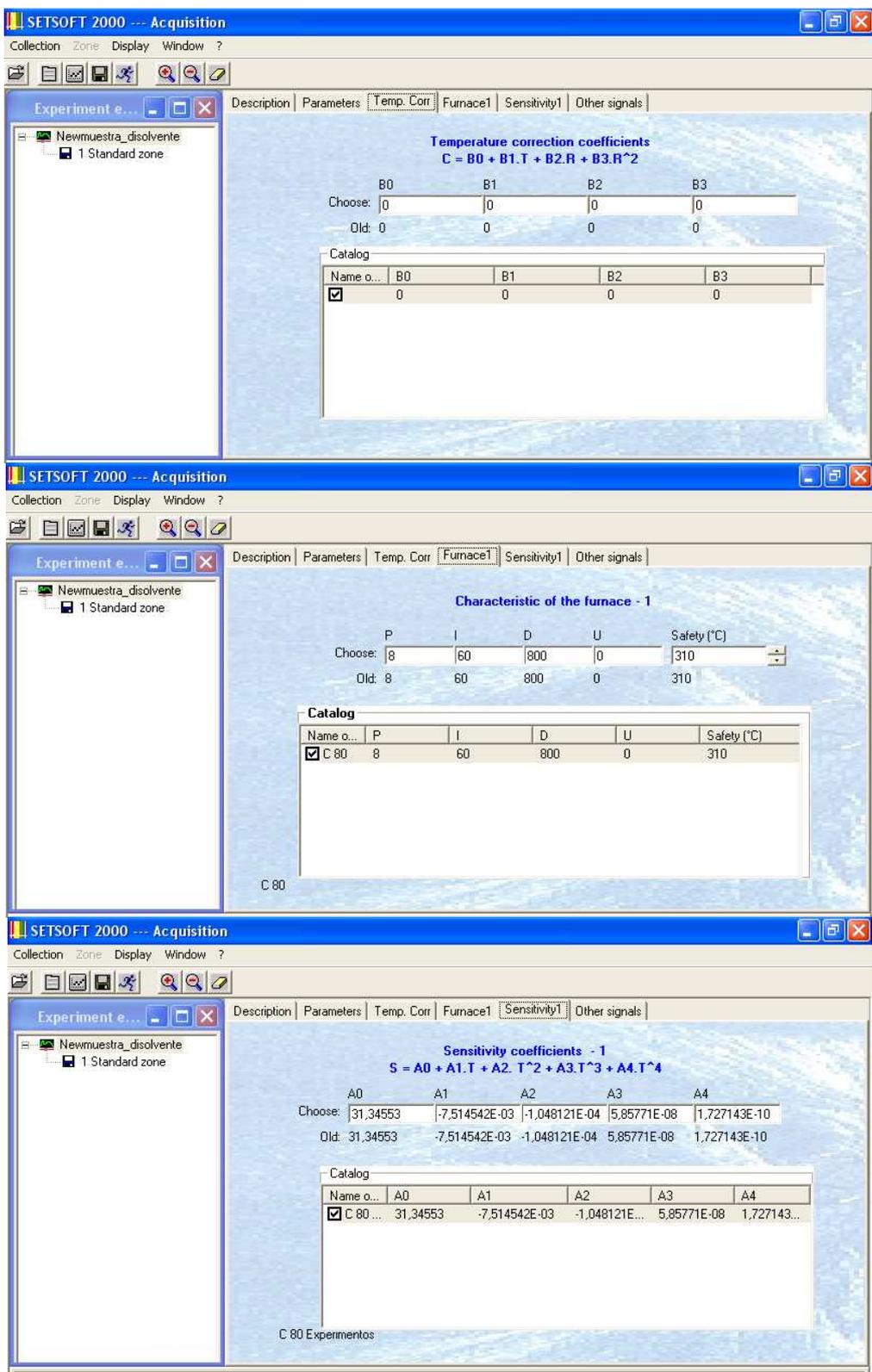


Figura 13. Parámetros de configuración del calorímetro desde el software

## **ANEXO III. RESULTADOS COMPLETOS DE LOS EXPERIMENTOS**



## 1. Reproducibilidad de la medida

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los 19 experimentos iniciales llevados a cabo con ampollas de referencia por inmersión en agua, para evaluar la reproducibilidad de las medidas. La *Figura 1* muestra todas las señales calorimétricas obtenidas y en la *Tabla 1* se recogen los resultados de entalpía calculados a partir de la integración de los distintos picos.

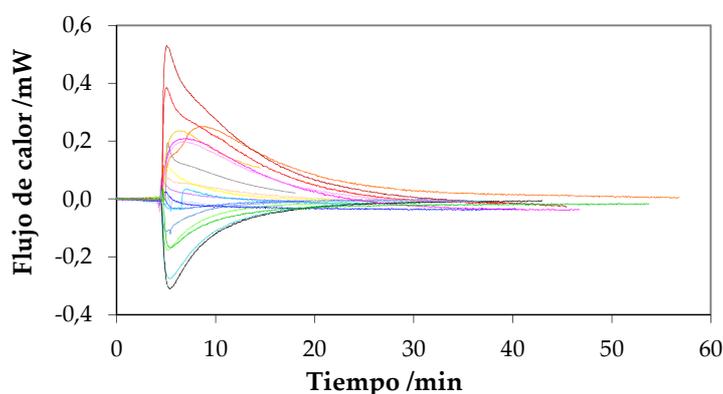


Figura 1. Señales calorimétricas de los experimentos de reproducibilidad de la medida

Tabla 1. Entalpías de inmersión de los experimentos de inmersión de ampollas vacías (blancos) en agua

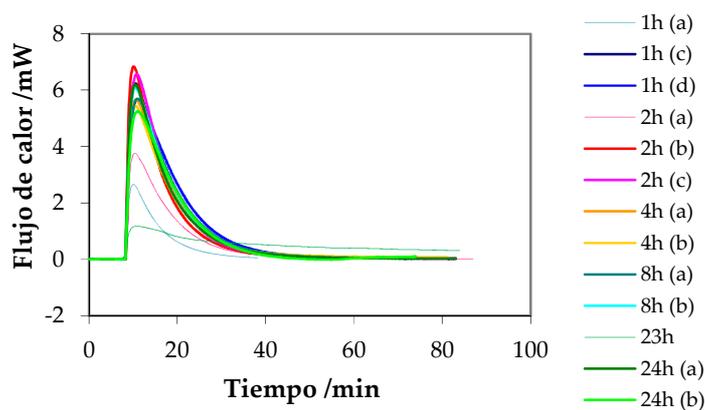
| $\Delta_{imm}H / J$  |                         |                    |
|----------------------|-------------------------|--------------------|
| Experimentos válidos | Experimentos no válidos |                    |
| Efecto exotérmico    | Efecto exotérmico       | Efecto endotérmico |
| -0,1935              | -0,0505                 | 0,0237             |
| -0,2356              | -0,0544                 | 0,0563             |
| -0,1704              | -0,0108                 | 0,0475             |
| -0,1318              | -0,0266                 | 0,0325             |
| -0,1128              | -0,0234                 | 0,1037             |
|                      | -0,0022                 | 0,0889             |
|                      | -0,0025                 | 0,1133             |

Los resultados válidos fueron aquellos en los que el sellado a vacío era efectivo y por tanto la ampolla salía llena de agua. En los experimentos no válidos, por el contrario, el sellado era defectuoso y el vacío era nulo o casi nulo, por lo que las ampollas se llenaban sólo parcialmente (dando un valor de entalpía ligeramente negativo) o no se llenaban. En este último caso las ampollas salían vacías del calorímetro y el efecto endotérmico era debido únicamente a

la rotura de la ampolla en el interior de la celda calorimétrica. Algunos de estos resultados endotérmicos igualaron o superaron, en valor absoluto, a los resultados de los experimentos válidos. Las diferencias de entalpía entre los experimentos con ampollas mal selladas, incluyendo todos los resultados de experimentos no válidos, fueron de hasta 0,1 J. Es decir, en las ampollas mal selladas se encontró la menor reproducibilidad. En cambio, en las ampollas efectivamente evacuadas la desviación estándar fue de 0,049 J. El resultado final del blanco en agua fue de  $-0,169 \pm 0,061$  J.

## 2. Optimización del tiempo de desgasificación

Se realizaron 15 experimentos con tiempos de desgasificación diferentes para evaluar el tiempo mínimo necesario para la evacuación de las muestras. Dos de ellos no fueron válidos, pues la ampolla salió vacía (el sellado a vacío no se realizó correctamente). La *Figura 2* muestra las señales calorimétricas de los 13 experimentos restantes. Posteriormente se aplicó el Test de Dixon y se rechazaron los datos anómalos.



*Figura 2. Curvas calorimétricas de los experimentos de inmersión con muestras desgasificadas durante distintos tiempos*

A continuación, en la *Tabla 2* se presentan los datos de entalpía de inmersión obtenidos directamente de la integración de las curvas, así como los valores corregidos por resta del blanco en agua y las entalpías de inmersión específicas en J/g, de los 13 experimentos válidos:

Tabla 2. Resultados de los experimentos de inmersión realizados para optimizar el tiempo de desgasificación de las muestras

| Tiempo de desgasificación /h | Masa de muestra /mg | $\Delta_{inm}H_{muestra} /J$ | $\Delta_{inm}\hat{H} /J$ | $\Delta_{inm}H /Jg^{-1}$ |
|------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1                            | 87,2                | -1,26                        | -1,09                    | -12,5                    |
| 1                            | 77,0                | -4,16                        | -3,99                    | -51,8                    |
| 1                            | 80,3                | -4,29                        | -4,12                    | -51,3                    |
| 2                            | 78,2                | -2,48                        | -2,32                    | -29,6                    |
| 2                            | 78,0                | -3,93                        | -3,76                    | -48,2                    |
| 2                            | 80,1                | -4,10                        | -3,93                    | -49,1                    |
| 4                            | 77,5                | -3,84                        | -3,68                    | -47,4                    |
| 4                            | 65,1                | -3,65                        | -3,48                    | -53,4                    |
| 8                            | 81,3                | -4,15                        | -3,98                    | -48,9                    |
| 8                            | 73,1                | -3,98                        | -3,81                    | -52,1                    |
| 23                           | 71,2                | -3,07                        | -2,90                    | -40,7                    |
| 24                           | 81,1                | -3,91                        | -3,74                    | -46,1                    |
| 24                           | 74,5                | -3,78                        | -3,61                    | -48,5                    |

El Test de Dixon permitió descartar los datos de -12,5 y -29,6 J/g, correspondientes a tiempos de desgasificación de 1 y 2 h, respectivamente. Con el resto de datos se calculó el promedio de entalpía de inmersión específica, que fue de  $-48,9 \pm 2,36$  J/g. La variabilidad de los resultados se debió fundamentalmente al sellado en la etapa de preparación de las ampollas.

### 3. Optimización de la cantidad de masa de muestra

Se analizaron 16 ampollas con cantidades de masa distintas, para evaluar el efecto de la cantidad de masa de muestra en la respuesta del calorímetro. A continuación se muestran las señales calorimétricas obtenidas en estos experimentos:

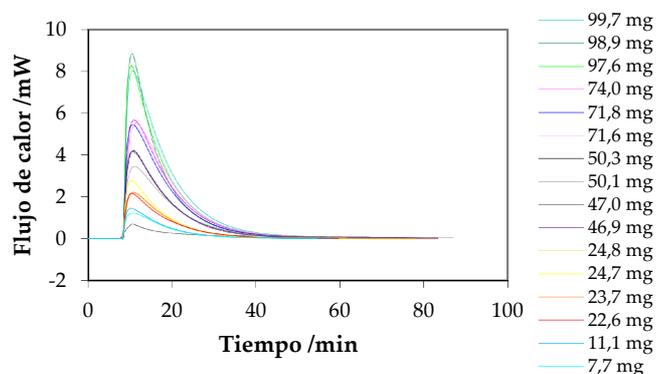


Figura 3. Señales calorimétricas de los experimentos realizados con distintas masas de muestra

El Test de Dixon permitió descartar el resultado correspondiente a la muestra de 47,0 mg de masa, que es la curva más pequeña que se aprecia en la *Figura 3*. En esta ampolla el sellado no fue efectivo y salió prácticamente vacía después del análisis. A continuación se exponen los resultados numéricos obtenidos en estos experimentos:

*Tabla 3. Resultados obtenidos en los experimentos de optimización de la masa de muestra*

| <b>Masa de muestra<br/>/mg</b> | $\Delta_{inm}H_{muestra} /J$ | $\Delta_{inm}\hat{H} /J$ | $\Delta_{inm}H /Jg^{-1}$ |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 7,70                           | -0,804                       | -0,635                   | -82,5                    |
| 11,1                           | -0,890                       | -0,721                   | -65,0                    |
| 22,6                           | -1,42                        | -1,26                    | -55,5                    |
| 23,7                           | -1,50                        | -1,33                    | -56,0                    |
| 24,7                           | -1,70                        | -1,53                    | -61,9                    |
| 24,8                           | -1,47                        | -1,30                    | -52,4                    |
| 46,9                           | -2,93                        | -2,76                    | -58,9                    |
| 47,0                           | -0,669                       | -0,500                   | -11,1                    |
| 50,1                           | -2,70                        | -2,53                    | -50,5                    |
| 50,3                           | -2,91                        | -2,75                    | -54,6                    |
| 71,6                           | -4,25                        | -4,08                    | -57,0                    |
| 71,8                           | -3,83                        | -3,67                    | -51,1                    |
| 74,0                           | -4,07                        | -3,91                    | -52,8                    |
| 97,6                           | -5,12                        | -4,95                    | -50,7                    |
| 98,9                           | -4,87                        | -4,70                    | -47,6                    |
| 99,7                           | -5,52                        | -5,35                    | -53,6                    |

Con estos datos se pudo identificar un efecto de la masa de muestra, puesto que la entalpía de inmersión específica en J/g fue considerablemente mayor para las muestras de menor masa. Al mismo tiempo se determinó que para muestras de masa superior a 20 mg la entalpía de inmersión específica es independiente de la masa.

#### **4. Entalpías de inmersión: medidas de blanco**

Se evaluó el valor del blanco en cada uno de los tres disolventes utilizados. El valor del blanco en agua ha sido discutido en el Apartado 1 de este Anexo. A continuación se muestran los resultados obtenidos para la inmersión de ampollas de referencia o blancos, en formamida y en n-heptano.

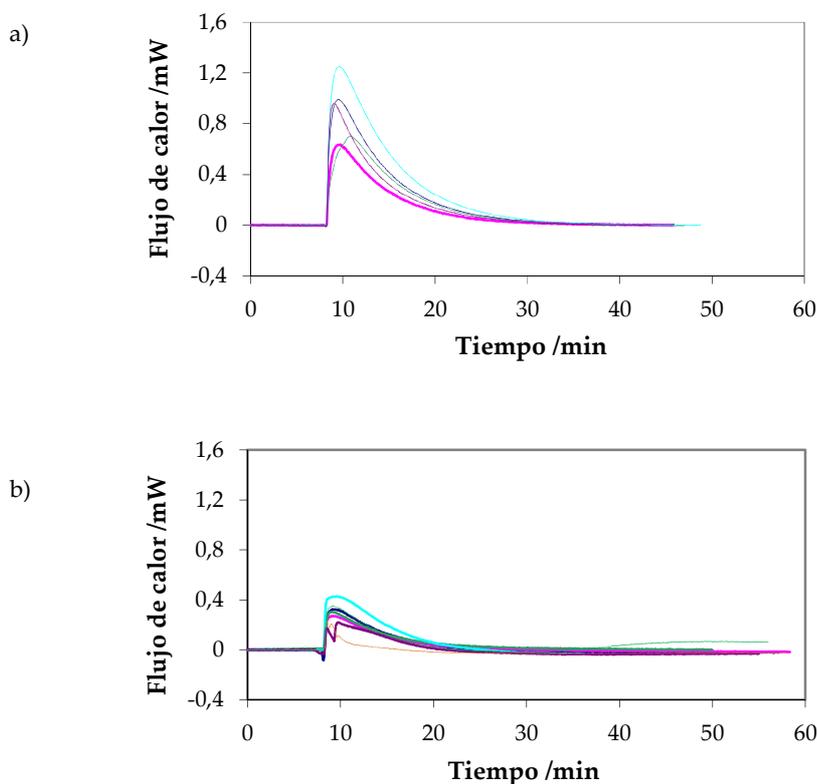


Figura 4. Señales calorimétricas de los experimentos de blanco en formamida (a) y n-heptano (b)

Como se puede apreciar para los experimentos en n-heptano hubo una mayor variabilidad en cuanto a la forma de las señales, que estuvo muy influida por la temperatura de los análisis y el bajo punto de evaporación de este disolvente. Sin embargo, las medidas fueron más reproducibles que en formamida. En cada uno de estos casos se realizó un promedio de cinco resultados válidos, los valores numéricos se muestran a continuación en la *Tabla 4*:

Tabla 4. Resultados de los experimentos de blanco en formamida y n-heptano

| $\Delta_{inm}H_{blanco} /J$ |           |
|-----------------------------|-----------|
| Formamida                   | n-Heptano |
| -0,426                      | -0,129    |
| -0,275                      | -0,107    |
| -0,572                      | -0,117    |
| -0,341                      | -0,180    |
| -0,361                      | -0,107    |

Los resultados promedio fueron de  $-0,395 \pm 0,140$  J para el blanco en formamida y  $-0,128 \pm 0,038$  J para el blanco en n-heptano.

## 5. Entalpías de inmersión: medidas de los xerogeles

Por último se van a exponer aquí todos los resultados obtenidos para la inmersión de las distintas muestras en los tres disolventes de nuestro estudio. La *Figura 5* muestra las curvas calorimétricas obtenidas para cada uno de los xerogeles. En la *Tabla 5* se detallan también los resultados numéricos. Se desecharon 4 de estos resultados, datos discordantes que se han señalado en cursiva en la *Tabla 5*, para la realización de los promedios, correspondientes a la entalpía de inmersión en agua y en n-heptano de las muestras XG\_10\_00 y XG\_10\_20\_B. La buena reproducibilidad obtenida a lo largo de la experimentación indica, no obstante, que los resultados son fiables.

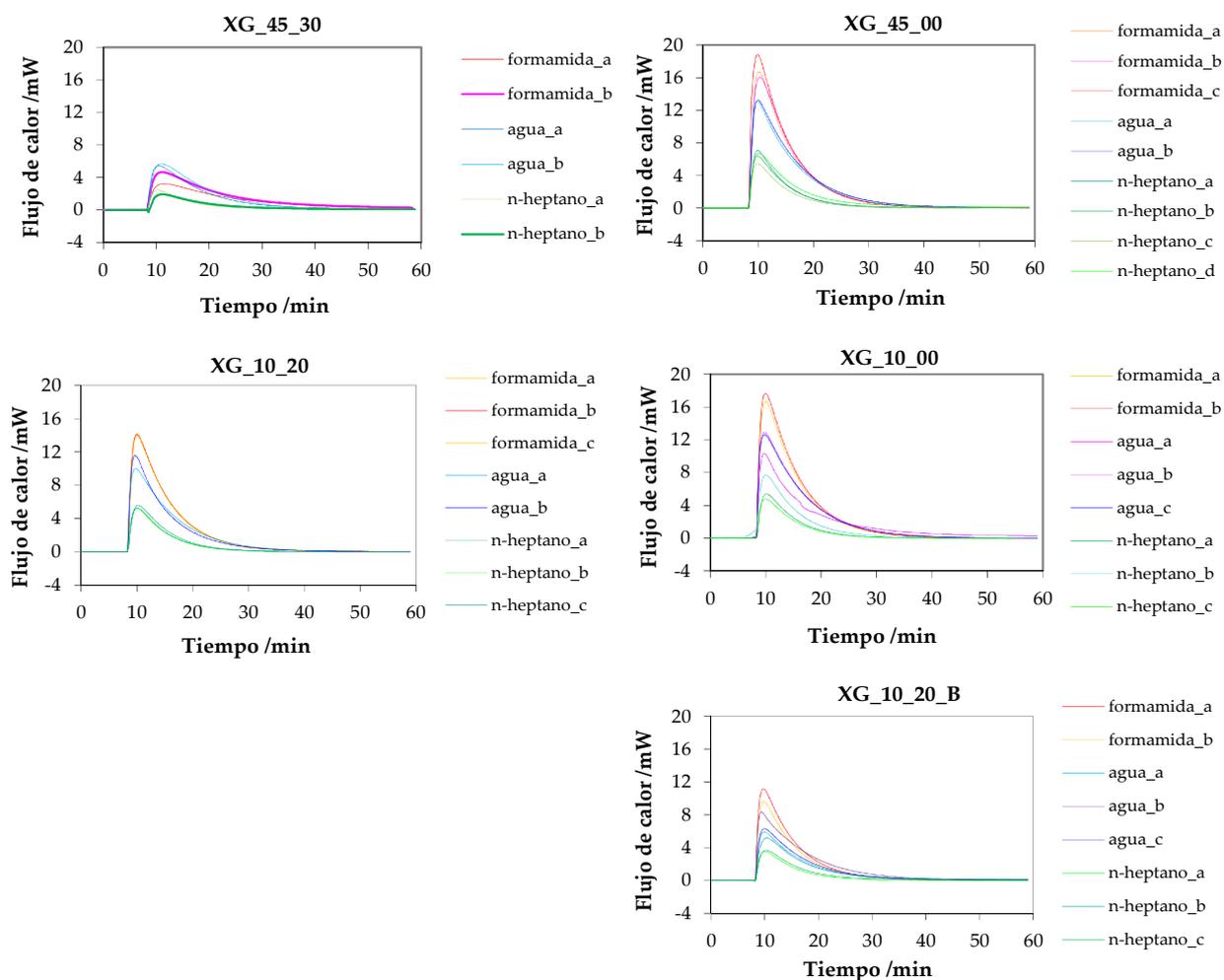


Figura 5. Curvas calorimétricas resultantes de los experimentos de inmersión de xerogeles

Tabla 5. Resultados de los experimentos de inmersión de xerogeles

| Muestra    | Formamida |                         |                             |                                      | Agua     |                         |                             |                                      | n-Heptano |                         |                             |                                      |
|------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
|            | m<br>/mg  | $\Delta_{imm}H_m$<br>/J | $\Delta_{imm}\hat{H}$<br>/J | $\Delta_{imm}H$<br>/Jg <sup>-1</sup> | m<br>/mg | $\Delta_{imm}H_m$<br>/J | $\Delta_{imm}\hat{H}$<br>/J | $\Delta_{imm}H$<br>/Jg <sup>-1</sup> | m<br>/mg  | $\Delta_{imm}H_m$<br>/J | $\Delta_{imm}\hat{H}$<br>/J | $\Delta_{imm}H$<br>/Jg <sup>-1</sup> |
| XG_45_00   | 65,0      | -7,85                   | -7,46                       | -115                                 | 67,6     | -6,96                   | -6,79                       | -100                                 | 68,6      | -2,87                   | -2,74                       | -40,0                                |
|            | 66,0      | -7,99                   | -7,60                       | -115                                 | 70,2     | -7,26                   | -7,09                       | -101                                 | 66,3      | -2,80                   | -2,67                       | -40,3                                |
|            | 71,9      | -8,67                   | -8,28                       | -115                                 |          |                         |                             |                                      | 67,8      | -2,28                   | -2,15                       | -31,7                                |
|            |           |                         |                             |                                      |          |                         |                             |                                      | 70,8      | -3,71                   | -3,58                       | -50,6                                |
| XG_45_30   | 67,2      | -3,84                   | -3,45                       | -51,3                                | 65,1     | -3,82                   | -3,65                       | -56,0                                | 71,0      | -1,47                   | -1,34                       | -18,9                                |
|            | 72,9      | -4,27                   | -3,87                       | -53,1                                | 76,7     | -4,02                   | -3,86                       | -50,3*                               | 70,5      | -1,41                   | -1,28                       | -18,2                                |
| XG_10_00   | 68,0      | -7,90                   | -7,51                       | -110                                 | 70,4     | -7,04                   | -6,87                       | -97,6                                | 72,6      | -2,32                   | -2,19                       | -30,2                                |
|            | 70,4      | -8,37                   | -7,97                       | -113                                 | 70,7     | -5,96                   | -5,79                       | -81,9                                | 70,3      | -3,65                   | -3,52                       | -50,0                                |
|            |           |                         |                             |                                      | 69,6     | -6,87                   | -6,70                       | -96,3                                | 69,0      | -2,08                   | -1,95                       | -28,3                                |
| XG_10_20   | 70,4      | -6,73                   | -6,33                       | -89,9                                | 70,8     | -5,39                   | -5,22                       | -73,7                                | 68,7      | -2,23                   | -2,10                       | -30,6                                |
|            | 70,1      | -6,62                   | -6,23                       | -88,8                                | 69,3     | -5,26                   | -5,09                       | -73,4                                | 67,7      | -2,28                   | -2,15                       | -31,8                                |
|            | 70,7      | -6,55                   | -6,15                       | -87,0                                |          |                         |                             |                                      | 72,0      | -2,49                   | -2,36                       | -32,8                                |
| XG_10_20_B | 73,8      | -5,14                   | -4,75                       | -64,3                                | 68,8     | -3,20                   | -3,03                       | -44,0                                | 72,5      | -1,59                   | -1,46                       | -20,1                                |
|            | 72,3      | -4,48                   | -4,09                       | -56,5                                | 70,9     | -4,83                   | -4,66                       | -65,7                                | 70,4      | -3,19                   | -3,06                       | -43,4                                |
|            |           |                         |                             |                                      | 73,0     | -3,70                   | -3,53                       | -48,3                                | 70,7      | -1,95                   | -1,82                       | -25,7                                |

\*El resultado de la entalpía de inmersión del xerogel XG\_45\_30 en agua viene de un promedio de trece de las medidas realizadas a lo largo de la etapa de puesta a punto del método de caracterización, ya que éste fue el xerogel con el que se hicieron las pruebas para la optimización del tiempo de degasificación y la cantidad de masa de muestra. Se escogieron para realizar el promedio los resultados de aquellos experimentos que habían sido llevados a cabo con una masa de unos 70-80 mg y un tiempo de degasificación de 1-2 h, es decir, en las mismas condiciones en las que posteriormente se realizaron los experimentos de inmersión de las demás muestras. Los resultados de la *Tabla 5* permiten apreciar la buena reproducibilidad de la técnica.

## 6. Capturas de pantalla del software

Se presenta a continuación una serie de imágenes extraídas de capturas de pantalla del monitor conectado al calorímetro, en las que se pueden apreciar distintos aspectos relacionados con la técnica y con las medidas realizadas. Se han seleccionado algunas imágenes tipo de las curvas calorimétricas registradas, y otras con efectos curiosos que ponen de manifiesto la elevada sensibilidad del equipo de medida.

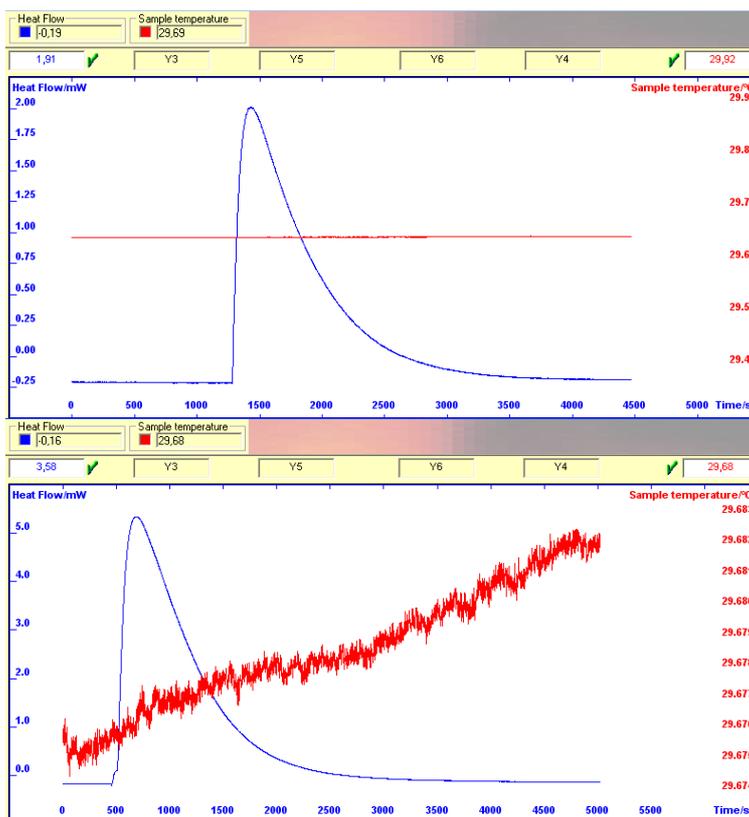


Figura 6. Curvas calorimétricas tipo en experimentos de inmersión

En la Figura 6 se muestran picos calorimétrico tipo, obtenidos en los experimentos de inmersión de masas de 25 y 75 mg (aproximadamente) del xerogel XG\_45\_30. La escala de temperatura se ha ampliado en la imagen inferior, y se puede ver que durante el proceso de inmersión la temperatura asciende debido al calor liberado en dicho proceso. La diferencia es de 0,007 °C, es decir, se puede afirmar que el experimento tiene lugar a temperatura constante. Esta imagen da una idea de la elevada sensibilidad del calorímetro.

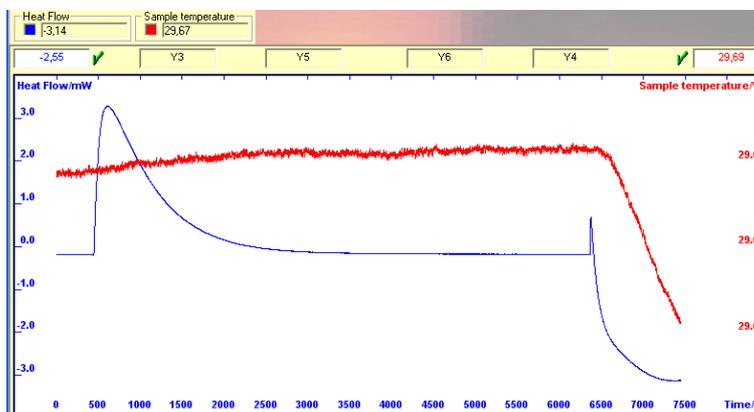
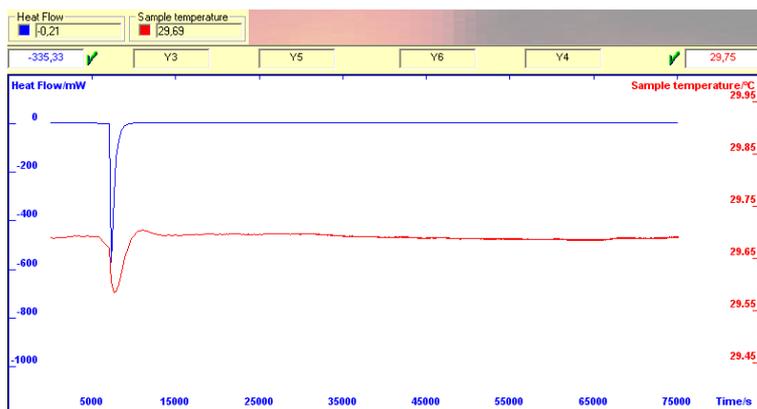


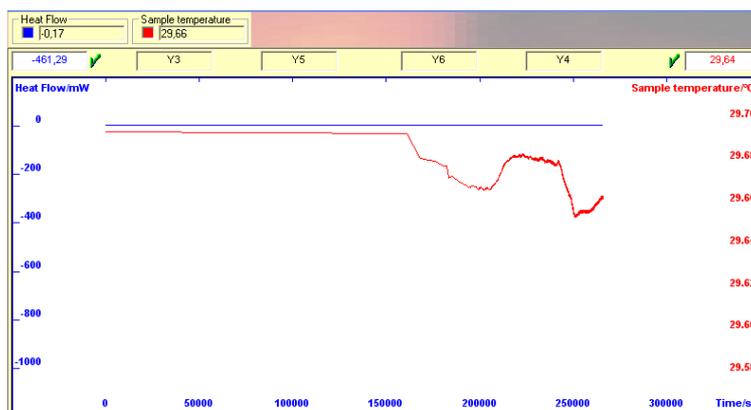
Figura 7. Evolución de la temperatura y del flujo de calor al abrir la tapa del calorímetro

En la *Figura 7* puede apreciarse el efecto que tiene abrir la tapa del calorímetro para retirar y lavar las celdas, una vez realizado un experimento de inmersión. La imagen es una captura de pantalla de la monitorización del equipo en tiempo real. El descenso en la temperatura y en el flujo de calor llega a ser de tal magnitud que el pico calorimétrico acaba desapareciendo en la escala, como puede apreciarse en la *Figura 8*:



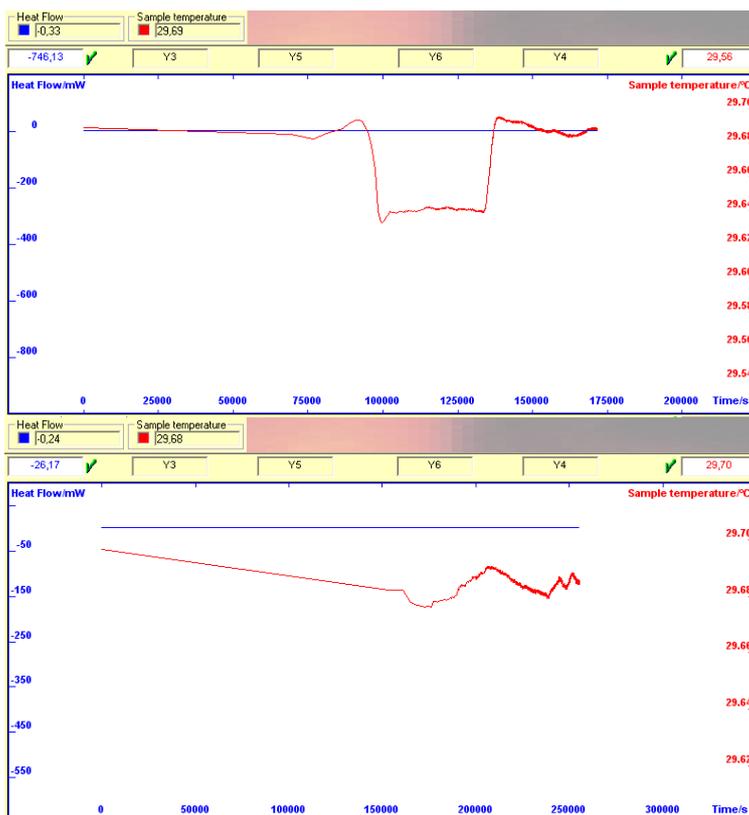
*Figura 8. Estabilización del calorímetro después de cerrarlo de nuevo*

Una vez que se prepara el siguiente experimento y las celdas se introducen en el calorímetro, la estabilización puede tardar unas 2 h. El pico de flujo de calor negativo que vemos en la *Figura 8* corresponde a la apertura del calorímetro y alcanza unos 600 mW, valor que supera en un orden de magnitud el valor máximo alcanzado en los experimentos de inmersión, que es de unos 20 mW. Por ello, el pico calorimétrico desaparece y no puede apreciarse en la imagen.



*Figura 9. Evolución de la temperatura del calorímetro durante la noche de una gran nevada*

La *Figura 9* es una manifestación de la sensibilidad del equipo a las condiciones del entorno. En este caso, podemos apreciar la evolución de la temperatura durante una noche en que cayó una gran nevada en Pamplona. El descenso de la temperatura exterior afectó a la del equipo, que como vemos trató de recuperar la isoterma a 30 °C en la que está programado. En las siguientes imágenes (*Figura 10*) se ven efectos parecidos, variaciones de la temperatura no programadas causadas por las condiciones exteriores:



*Figura 10. Variaciones no programadas de la temperatura en el calorímetro*

Los efectos que se acaban de mostrar indican que el calorímetro es elevadamente sensible y que, por tanto, las mediciones que realiza son exactas y precisas. Todas ellas corresponden a la evolución de la temperatura durante la noche, o durante periodos en desuso del calorímetro, como por ejemplo un fin de semana.

## ANEXO IV. RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES



**SISTEMA DE ECUACIONES:**

$$\begin{cases} \Delta_{inm}H_{form} = H_{form}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{form}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{form}^B} + \sqrt{H_S^B H_{form}^A} \right) \\ \Delta_{inm}H_{agua} = H_{agua}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{agua}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{agua}^B} + \sqrt{H_S^B H_{agua}^A} \right) \\ \Delta_{inm}H_{hept} = H_{hept}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{hept}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{hept}^B} + \sqrt{H_S^B H_{hept}^A} \right) \end{cases}$$

**DATOS:**

| Disolvente | $H_L^0$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^{LW}$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^A$ /mJ m <sup>-2</sup> | $H_L^B$ /mJ m <sup>-2</sup> |
|------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Formamida  | 82,6                        | 55,6                           | 3,25                        | 56,4                        |
| Agua       | 118                         | 35,0                           | 41,5                        | 41,5                        |
| n-Heptano  | 54,5                        | 54,5                           | 0,00                        | 0,00                        |

a) n-Heptano:

$$\Delta_{inm}H_{hept} = H_{hept}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{hept}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{hept}^B} + \sqrt{H_S^B H_{hept}^A} \right)$$

$$\Delta_{inm}H_{hept} = H_{hept}^0 - 2 \sqrt{H_S^{LW} H_{hept}^{LW}} = 54,5 - 2 \sqrt{H_S^{LW} \times 54,5}$$

$$\Delta_{inm}H_{hept} - 54,5 = -2 \sqrt{H_S^{LW} \times 54,5}$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{hept} - 54,5}{-2} = \sqrt{H_S^{LW} \times 54,5}$$

$$\frac{(\Delta_{inm}H_{hept} - 54,5)^2}{4} = H_S^{LW} \times 54,5$$

$$\frac{(\Delta_{inm}H_{hept} - 54,5)^2}{4 \times 54,5} = H_S^{LW}$$

A partir del valor de la entalpía de inmersión en n-heptano en mJ/m<sup>2</sup>, se puede calcular el valor de la contribución apolar a la entalpía superficial del sólido, tipo Lifshitz-Van der Waals.

b) Formamida:

$$\Delta_{inm}H_{form} = H_{form}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{form}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{form}^B} + \sqrt{H_S^B H_{form}^A} \right)$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{form} - H_{form}^0}{-2} = \sqrt{H_S^{LW} H_{form}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{form}^B} + \sqrt{H_S^B H_{form}^A}$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6} = \sqrt{H_S^A \times 56,4} + \sqrt{H_S^B \times 3,25}$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6} - \sqrt{H_S^B \times 3,25} = \sqrt{H_S^A \times 56,4}$$

$$\frac{\left(\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6} - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right)^2}{56,4} = H_S^A$$

Se despeja la contribución entálpica de tipo ácido de Lewis a la entalpía superficial del sólido en función de la contribución tipo base de Lewis, y la expresión resultante se sustituye en la siguiente ecuación correspondiente al agua. La entalpía de inmersión en formamida y el valor de  $H_S^{LW}$ , ambos en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , son datos conocidos.

c) Agua:

$$\Delta_{inm}H_{agua} = H_{agua}^0 - 2 \left( \sqrt{H_S^{LW} H_{agua}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{agua}^B} + \sqrt{H_S^B H_{agua}^A} \right)$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{agua} - H_{agua}^0}{-2} = \sqrt{H_S^{LW} H_{agua}^{LW}} + \sqrt{H_S^A H_{agua}^B} + \sqrt{H_S^B H_{agua}^A}$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{agua} - 118}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 35,0} = \sqrt{H_S^A \times 41,5} + \sqrt{H_S^B \times 41,5}$$

$$\frac{\Delta_{inm}H_{agua} - 118}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 35,0} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6} - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right)^2}{56,4}} \times 41,5 + \sqrt{H_S^B \times 41,5}$$

Para facilitar el desarrollo matemático se sustituye:

$$A = \frac{\Delta_{inm}H_{agua} - 118}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 35,0}$$

$$B = \frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6}$$

$$A = \sqrt{\frac{\left(B - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right)^2}{56,4}} \times 41,5 + \sqrt{H_S^B \times 41,5} = \sqrt{\left(B - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right)^2 \times \frac{41,5}{56,4}} + \sqrt{H_S^B \times 41,5}$$

$$A = \left(B - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right) \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} + \sqrt{H_S^B \times 41,5} = B \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} - \sqrt{H_S^B \times 3,25} \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} + \sqrt{H_S^B \times 41,5}$$

$$A - B \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} = -\sqrt{H_S^B \times 3,25} \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} + \sqrt{H_S^B \times 41,5} = -\sqrt{H_S^B} \times \sqrt{\frac{3,25 \times 41,5}{56,4}} + \sqrt{H_S^B} \times \sqrt{41,5}$$

$$A - B \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}} = \sqrt{H_S^B} \times \left(-\sqrt{\frac{3,25 \times 41,5}{56,4}} + \sqrt{41,5}\right)$$

$$\frac{A - B \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}}}{-\sqrt{\frac{3,25 \times 41,5}{56,4}} + \sqrt{41,5}} = \sqrt{H_S^B}$$

$$\frac{\left(A - B \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}}\right)^2}{\left(-\sqrt{\frac{3,25 \times 41,5}{56,4}} + \sqrt{41,5}\right)^2} = H_S^B$$

Se puede calcular el valor de la contribución entálpica superficial tipo base de Lewis del sólido a partir de valores numéricos conocidos. En A y en B, las entalpías de inmersión en agua y en formamida, así como el valor de la contribución entálpica tipo Lifshitz-Van der Waals son datos conocidos. Todos los valores deben ir en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ .

d) Sustitución final:

$$H_S^{LW} = \frac{(\Delta_{inm}H_{hept} - 54,5)^2}{4 \times 54,5}$$

$$H_S^B = \frac{\left[\left(\frac{\Delta_{inm}H_{agua} - 118}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 35,0}\right) - \left(\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6}\right) \times \sqrt{\frac{41,5}{56,4}}\right]^2}{\left(-\sqrt{\frac{3,25 \times 41,5}{56,4}} + \sqrt{41,5}\right)^2}$$

$$H_S^A = \frac{\left(\frac{\Delta_{inm}H_{form} - 82,6}{-2} - \sqrt{H_S^{LW} \times 55,6} - \sqrt{H_S^B \times 3,25}\right)^2}{56,4}$$

A partir de la entalpía de inmersión específica en n-heptano en  $\text{mJ}/\text{m}^2$  se obtiene la contribución entálpica apolar tipo Lifshitz-Van der Waals.

Con ese dato, y las entalpías de inmersión específicas en agua y en formamida en  $\text{mJ}/\text{m}^2$  se obtiene la contribución entálpica superficial tipo base de Lewis del sólido.

Por último, a partir de la entalpía de inmersión específica en formamida en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , y las contribuciones entálpicas tipo Lifshitz-Van der Waals y base de Lewis del sólido, se calcula el valor de la contribución a la entalpía superficial de tipo ácido de Lewis del sólido.

Este sistema se puede resolver de forma automática en una hoja de cálculo Excel en la que se hayan implementado estos cálculos y devuelva, al insertar los datos experimentales, los resultados de las contribuciones entálpicas de tipo polar y apolar a la entalpía superficial del sólido.



## ANEXO V. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN



A continuación se van a exponer algunos puntos que podrían ser objeto de avance dentro de la técnica de calorimetría de inmersión. En primer lugar se sugerirán posibles mejoras en el campo de lo experimental. Finalmente se mencionarán temas susceptibles de estudio por calorimetría de inmersión, y que no se han tocado en este Trabajo de Fin de Máster.

## 1. Posibles mejoras

Hay una serie de aspectos de la parte experimental de la técnica cuyas mejoras contribuirían a un desarrollo de las medidas más sencillo y cómodo para el usuario, a la vez que reducirían la incertidumbre de las medidas. Se van a listar los más relevantes:

-Celdas calorimétricas: los pistones-émbolo que cierran las celdas se atascan continuamente debido a acumulación de óxido y suciedad en las juntas. Esto provoca muchas veces que las roturas deban ser excesivamente bruscas, y aporta variabilidad a las medidas e incertidumbre a los resultados. Los pistones deberían sustituirse por otros de un material apropiado para los experimentos, no atacable por los disolventes utilizados. El movimiento de los pistones debería ser suave. Esto además facilitaría el mantenimiento de los mismos.

-Sistema de rotura: el sistema de rotura manual, mediante la bajada de los pistones, aporta en sí mismo variabilidad a las medidas. Las varillas de los pistones son excesivamente largas, en ocasiones se doblan y es difícil asegurar que todas las roturas tienen lugar de igual manera. Lo ideal sería disponer de un mecanismo más mecánico, por ejemplo con un sistema de engranajes mediante el cual, simplemente girando una llave, se pudiera bajar el pistón. Esto reduciría la incertidumbre de las medidas.

-Control de temperatura desde el software: a pesar de que el servicio técnico de la casa puso a punto el equipo, no se logró programar la isoterma a 30,000 °C como hubiera sido lo deseable. Este problema es secundario, ya que lo verdaderamente importante es que las medidas se lleven a cabo a temperatura constante. No obstante, no deja de ser un punto susceptible de mejora y que se debería revisar, ya que a pesar de los intentos realizados no se consiguió llevar la isoterma a 30 °C exactos.

## 2. Futuras líneas de investigación

En este Trabajo de Fin de Máster se ha caracterizado por calorimetría de inmersión la entalpía superficial de xerogeles silíceos sintetizados a diferente pH, en diferentes condiciones (con y sin empleo de catalizador de la gelificación  $\text{NH}_4\text{F}$ ) y con diferentes porcentajes molares

de grupos modificadores metilo. Se han podido determinar así las diferencias entálpicas superficiales existente entre xerogeles silíceos sin modificar y xerogeles híbridos (XG\_45\_00 y XG\_45\_30; XG\_10\_00 y XG\_10\_20), entre xerogeles sintetizados a distinto pH (XG\_45\_00 y XG\_10\_00) o entre xerogeles sintetizados con y sin empleo de fluoruro de amonio como catalizador (XG\_10\_20 y XG\_10\_20\_B). Se ha visto que todas estas diferencias influyen en la estructura y en la química superficial de los xerogeles, y se ha desarrollado un método de caracterización por calorimetría de inmersión que permite cuantificar y comparar estas diferencias.

Sin embargo, sería interesante aplicar este tipo de experimentos a una serie completa de xerogeles con porcentajes molares de modificador orgánico desde el 0 hasta el 100%. De este modo se podría ver no sólo el efecto que tiene la introducción de grupos apolares en las propiedades superficiales del xerogel, sino también el efecto que tiene la cantidad de grupos modificadores añadidos. Los xerogeles híbridos que se han utilizado en esta investigación contienen porcentajes bajos de modificador metilo (20 y 30%). Probablemente, la evaluación de xerogeles híbridos con un mayor porcentaje de grupos orgánicos aportaría resultados novedosos e interesantes, desde el punto de vista de la aplicación práctica de los xerogeles. También sería de interés realizar experimentos de inmersión de xerogeles modificados con otro tipo de grupos orgánicos, como etilo, propilo o fenilo, con el objeto de determinar las diferencias que estos distintos grupos aportan a la química superficial de los xerogeles. Este avance podría contribuir a esclarecer el funcionamiento de los xerogeles en sus aplicaciones.

Podría asimismo usarse la técnica para la caracterización de catalizadores, cuyas propiedades químicas superficiales guardan una estrecha relación con el buen funcionamiento en sus aplicaciones. De este modo, podría emplearse el mismo método de determinación de las contribuciones entálpicas que aquí se ha desarrollado con el fin de evaluar los componentes polares y apolares de los catalizadores; o bien realizar medidas de inmersión en disolventes determinados. También es posible llevar a cabo estudios de adsorción de moléculas sonda desde una disolución. Esta metodología consiste en determinar el valor de la entalpía de inmersión cuando el disolvente líquido empleado es una disolución de una molécula con afinidad por la superficie del sólido. Sería interesante realizar estudios de comparación con otras técnicas de adsorción de moléculas sonda.

Se trata, al fin, de extender el mismo método de determinación de las contribuciones entálpicas de xerogeles silíceos a un rango más amplio de matrices, una vez que el método ha sido desarrollado y puesto a punto por medio de este trabajo.

Finalmente, otra sugerencia de cara a la puesta a punto del método. Hay factores que no se han analizado aquí y cuya evaluación podría ser interesante. Se han determinado el tiempo

óptimo de desgasificación y el efecto de la cantidad de masa en la respuesta del calorímetro, que son los parámetros más importantes de cara al desarrollo y la validación del método analítico. Sin embargo, podrían evaluarse también la temperatura de análisis, que durante el desarrollo de este trabajo se ha fijado en 30 °C, y el volumen de disolvente en las celdas, que ha sido de 7 mL. Por último, podría estudiarse también el efecto que tiene colocar en la celda calorimétrica de referencia una ampolla vacía sellada, como las usadas para los experimentos de blanco. Esta ampolla no se rompería, simplemente se dejaría en la celda de referencia y posiblemente contribuiría a disminuir las diferencias entre ambas celdas. No obstante, se debe tener en cuenta que esta ampolla debería limpiarse bien o sustituirse por otra cuando se cambiara de disolvente para la realización de los sucesivos experimentos.

Con esta serie de sugerencias se pretende contribuir a una mejora continua de la técnica calorimétrica, y a una ampliación de los campos de estudio que pueden ser objeto de la misma.