

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín (Editores).

Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2016. ISBN: 978-84-7993-309-8. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3626>

CAPÍTULO III

Xerogeles silíceos híbridos

*Julián J. Garrido, Asunción Luquin y Jesús C. Echeverría
Universidad Pública de Navarra*

1. Introducción

Existen diversas vías para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánico nanoestructurados. El proceso sol-gel se sitúa, junto con la síntesis hidrotérmica, en una ruta que incluye un conjunto de vías químicas suaves y versátiles que conducen a redes híbridas amorfas muy versátiles, a partir de alcóxidos y haluros (Sánchez, 2010). Los xerogeles silíceos híbridos (Kickelbick, 2007), obtenidos a partir de alcóxidos de silicio, son materiales sintéticos compuestos por dos fracciones, una orgánica y otra inorgánica, íntimamente relacionadas entre sí a escala molecular (Estella, 2007; Musgo, 2009; Ríos, 2011, 2013). Esta versatilidad, junto con el avance de la química organometálica y polimérica, permiten un alto grado de control sobre la composición y la estructura (nanoestructura) de estos materiales, lo que conlleva el control de las propiedades (mecánicas, ópticas, electrónicas, térmicas, químicas...) y el diseño de sistemas específicos para aplicaciones concretas. Los materiales híbridos se pueden procesar como monolitos, películas delgadas, fibras, partículas o polvos (Brinker, 1990).

Por otra parte, los xerogeles silíceos, preparados por el proceso sol-gel (Loy, 2007), presentan una serie de propiedades que los hace muy adecuados para preparar

elementos sensores de FO: (a) facilidad de adhesión; (b) índice de refracción, similar al de la fibra óptica; (c) versatilidad en su textura porosa (rápida adsorción/desorción del analito); (d) variabilidad en su química superficial (selectividad); y, (e) capacidad para soportar otros compuestos que permitan una mayor selectividad.

Los sensores de fibra óptica (SFO) han focalizado en los últimos años una considerable atención (Elosúa, 2006; McDonagh, 2008; Orellana, 2008; Wang, 2013). El pequeño tamaño de los SFO y su flexibilidad los hace herramientas ideales para análisis *in situ* e *in vivo*, siendo ampliamente utilizados en la monitorización de productos en procesos industriales, análisis químicos, médicos y mediambientales, o en ambientes laborales tóxicos, hostiles o inaccesibles. Las fibras ópticas son relativamente insensibles a campos eléctricos, de ahí que las señales adquiridas con ellas sean poco afectadas por interferencias ambientales siendo canales por los que puede circular información variada (longitud de onda, polarización, fase, etc.)

Un sensor es un dispositivo que detecta o mide un cambio en un estímulo físico y lo convierte en una señal que puede ser medida y/o registrada (McDonagh, 2008). En la Figura 1 se representan los componentes básicos de un sensor: (a) el elemento sensor, zona química o de reconocimiento, capaz de interactuar con el analito y generar un cambio en alguna propiedad física del sistema; (b) el transductor, que transforma el cambio producido en el sistema por la interacción con el analito en una señal analítica medible; y, (c) la unidad electrónica de procesamiento y medida de dichas señales. La zona química de un SFO suele ser una película sensible al analito, capaz de cambiar sus propiedades ópticas en su interacción con él provocando un cambio en la luz reflejada, en el caso de los sensores de fibra óptica de reflectancia (SFOR) (McDonagh, 2008).

El mecanismo de respuesta de un sensor de fibra óptica se basa en la Ley de Snell, que explica el paso de un haz de luz a través de dos medios de diferente índice de refracción, y en la ley de Fresnel que explica el proceso que tiene

lugar cuando un rayo incide en un medio de diferente índice de refracción y una parte se refleja y otra se refracta (también podría haber una parte absorbida por el medio). Ambas sustentan el mecanismo que tiene lugar cuando el elemento sensor interacciona con el analito y éste se adsorbe —o desorbe— provocando una variación en la señal reflejada (Echeverría, 2012; Echeverría, 2015). Variación que se debe a: (a) cambios en el índice de refracción; (b) variaciones en la absorción de la radiación por la membrana; y/o, (c) cambios dimensionales de la película fina del xerogel. La influencia de uno, o varios de estos efectos, dependerá del sistema estudiado y la suma de todos dará lugar a la respuesta final del sensor.

El objetivo de esta comunicación es presentar los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en la preparación de SFOR de vapores de compuestos orgánicos volátiles (COVs), empleando películas finas obtenidas con xerogeles silíceos híbridos, de textura y química superficial controladas. En concreto se contempla: (a) la síntesis y caracterización de dos series de xerogeles silíceos híbridos, preparados empleando simultáneamente dos precursores tetraetoxisilano (TEOS) y alquil trietoxisilano (RTEOS; R =

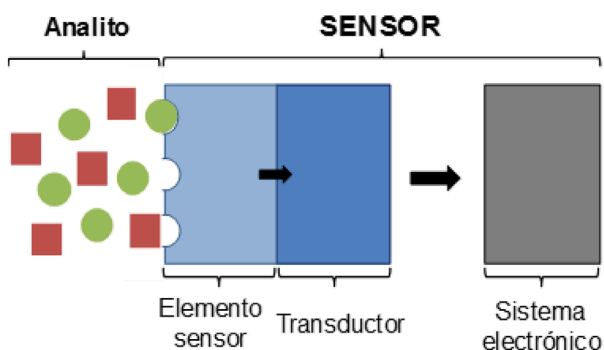


Figura 1. Componentes básicos de un sensor.

metilo (M), etilo (E)); y, (b) la preparación de SFOR para la detección de COVs con películas finas de algunos de los xerogeles.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación y caracterización de xerogeles silíceos híbridos

Se han preparado dos series de xerogeles híbridos empleando simultáneamente dos precursores: tetraetoxisilano (TEOS) y un derivado alquil trietoxisilano (RTEOS). En la primera de ellas se utilizó metiltrietoxisilano (MTEOS) y en la segunda etiltrietoxisilano (ETEOS). Se tomó como referencia un xerogel sintetizado con TEOS a pH 4,5; con una relación molar etanol:precursor de 4,75 y una relación molar agua:precursor de 5,5. En estas condiciones se aumentó progresivamente el porcentaje de RTEOS respecto del TEOS, manteniendo constantes las relaciones molares etanol:precursor y agua:precursor.

La reacción, que se realizó en un recipiente de cristal, consistió en utilizar etanol como disolvente, al que se añadió la proporción adecuada de los precursores. A continuación se adicionó agua gota a gota, con agitación magnética para facilitar la homogeneización de la mezcla. Finalmente, se ajustó el pH a 4,5 utilizando HCl. Una vez ajustado el pH se cerró el frasco y se introdujo en una estufa a 60 °C con agitación de vaivén, hasta obtener el alcogel. Tras la gelificación se añadieron 5 mL de etanol como medio de curado y se mantuvo cerrado el recipiente, a temperatura ambiente, durante una semana. Después el recipiente se destapó y se cubrió con parafilm con unos pequeños orificios, para el secado en condiciones atmosféricas, y la obtención del xerogel.

Las técnicas empleadas para la caracterización estructural, morfológica y textural de los materiales obtenidos fueron: espectroscopía infrarroja; resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , ^{13}C y ^1H ; difracción de rayos X; análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneos; picnometría de helio; microscopía electrónica de barrido, y de transmisión de alta resolución; adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y espectrometría de masas.

2.2. Preparación de los sensores de fibra óptica

En este trabajo se presentan datos de 4 elementos sensores, tres de ellos son xerogeles y el cuarto es un xerogel dopado con un compuesto vapocrómico: (a) XG00: sintetizado exclusivamente con TEOS (pH 4,5) material amorfo, hidrófilo, con grupos silanol y textura micro y mesoporosa; (b) M45-30: xerogel híbrido sintetizado con MTEOS/TEOS (30% MTEOS; pH 4,5), material microporoso amorfo, menos hidrófilo que XG00; (c) E45-30: xerogel híbrido sintetizado con ETEOS/TEOS (30% ETEOS; pH 4,5), material microporoso amorfo con estructuras ordenadas, menos hidrófilo que M45-30; y, (d) XG00+OM: xerogel sintetizado con XG00 que en el punto de gel se adicionó un compuesto organometálico vapocrómico ($[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{bipy})_2]_n$) (Casado-Terrones, 2006).

Para estudiar la respuesta de los elementos sensores se empleó un sistema (Figura 2) que permite medir en vacío estático y dosificar una concentración determinada de vapor en condiciones de presión y temperatura controladas. El sistema corresponde a un diseño propio y consta de un sistema de vacío y dosificación, una celda de medida termostatazada, un sistema óptico, dos espectrofotómetros de fibra óptica, autómatas y un ordenador para controlar la presión y la temperatura.

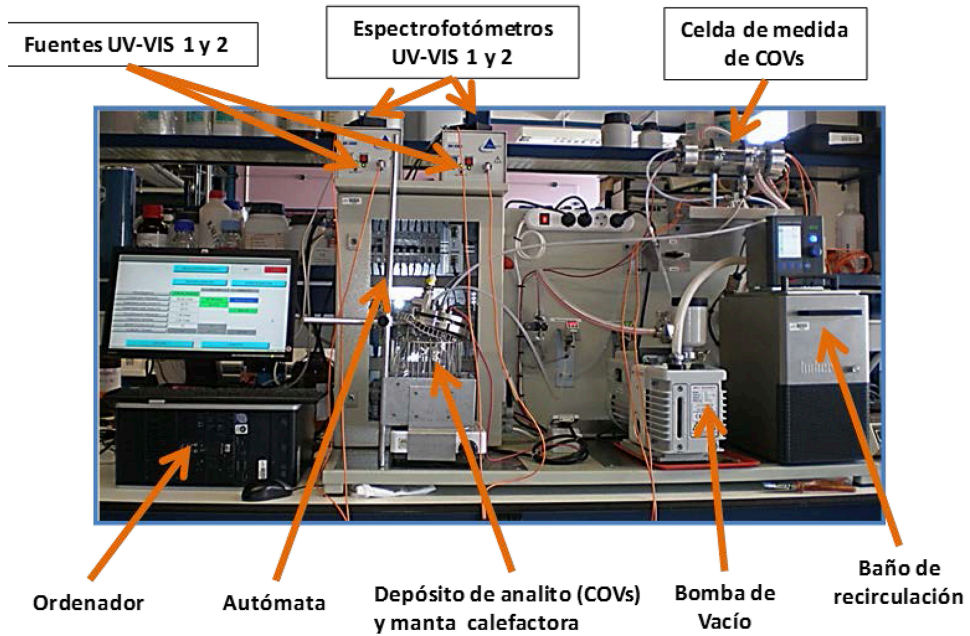


Figura 2. Equipo empleado para estudiar la respuesta de los elementos sensores frente a vapores de COVs.

Los elementos sensores se fijaron al extremo de la fibra óptica utilizando la técnica de inmersión (Figura 3), por tanto se trata de sensores con la geometría de reflexión (Figura 4).



Figura 3. Robot de inmersión empleado en la preparación de elementos SFOR.

Los vapores de compuestos orgánicos volátiles (COVs) utilizados en los experimentos (Tabla 1) fueron compuestos con diferentes propiedades fisicoquímicas, tamaño, forma molecular, polaridad y representativos de moléculas de amplio uso industrial que son potenciales contaminantes: alcoholes (empleados en la industria agroalimentaria, como disolventes, en limpieza y desinfección, en sanidad e higiene e incluso en la industria energética), moléculas orgánicas como aminas, cetonas e hidrocarburos cíclicos y aromáticos (utilizados en la industria química y farmacéutica, en pinturas, barnices, disolventes y en I+D+i), especies halogenadas (utilizadas como gases refrigerantes y aerosoles, en la industria química y en I+D+i). De todos los COVs de la Tabla 1, sólo tres de ellos presentaron una respuesta medible con los elementos sensores preparados: butilamina, acetona y diclorometano.

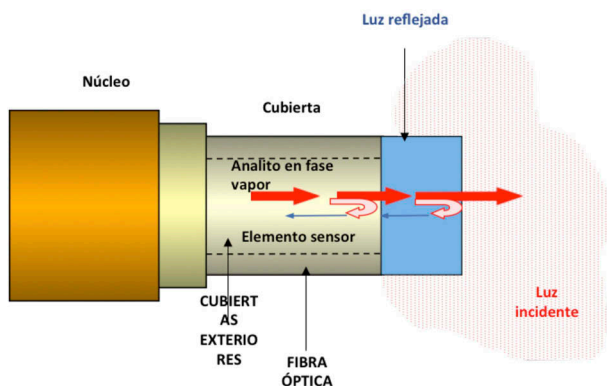


Figura 4. Geometría de un elemento sensor en reflexión.

De todos los COVs de la Tabla 1, sólo tres de ellos presentaron una respuesta medible con los elementos sensores preparados: butilamina, acetona y diclorometano.

Analito	Fórmula	n (-)	ρ / g ml ⁻¹	M/ g mol ⁻¹	P _{vapor} / mbar	ϵ (-)	μ / Debye
Metanol	CH ₃ OH	1,329	0,791	32,04	128	32,63	1,70
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	1,361	0,790	46,07	59	24,30	1,69
Isopropanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	1,377	0,785	60,10	43	18,30	1,58
Butilamina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	1,401	0,740	73,14	93	4,62	1,00
Acetona	CH ₃ COCH ₃	1,359	0,791	58,08	233	20,70	2,88
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	1,424	1,326	84,90	475	9,08	1,60
Cloroformo	CHCl ₃	1,446	1,478	119,39	211	4,81	1,04

Analito	Fórmula	n (-)	ρ / g ml ⁻¹	M/ g mol ⁻¹	P _{vapor} / mbar	ϵ (-)	μ / Debye
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	1,460	1,594	153,80	120	2,24	0,00
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	1,496	0,866	92,13	29	2,38	0,38
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1,427	0,778	84,16	103	2,02	0,00

Tabla 1. Propiedades físico químicas de los COVs empleados como analitos.

Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos con cada uno de los elementos sensores: (a) ensayos escalonados en los cuales se aumenta la presión del vapor en escalones discretos hasta alcanzar la presión de vapor del COV; después se reduce la presión –también de forma escalonada- hasta vacío de bomba; el ciclo se repitió tres veces. Este experimento permite observar si la adsorción va desfasada respecto de la desorción y comprobar la reversibilidad del experimento. (b) Ensayos de reproducibilidad, se hacen grupos de 3 medidas idénticas, subiendo progresivamente la presión hasta llegar a la presión de vapor del vapor del COVs.

3. Resultados y discusión

3.1. Xerogeles silíceos híbridos

3.1.1. Tiempos de gelificación

Los tiempos de gelificación (t_g) constituyen la primera observación que puede dar idea del proceso de formación de los geles. En la Figura 5 se representa la variación de los tiempos de gelificación con el porcentaje molar de RTEOS para las dos series. En la figura se aprecia que los t_g aumentaron con el porcentaje molar y con el tamaño del

grupo alquilo del precursor. En las dos series los tiempos de gelificación ajustan curvas exponenciales ($R^2 > 0,978$), de forma que los t_g aumentan con el porcentaje molar de RTEOS, siendo más marcado el efecto cuanto mayor es el tamaño del sustituyente alquílico, es decir, para el mismo porcentaje de RTEOS, el tiempo de gelificación es mayor para el material sintetizado con mezclas ETEOS/TEOS. Este comportamiento se atribuye a la reducción de los entrecruzamientos entre cadenas (los precursores RTEOS presentan sólo 3 tres grupos etóxido hidrolizables frente a los cuatro del TEOS que después condensan con otros para formar cadenas siloxánicas. Además, las cinéticas son tanto más lentas cuanto mayor es el efecto estérico del sustituyente alquílico. En medio ácido, la primera hidrólisis es la más rápida y el producto hidrolizado sufre la condensación más rápida. La secuencia de condensación sería la siguiente: $(RO)_3SiOH > (RO)_2Si(OH)_2 > (RO)Si(OH)_3$. El resultado es un material con una red abierta, poco ramificada y de poros pequeños. El material sintetizado con mezclas ETEOS/TEOS no forma xerogeles para porcentajes molares de ETEOS mayores del 80%.

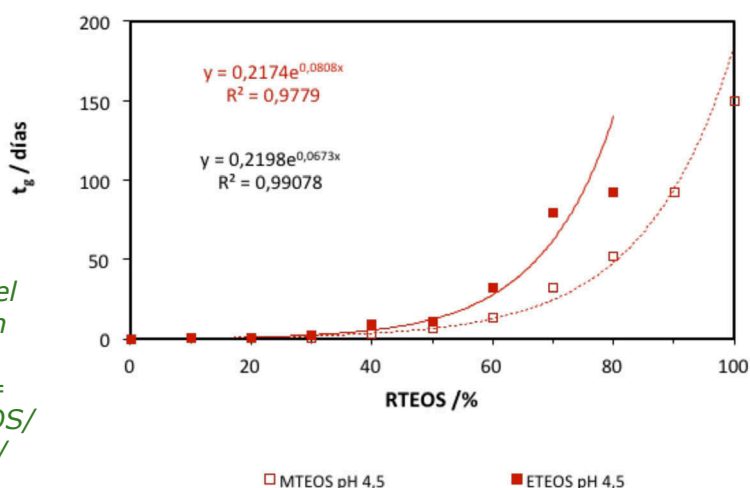


Figura 5. Variación del tiempo de gelificación (t_g) con el porcentaje molar de RTEOS ($R = Me, Et$), □ Serie MTEOS/TEOS; ■ Serie ETEOS/TEOS.

3.1.2. Caracterización de los xerogeles

La espectroscopía infrarroja (Figura 6) pone de manifiesto la presencia de silanoles, grupos OH aislados, enlaces C-Si y el esqueleto siloxánico. En el intervalo de 2750 a 4000 cm^{-1} se encuentran las señales de tensión de estiramiento de los enlaces C-H (entre 2900 y 3000 cm^{-1}), las señales de los grupos silanol a 3100 y 3600 cm^{-1} cuya intensidad relativa disminuye al aumentar la cantidad de RTEOS, y las bandas de los grupos silanoles aislados en 3670 cm^{-1} . El aumento de los enlaces C-H y el descenso de los silanoles indica un incremento del carácter hidrófobo al aumentar la relación molar de RTEOS.

En el intervalo de 400 a 1600 cm^{-1} se encuentran las señales del esqueleto siloxánico, 459, 800 y, sobre todo 1092 cm^{-1} y las señales de los enlaces Si-C (unión de los R con el silicio) con bandas en torno a 570, 696, 972, 1385 y 1431 cm^{-1} .

Las dos series (Figura 6) muestran espectros similares, con las diferencias lógicas consecuencia del radical alquilo presente en cada serie, así, por ejemplo, el número de bandas asociadas a los enlaces C-H aumenta de la serie MTEOS a la ETEOS. También se produce un incremento de la intensidad relativa de la banda a 1000 y 1200 cm^{-1} al aumentar el contenido en grupos alquilo. Quizás esta banda es la más relevante ya que se relaciona con la tensión de estiramiento de los enlaces Si-O-Si y con la aparición de los anillos siloxánicos de 4 átomos de Si.

El pico ancho observado entre 1000 y 1200 cm^{-1} está originado por la vibración de stretching del enlace siloxano en la dirección vertical (-Si-O-Si-R) y horizontal (-Si-O-Si-) del polisilsesquioxano. La evolución de la banda de 1092 hacia 1128 cm^{-1} (Park, 2008) está relacionada con la vibración asimétrica del anillo, con la aparición de anillos siloxánicos

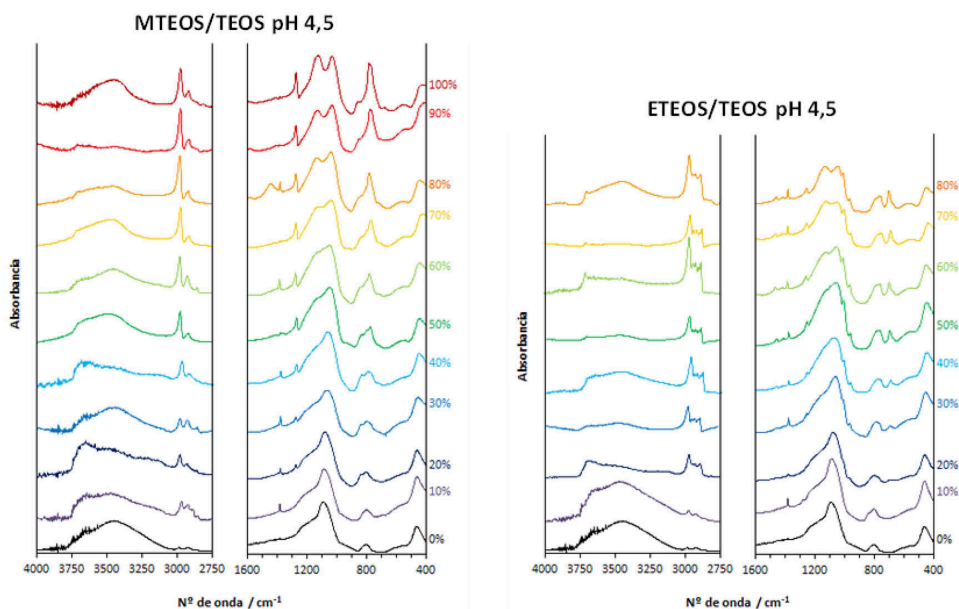


Figura 6. Espectros FTIR de las series RTEOS/TEOS. Intervalos 2750-4000 y 400-1600 cm^{-1} .

de 4 miembros y con la formación de estructuras de alta simetría cúbica octamérica en forma de caja o escalera. El desplazamiento de la banda de 1090 cm^{-1} a menores números de onda (1030 cm^{-1}) se relaciona con la vibración simétrica. En la Figura 6 puede observarse el desplazamiento paulatino de esta señal al aumentar el porcentaje de RTEOS, debido a la elongación de los enlaces Si-O-Si por el efecto inductivo de los grupos alquilo, consecuencia de que las reacciones de hidrólisis y condensación en medio ácido, entre diferentes precursores, ocurren a velocidades similares y se da una buena co-condensación.

Los espectros de FTIR corroboran la incorporación de los grupos alquilo a la matriz del xerogel y soportan que la introducción de grupos alquilo origine estructuras ordenadas formadas a partir de anillos siloxánicos de 4 miembros.

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si aporta información sobre la coordinación de las especies silíceas. En la Figura 7 se recogen los espectros de ^{29}Si RMN de las dos series. En ella se aprecian las especies silíceas cuaternarias, es decir, unidas a cuatro átomos de oxígeno y que, por tanto, proceden del precursor inorgánico TEOS (marcadas en la figura con la letra Q) y las especies silíceas ternarias, unidas a tres átomos de oxígeno y a un radical R y que proceden de los precursores híbridos RTEOS (designadas con la letra T). Las letras Q y T van acompañadas de un superíndice que indica el número de puentes siloxánicos en los que participa (a mayor superíndice, mayor grado de condensación).

Al aumentar el porcentaje molar de RTEOS (Figura 7), la intensidad relativa de las bandas T aumenta respecto a las Q, es decir, aumentan las señales vinculadas a los átomos de silicio del precursor RTEOS respecto a las señales debidas a los átomos de silicio del precursor TEOS. También se observa que aumentan, en proporción, las especies más condensadas de cada tipo, es decir, las intensidades relativas de T^3 y Q^4 respecto a las T^2 , T^1 , Q^3 , Q^2 y Q^1 , menos condensadas.

La aparición de las señales a -56 y -65 ppm respectivamente al ir aumentando la proporción de RTEOS indica que la estructura T^2 [$\text{R-Si}(\text{OSi-})_2(\text{OR})$] y, sobre todo la T^3 [$\text{R-Si}(\text{OSi-})_3$] constituyen la columna vertebral de la estructura siloxánica. En ninguno de los espectros de los xerogeles obtenidos aparecen señales atribuibles a las T^1 y Q^1 lo que significa que los primeros pasos de la condensación no están presentes en los xerogeles finales. Cuando disminuye la proporción de TEOS, las señales de T se desplazan a alto campo (Ríos, 2011; Ríos 2013; Orel, 2005) mientras que las Q no tienen un comportamiento uniforme ya que mientras Q^2 y Q^3 se desplazan a alto campo, las Q^4 se desplazan a bajo campo en la mayor parte de las series.

Xerogeles síliceos híbridos

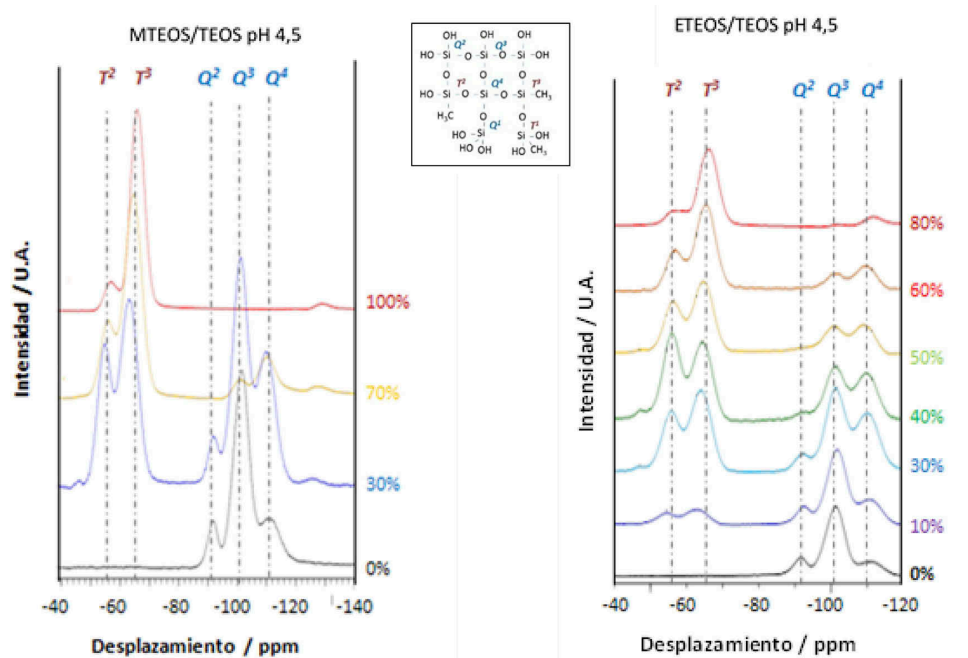


Figura 7. Espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles.

Los difractogramas de rayos X de los xerogeles sintetizados (Figura 8) muestran, en todos los casos, una banda ancha centrada en $\sim 22^\circ$, característica de la sílice amorfa y que corresponde con el espaciado entre silicios separados por puentes siloxánicos. Se observa que al ir aumentando el porcentaje de RTEOS aparece, y aumenta en intensidad relativa, una banda alrededor de 8° , que está relacionada, según Choi (2011), con la distancia entre los radicales alquilo y con la presencia de anillos siloxánicos de 4 miembros que pueden formar estructuras tipo caja o escalera.

A partir de los ángulos obtenidos por difracción de rayos X se calcularon las distancias entre las cadenas alquílicas y entre los puentes siloxano, observándose que para un mismo porcentaje molar de RTEOS, las distancias entre las cadenas alquílicas (Figura 9) de la serie del etilo ($d_1 = 1,3-$

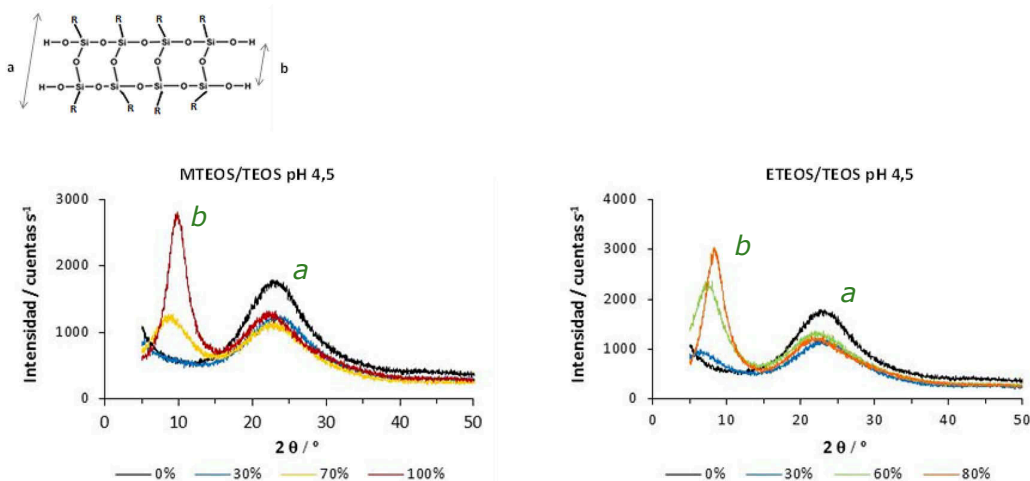


Figura 8. Difractogramas de rayos X.

1,1 nm) son mayores que las de la serie del metilo ($d_1 = 1,11-0,9$). Se constata también que la distancia entre grupos alquilo disminuye con la proporción de RTEOS debido a la mayor proporción de anillos siloxánicos de 4 miembros y de estructuras ordenadas, lo que se resume en una compactación.

Se observa también (Figuras 8 y 9) que la distancia asociada a la separación entre los silicios aumenta ligeramente ($\theta \approx 8^\circ$), debido a que está asociada a los puentes entre las estructuras ordenadas que, independientemente del radical, se ajustan a una recta de pendiente positiva ($d_2 \approx 0,39$ nm).

Por tanto los datos de difracción de rayos X completan y confirman los resultados obtenidos por FTIR y RMN, la introducción de radicales orgánicos en los xerogeles induce la aparición de dominios ordenados en forma de anillos que contienen 4 átomos de silicio, escaleras y jaulas, y que el etilo induce su aparición a porcentajes menores que el metilo, debido a su mayor tamaño y a su efecto inductivo.

Los análisis térmicos (TGA-DSC) muestran un comportamiento similar en las dos series (Figura 10): (a) todos los ma-

teriales son estables, como mínimo, hasta los 300 °C, incluso sometidos a calentamiento durante prolongados periodos de tiempo; (b) una pérdida de masa hasta los 200 °C, ocasionada por la pérdida de agua fisorbida (flujo de calor endotérmico) por aumento de la hidrofobicidad; y, (c) otra pérdida de masa entre los 400 y los 800 °C, debida a la pérdida de materia orgánica (flujo de calor exotérmico asociado al proceso de oxidación de los grupos alquilo). Al aumentar el porcentaje molar de MTEOS (o de ETEOS), la pérdida de agua disminuye dado que la hidrofobicidad del material aumenta; mientras que la pérdida de materia orgánica aumenta, porque hay mayor proporción de materia orgánica (radicales alquílicos) formando parte del xerogel.

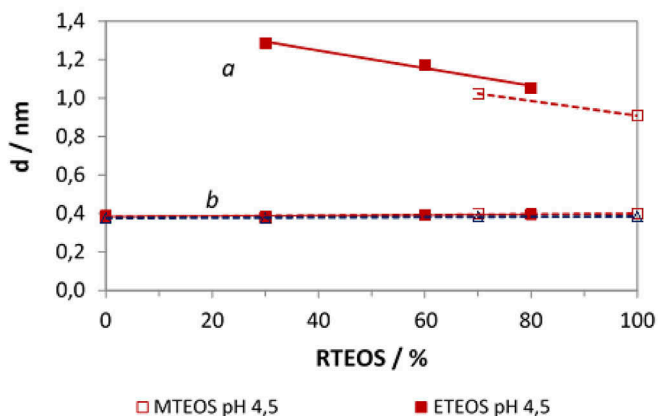


Figura 9. Distancias calculadas a partir de los ángulos obtenidos por DRX para los picos a $2\theta < 10^\circ$ (a) y a $2\theta \approx 22^\circ$ (b).

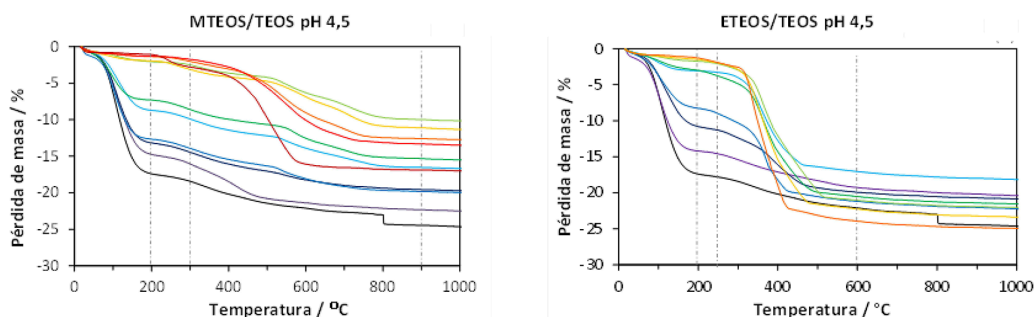


Figura 10. Curvas TGA (izda) y DSC (dcha), de los xerogeles sintetizados con mezclas de TEOS: MTEOS a pH 4,5.

Los estudios de microscopía TEM muestran que los xerogeles sintetizados con TEOS presentan aglomerados primarios poco definidos (Figura 11). A medida que aumenta el porcentaje de MTEOS, estos aglomerados pierden definición apareciendo superficies más continuas y estructuras laminares. Para el xerogel 100% MTEOS, las estructuras laminares son perfectamente visibles. Ocurre lo mismo con los xerogeles sintetizados con ETEOS, pero a porcentajes menores. Las estructuras laminares están relacionadas con los cambios estructurales observados también mediante las otras técnicas (FTIR, RMN y DRX)

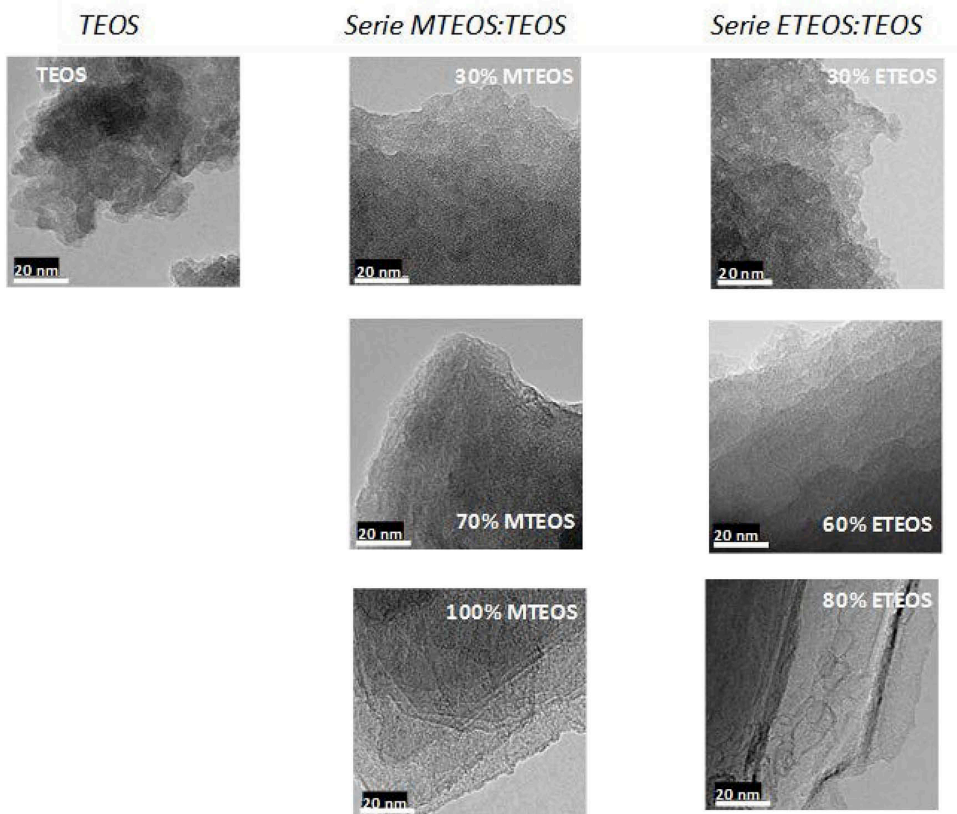


Figura 11. Micrografías TEM de algunos de los xerogeles sintetizados.

Para caracterizar la textura porosa de los xerogeles se realizaron las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 12 muestra la representación de la cantidad de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ adsorbida, frente a la presión relativa. El xerogel sintetizado con TEOS a pH 4,5 (Tipo I, ciclo histéresis H-4), muestra la mayor parte de la adsorción a presiones relativas por debajo de 0,1, típico de muestras microporosas, aunque la adsorción no se estabiliza hasta presiones relativas de 0,7, y presenta un ciclo de histéresis, característico de condensación capilar en mesoporos. Por lo tanto se trata de un xerogel con textura micro, mesoporosa entre micro y mesoporosidad estrecha. A medida que aumenta el porcentaje molar de MTEOS, disminuye la cantidad de N_2 adsorbida, se cierra el codo y presentan una meseta a partir de 0,1 de presión relativa. Ello indica un cierre de la porosidad. Serían por tanto xerogeles microporosos. Los xerogeles con cantidades iguales o superiores a 40% de MTEOS presentan histéresis a baja presión, lo que está relacionado con el secuestro de parte del N_2 en las cajas que se forman al aumentar el porcentaje molar de MTEOS. A partir del 60% de MTEOS, no se adsorbe

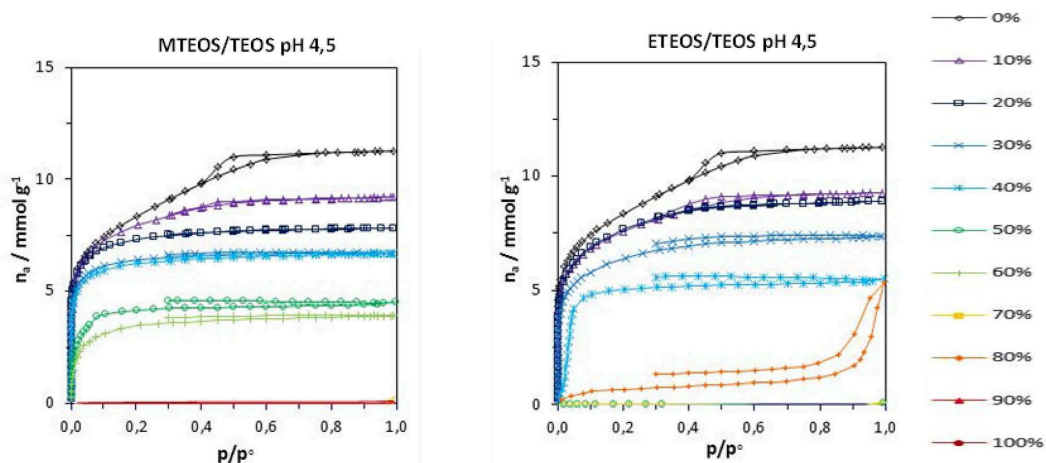


Figura 12. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

N₂. El comportamiento de los xerogeles sintetizados con ETEOS es similar, con un cierre de la porosidad, histéresis a baja presión y no adsorción a partir del 40% de ETEOS. La muestra sintetizada con 80% de ETEOS muestra una textura diferente, probablemente por separación de fases durante la síntesis.

La histéresis a baja presión podría deberse a una mala praxis experimental, la isoterma no ha alcanzado el equilibrio. Para descartarla las isotermas se repitieron con tiempos de equilibrio más largos, observándose que los ciclos seguían sin cerrar. Tras desgasificar, se repetía la isoterma y aparecía de nuevo una rama de adsorción prácticamente idéntica y una desorción que tampoco cerraba.

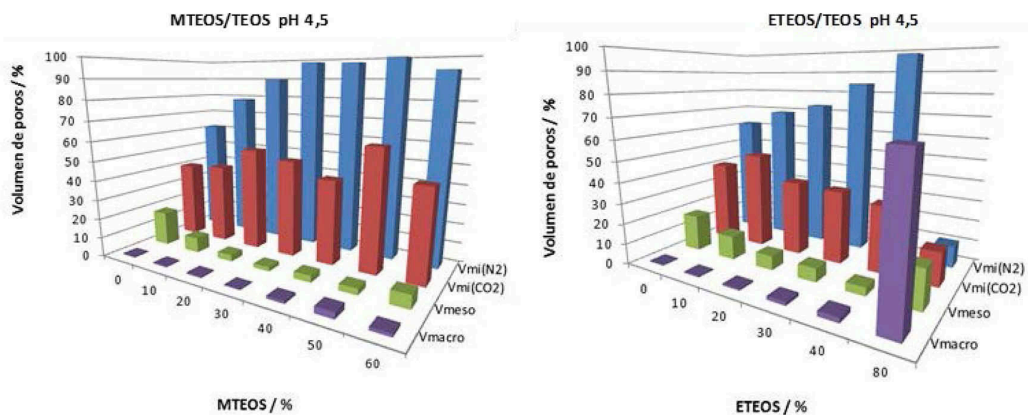


Figura 13. Histogramas que muestran el porcentaje de volumen de poros, referido al volumen total adsorbido en las isotermas de nitrógeno (-196 °C).

En la Figura 13 se recoge el porcentaje de volumen de poros referido al volumen total adsorbido en las isotermas de nitrógeno. En azul claro se muestra el porcentaje de volumen de microporos, en rojo el de microporos calculado a partir de la isoterma de CO₂, el verde el de mesoporos y en púrpura el

de macroporos. Las series TEOS:MTEOS y TEOS:ETEOS son predominantemente microporosas.

Resumiendo podemos concluir que (a) los t_g aumentan exponencialmente con el porcentaje molar de RTEOS; (b) al aumentar la cantidad de grupos alquilo en el xerogel, la coordinación de las especies silíceas disminuye de 4 a 3 y aumenta el grado de condensación; (c) la hidrofobicidad de los xerogeles, aumenta con el porcentaje de RTEOS (ETEOS>MTEOS); (d) los grupos alquilos se mantienen en los xerogeles finales e inducen la formación de dominios ordenado que conducen a una morfología continua, lisa y laminar; (e) los materiales son predominantemente microporosos. La introducción de los grupos alquilo provoca un cierre de la porosidad.

3.2. Elementos sensores de fibra óptica de vapores de COVs

Al exponer el elemento sensor al vapor se inicia la interacción vapor-film, las moléculas de vapor se adsorben (igual en un sensor electrónico o fotónico). La cinética del proceso de adsorción gobierna el tiempo de respuesta/recuperación del sensor. Las moléculas del vapor son atrapadas en la superficie de la película de xerogel, acumulándose en la interfase xerogel-medio.

Durante la adsorción, el elemento sensor sufre cambios que modifican la señal óptica. Es complejo determinar cuál es su contribución individual a la respuesta del sensor a la variación del índice de refracción, a la estructura química, y a las alteraciones en el color o en el espesor del film. A veces, el parámetro dominante se identifica con facilidad, aunque no es lo usual. Considerando la morfología del film, la naturaleza del material sensible y el camino de la reacción con el VOC, alguno de esos efectos puede asumirse que predomina más

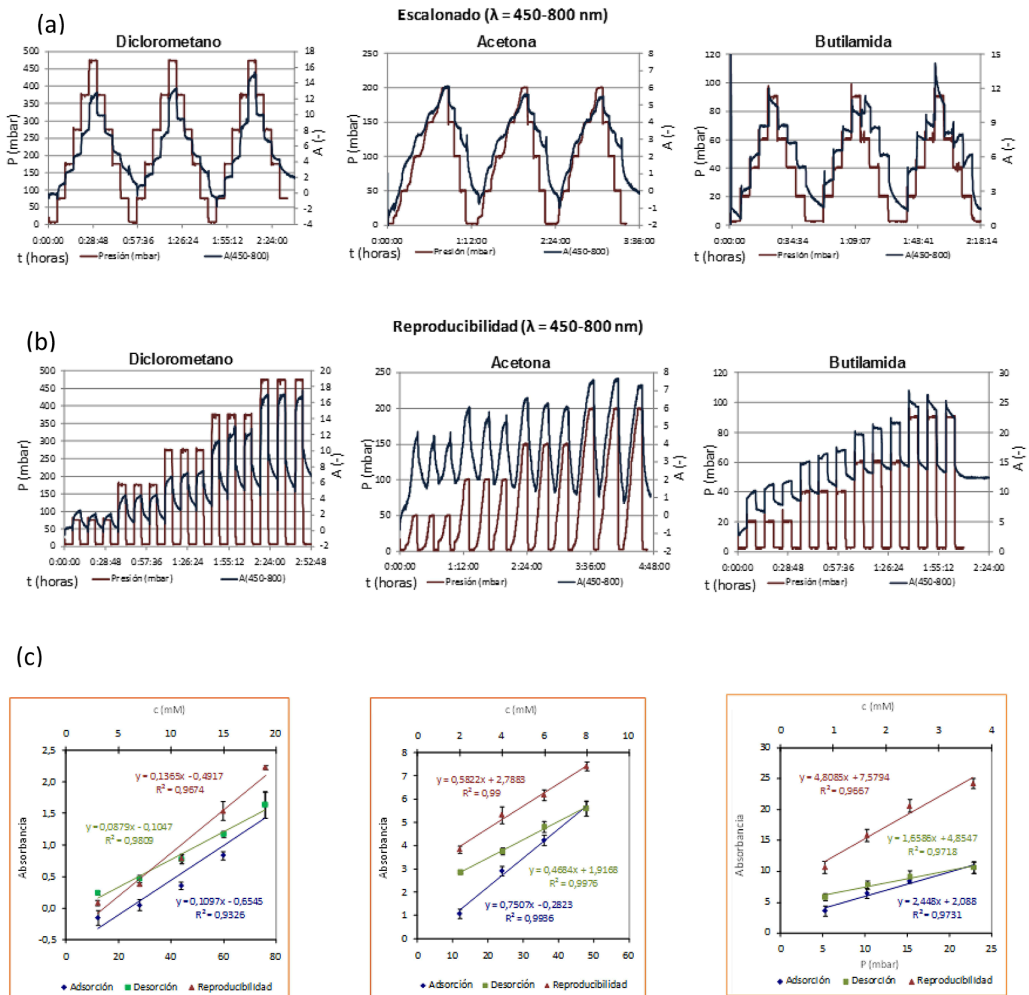


Figura 14. Xerogel E45-30 como elemento sensor y vapores de diclorometano, acetona y butanoamina o butanamina (a) Ensayos escalonados; (b) reproducibilidad; y (c) rectas de calibrado.

que otros. La variación de la intensidad de luz reflejada suele ser reversible, al disminuir la concentración del vapor, tiene lugar un proceso de desorción que determina el tiempo de recuperación del sensor y la recuperación de la línea base. En otros casos, el nivel de referencia es la deriva ocasionada

por un cambio irreversible en el material sensible, esa deriva puede estudiarse matemáticamente.

A partir de los ensayos escalonados y secuenciales, se obtuvieron las rectas de calibrado y a partir de ellas la sensibilidad y el límite de detección. Las pendientes de las rectas indican la sensibilidad del sensor, y son éstas las que se han representado para los distintos analitos (Figura 14). En el caso en que se utilizaron vapores de diclorometano como analito, el elemento sensor más

sensible fue el preparado con XG00 y el menos sensible el que tenía el derivado organometálico. Cuando los vapores a detectar fueron de acetona, el elemento sensor más sensible, sin embargo, fue el preparado con el xerogel que contenía el derivado organometálico, al igual que en el caso de utilizar como analito la butanoamina (Figura 15).

Podemos concluir que los xerogeles híbridos son materiales aptos para la preparación de elementos sensores de fibra óptica. La adsorción del analito en el xerogel (interfase 1) debe ser específica y reversible, con una cinética de adsorción y desorción rápida (baja energía de adsorción). Se produce una rápida difusión a través del xerogel hasta la interfase 2. El equilibrio termodinámico rápido (concentración de analito en la película de xerogel constante). La modificación del índice de refracción de la película de xerogel supone un cambio de la intensidad de luz reflejada. Con todo lo que se ha explicado

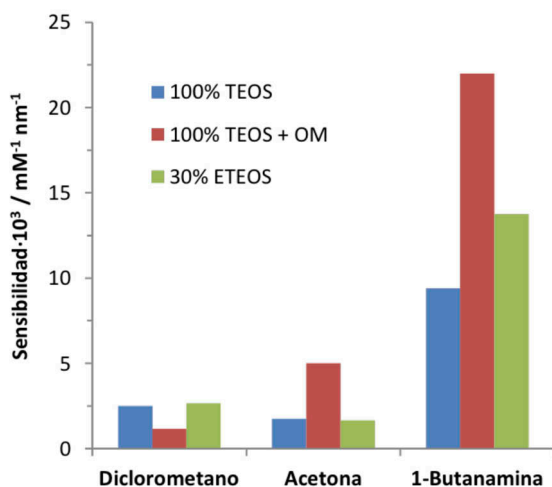


Figura 15. Respuesta de tres de los elementos sensores frente a 3 analitos: diclorometano, acetona y butanoamina.

se puede concluir que es posible preparar elementos sensores más específicos y selectivos, controlando su textural y su química superficial.

4. Bibliografía

- Brinker, C. J., Scherer, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, New York, 1990.
- Casado-Terrones, S., Elosua, C., Bariain, C., Segura-Carretero, A., Matias, I. R., Fernández-Gutierrez, A., Luquin, A., Garrido, J. J., Laguna, M. (2006). Volatile-organic-compound optic fiber sensor using a gold-silver vapo-chromic complex. *Optical Engineering* 45, 0444011-0444017.
- Choi, S. S., Lee, A., Lee, H., Baek, K-Y., Choi, D., Hwang, S. (2011). Synthesis and Characterization of Ladder-like Structured Polysilsesquioxane with Carbazole Group. *Macromolecular Research*, 19, 261-265
- Echeverria, J. C., de Vicente, P., Estella, J., Garrido, J. J. (2012). A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film. *Talanta* 99, 433-440J., Garrido, J. J.)
- Echeverria, J. C., Faustini, M., Garrido, J. J. (2015). Effects of the porous texture and surface chemistry of silica xerogels on the sensitivity of fiber-optic sensors toward VOCs. *Sensor and actuators B*. In press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.010>
- Elosua, C., Matias, I. R., Bariain, C., Arregui, F. J. (2006). Volatile organic compound optical fiber sensors: A review. *Sensors*, 6, 1440-1465.
- Estella, J., Echeverria, J. C., Laguna, M., Garrido, J. J. (2007). Effects of aging and drying conditions on the structural

- and textural properties of silica gels. *Micropor. Mesopor. Mater.* **102**, 274-282.
- Kickelbick, G. (2007). Introduction to Hybrid Materials, in: G. Kickelbick (Ed.) Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Loy, D. A. Sol-Gel processing of hybrid organic-inorganic materials based on polysilsesquioxanes, in: G. Kickelbick (Ed.) Hybrid Materials, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- McDonagh, C., Burke, C. S., MacCraith, B. D. (2008). Optical Chemical Sensors. *Chem. Rev.*, **108**, 400-422.
- Musgo, J., Echeverría, J. C., Estella, J., Laguna, M., Garrido J. J. (2009). Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 280-287.
- Orel, B., Jese, R., Vilcnik, A., Stangar, U.L. (2005). Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **34**, 251-265.
- Orellana, G., Haigh, D. (2008). New Trends in Fiber-Optic Chemical and Biological Sensors. *Curr. Anal. Chem.*, **4**, 273-295.
- Park, E. S., Ro, H. W., Nguyen, C. V., Jaffe, R. L., Yoon, D. Y. (2008). Infrared Spectroscopy Study of Microstructures of Poly(silsesquioxane)s. *Chem. Mater.*, **20**, 1548-1554.
- Rios, X., Moriones, P., Echeverría, J.C., Luquin, A., Laguna, M., Garrido, J. J. (2011). Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Adsorption* **17**, 583-593.
- Rios, X., Moriones, P., Echeverría, J.C., Luquin, A., Laguna, M., Garrido, J. J. (2013). Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised

in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 141, 166-174.

Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., Nicole, L. (2010) "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C. R. Chimie*, 13, 3-39.

Wang, X-D., Wolfbeis, O. S. (2013). Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2008-2012). *Anal. Chem.*, 85, 487-508.