

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR



SÍNTESIS Y APLICACIONES DE MATERIALES QUIRALES MESOPOROSOS

PROYECTO FIN DE CARRERA - INGENIERÍA QUÍMICA

Especialidad en Ingeniería de Procesos

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

Autora: Míriam Yus Montanel

**Director: Dr. Santiago Uriel Rubio
Co-director: Dr. Joaquín Coronas Ceresuela**

Noviembre 2010

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dedicar unas líneas, para expresar mi gratitud, a todas las personas que han hecho posible este proyecto.

En primer lugar, a mis padres. En especial, a mi padre, por hacer realidad todos mis sueños, incluido éste; por su cariño, apoyo, comprensión y complicidad.

En segundo lugar, a mi marido. Por ser cómo es; pero, sobre todo, por su extraordinaria paciencia.

A todos ellos, porque nunca han dudado de mí.

A mi director de proyecto, el Dr. Santiago Uriel, no sólo por los conocimientos aprendidos, también por su dedicación y calidad humana.

A mi co-director, el Dr. Joaquín Coronas, por sus explicaciones, su tiempo e interés.

A la Dra. Clara Casado, por su tiempo, consejos, explicaciones y amistad.

A mis compañeros de laboratorio y despacho, por todos los momentos compartidos.

A todos ellos, porque me han hecho disfrutar intensamente esta oportunidad.

A todos, MUCHAS GRACIAS.

SÍNTESIS Y APLICACIONES DE MATERIALES **QUIRALES MESOPOROSOS**

RESUMEN

El presente proyecto fin de carrera nace de la colaboración entre los departamentos de Química Orgánica y de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza. Tiene como objetivo la obtención y aplicación de materiales mesoporosos quirales mediante el estudio de la influencia de compuestos orgánicos en su síntesis.

Los experimentos llevados a cabo se pueden diferenciar en dos grandes grupos:

- síntesis de materiales quirales mesoporosos, y
- adsorción diferencial de enantiómeros de un mismo aminoácido: prolina.

Respecto a la síntesis, se han llevado a cabo cinco tipos distintos: siendo cuatro de ellas objeto del trabajo aquí expuesto; mientras que la última de ellas compone una herramienta necesaria para la siguiente parte: adsorción de aminoácidos.

Primero, se ha llevado a cabo las síntesis de materiales mesoporosos con ácidos grasos, del láurico al esteárico, como surfactantes aniónicos aquirales. Seguidamente, se ha establecido un estudio, basado en el ácido palmítico, sobre las condiciones de reacción más favorables: temperatura y tiempo de reacción. A continuación, se ha introducido un surfactante aniónico quiral, la L-prolina, para sintetizar materiales mesoporosos quirales. Y, finalmente, se ha perseguido la obtención de quiralidad con un ácido biliar, el ácido cólico, que hiciera de surfactante aniónico y quiral simultáneamente. Todos los sólidos obtenidos se han caracterizado mediante las técnicas habituales: difracción de rayos X (XRD), difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXD), espectroscopía infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción-desorción de nitrógeno (BET, BJH).

En último lugar, se presenta la síntesis del material L-P COMS, ya obtenido y caracterizado por los departamentos anteriormente (Coronas y cols., nº de patente: WO2010112638), pero que ha sido el soporte empleado para la adsorción de aminoácidos.

En cuanto a la adsorción de aminoácidos, se ha empleado el material L-P COMS como adsorbente, y se ha determinado la capacidad de este sólido de adsorber de forma selectiva uno de los enantiómeros de un compuesto quiral, la prolina, mediante técnicas fotométricas y termogravimétricas.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	11
1.1.- Introducción teórica.....	11
1.2.- Antecedentes y objetivo del proyecto.....	16
2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	19
2.1.- Descripción general del conjunto de experimentos.....	19
2.2.- Síntesis de materiales quirales mesoporosos.....	20
2.2.1.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico.....	20
2.2.2.- Síntesis con ácido palmítico como surfactante aniónico en diferentes condiciones de reacción.....	20
2.2.3.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral.....	21
2.2.4.- Síntesis con un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral.....	21
2.2.5.- Síntesis del material L-P COMS.....	21
2.3.- Aplicaciones: adsorción de aminoácidos.....	22
2.3.1.- Preparación de muestras.....	22
2.3.2.- Preparación del calibrado.....	23
2.3.3.- Mediciones espectrofotométrica y termogravimétrica.....	23
2.4.- Técnicas de caracterización de materiales.....	24
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
3.1.- Síntesis de materiales quirales mesoporosos.....	27
3.1.1.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico.....	27
3.1.2.- Síntesis con ácido palmítico como surfactante aniónico en diferentes condiciones de reacción.....	38
3.1.3.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral.....	38
3.1.4.- Síntesis con un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral.....	45
3.1.5.- Síntesis del material L-P COMS.....	51
3.2.- Aplicaciones: adsorción de aminoácidos.....	51
4.- CONCLUSIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	61

ANEXOS.....	65
Anexo A.- Reactivos para síntesis.....	65
Anexo B.- XRD de los ácidos empleados como surfactantes.....	67
Anexo C.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico.....	69
Anexo D.- SAXD para materiales de referencia.....	79
Anexo E.- Síntesis con ácido palmítico como surfactante aniónico en diferentes condiciones de reacción.....	80
Anexo F.- Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral.....	82
Anexo G.- Síntesis con un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral.....	89
Anexo H.- L-P COMS.....	94

1.- INTRODUCCIÓN.-

1.- INTRODUCCIÓN.-

1.1.- INTRODUCCIÓN TEÓRICA.-

Un gran número de procesos y reacciones químicas de interés tienen lugar en la interfase entre un medio fluido y un medio poroso, y el resultado final de la interacción entre ambos depende, en buena medida, de las características del sistema poroso del sólido. Este hecho ha conducido al desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad más adecuada para la función que se desea que cumplan. Ejemplos bien conocidos son el carbón activo, la alúmina y la sílice, cuyas características porosas pueden modificarse, dentro de ciertos límites, mediante un control adecuado de sus respectivos procedimientos de preparación. La aplicación de estos materiales se encuentra limitado por la presencia de una ancha distribución de tamaños de poro que, por tanto, impide su aplicación efectiva en procesos en los que se requiera una adsorción selectiva de ciertas moléculas en función de su tamaño. Por el contrario, esta función la cumplen de manera muy eficaz una familia de silicatos denominados zeolitas, que actúan como verdaderos tamices moleculares al adsorber sólo aquellas moléculas lo suficientemente pequeñas como para penetrar en su sistema de poros, que es accesible únicamente a través de aperturas que tienen un diámetro de unos pocos ángstrom. El tamaño de estas aperturas es característico de cada zeolita, y viene determinado por su estructura cristalina. Las zeolitas se aplican en procesos de separación de mezclas de gases como, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno, pero sobre todo se emplean como catalizadores en la industria del refino del petróleo, en el proceso de craqueo catalítico de éste con el fin de obtener fundamentalmente gasolina y diésel, y en la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido (Química Fina)^[1].

A pesar de la enorme importancia industrial de las zeolitas, su aplicación también está limitada por el relativamente modesto tamaño de poro que poseen, que es en todo caso inferior a un nanómetro. La necesidad de disponer de materiales zeolíticos con un tamaño de poro superior al nanómetro, ha impulsado la investigación en este campo de la ciencia de materiales. En 1992, un grupo de investigadores de la compañía Mobil Oil reportó una nueva familia de materiales sintéticos, denominada M41S, que poseía una distribución ordenada de poros, con un tamaño de poro muy homogéneo, cuyo valor promedio está comprendido en el rango 2-10 nm^[2,3]. Además, estos materiales poseen un elevado volumen de poro, del orden de 1 cm³/g, y una superficie específica comprendida entre 500 y 1.000 m²/g. Estas características hacen que sean materiales potencialmente muy útiles en aquellos procesos que requieran la adsorción de cantidades significativas de moléculas voluminosas.

Originalmente, la familia M41S agrupaba bajo esta denominación sólo tres materiales distintos: una fase hexagonal, denominada MCM-41 (*Mesoporous Crystalline Materials*)^[4], una fase cúbica, MCM-48, y una fase laminar, MCM-50.

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos o surfactantes o agentes estructurantes en disolución acuosa. En estas condiciones, cuando la concentración de tensoactivo en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración micelar crítica, las moléculas de éste forman agregados denominados micelas. A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares, y la naturaleza de las distintas fases micelares varía en función de la concentración y temperatura. En general, a temperaturas moderadas, las micelas cilíndricas se agrupan formando una fase hexagonal, que se recubre con una capa de óxido de silicio (SiO₂). La eliminación posterior del surfactante mediante calcinación en aire a temperatura elevada, deja en el interior de la matriz silíceo un conjunto de

cavidades que constituyen una réplica de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis, obteniendo un material de poros cilíndricos.

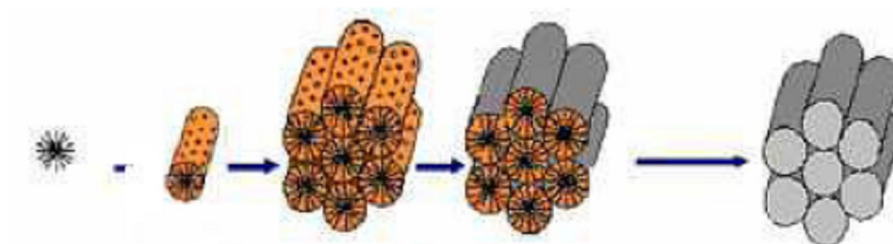


Figura 1. Mecanismo general de formación de un material mesoporoso.

En el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados constituidos por un esqueleto de sílice, los oligómeros de silicato presentes en disolución acuosa condensan entre sí alrededor de las micelas, que actúan a modo de plantilla. En el caso de tensoactivos catiónicos, como los utilizados originalmente para la síntesis de la familia M41S, se produce una fuerte interacción coulombiana entre la parte polar hidrófila del surfactante cargada positivamente y los oligómeros de silicato cargados negativamente [5].

Desde que se describió por primera vez esta nueva familia de materiales, se han sintetizado nuevas estructuras mesoporosas con tensoactivos distintos a los cationes alquilamonio sencillos empleados inicialmente. De manera general, los agentes surfactantes pueden clasificarse en catiónicos, aniónicos, neutros y no iónicos. El uso de un tipo u otro de tensoactivo tiene gran importancia en la síntesis de materiales mesoporosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el surfactante.

Centrando la atención en el campo de los surfactantes aniónicos, su estructura se caracteriza por presentar: una parte lipofílica, que suele ser un radical hidrocarbonado, y una parte hidrofílica o polar, que generalmente es un grupo oxigenado, o cualquier otro grupo funcional susceptible de manifestar su forma aniónica en las condiciones de reacción. Para surfactantes típicos, como los ácidos orgánicos de cadena lipofílica suficientemente larga, típicamente 10 o más grupos metileno (ácidos grasos), es habitual la asociación a mayor escala que se ha denominado micela [6]. En la figura 2 se puede ver un ejemplo clásico de este tipo de estructuras.

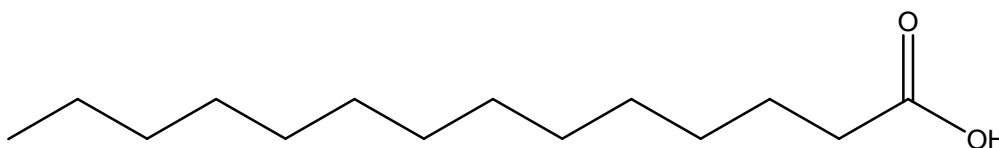


Figura 2. Ácido tetradecanoico o mirístico, con una cadena lipofílica de 14 carbonos.

Hay otro tipo de moléculas que resultan de gran interés por su comportamiento ante los cambios de pH: los aminoácidos. Los aminoácidos son una familia de compuestos orgánicos que poseen dos grupos funcionales característicos: un grupo amino, $-\text{NH}_2$, y un grupo carboxílico, $-\text{COOH}$, tal y como puede apreciarse en la figura 3.

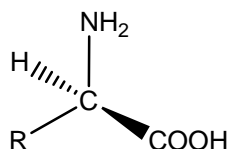


Figura 3. Estructura general de los α -aminoácidos.

Al carbono poseedor de los grupos amino y carboxilo se le denota como carbono alfa, α . Este átomo de carbono es un centro de quiralidad (con la excepción de la glicina), puesto que los cuatro sustituyentes en él localizados son distintos, y hace que sus imágenes especulares sean no superponibles, dando lugar a los enantiómeros R y S aunque se sigue empleando la nomenclatura clásica D y L. En tal caso, dicho carbono se marca sobre la estructura con un asterisco ^[7].

Debido a su peculiar estructura, los aminoácidos son sustancias anfóteras; esto es, capaces de manifestar propiedades tanto ácidas como básicas. Como se muestra en la figura 4, a pH ácido ($\text{pH} < 7$), el grupo amino se protona, proporcionando carga positiva a la molécula. Mientras que a pH alcalino ($\text{pH} > 7$), el grupo carboxilo tiende a estar disociado, por tanto, cargado negativamente. Todo ello está regido por las constantes de acidez de cada molécula, de tal forma que a pH intermedio se encuentra en el punto isoelectrónico, donde el aminoácido en solución acuosa tiene carga neutra, quedando como un ion bipolar o zwitterión (del alemán *zwitter*, híbrido).

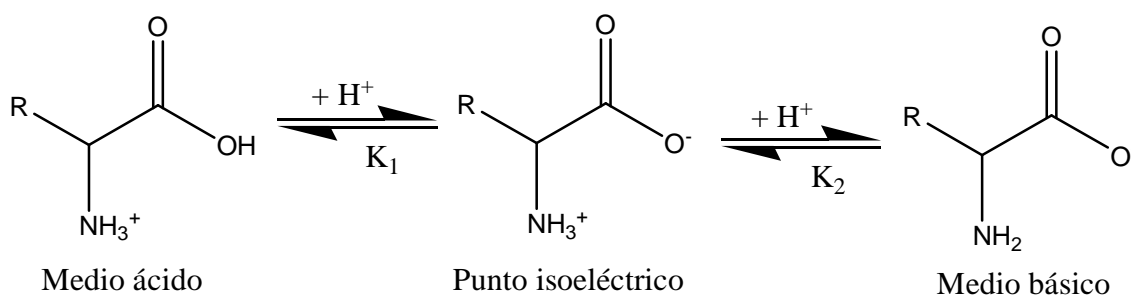


Figura 4. Equilibrios de las especies del aminoácido en medio acuoso en función del pH.

Existen aminoácidos con un solo grupo amino y un solo grupo carboxílico, aunque también los hay con varios de estos grupos.

Dentro de las moléculas biológicas, también pueden presentar características interesantes como surfactantes aniónicos los ácidos biliares. Estos son ácidos derivados estructurales del ácido cólico, de 24 átomos de carbono, que se caracteriza por tener en el C_{17} una cadena alifática ramificada de 5 átomos de carbono. La figura 5 recoge la estructura del ácido cólico.

Aún no se han publicado en la literatura científica resultados acerca de la obtención de materiales silíceos estructurados mediante el empleo de aminoácidos o ácidos biliares como únicos agentes estructurantes, sin embargo, es un campo latente a punto de irrumpir en la actualidad científico-investigadora.

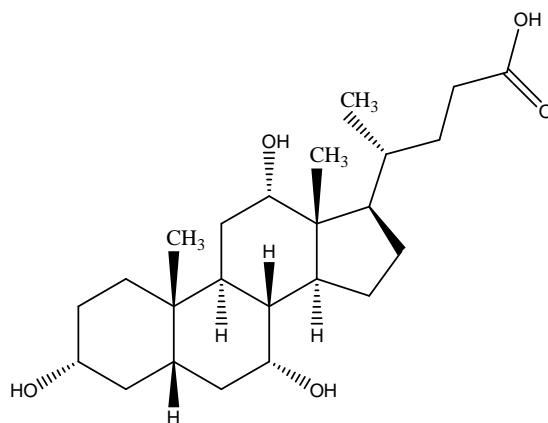


Figura 5. Estructura molecular del ácido cólico.

Un trabajo relativamente reciente de Davis y colaboradores ^[8] acerca de la formación de nanopartículas de sílice en soles de L-lisina constituye el acercamiento más próximo a este análisis. Che y colaboradores ^[9, 10], en un trabajo elegante y conceptualmente atractivo, utilizan surfactantes de origen biológico en la preparación de sílice mesoporosa quiral. La sustitución de la amina cuaternaria del surfactante utilizado en la síntesis de MCM-41 por un derivado anfifílico de la alanina, induce quiralidad en la micela responsable de la formación de los mesoporos en el material final, como indica la figura 6. Mediante esta simple modificación, los autores son capaces de fabricar una versión quiral de la sílice MCM-41. Uno de los pasos clave de esta síntesis es la transferencia de la quiralidad del surfactante al sólido, lo que se lleva a cabo mediante la interacción electrostática entre el aminoácido terminal y el precursor inorgánico, como se representa en la figura 7 ^[10]. Gracias a esta estrategia, es posible preparar sólidos con porosidad quiral. Los autores proponen el uso de estos materiales en catálisis y separación de productos químicos y farmacéuticos enantioméricamente puros.

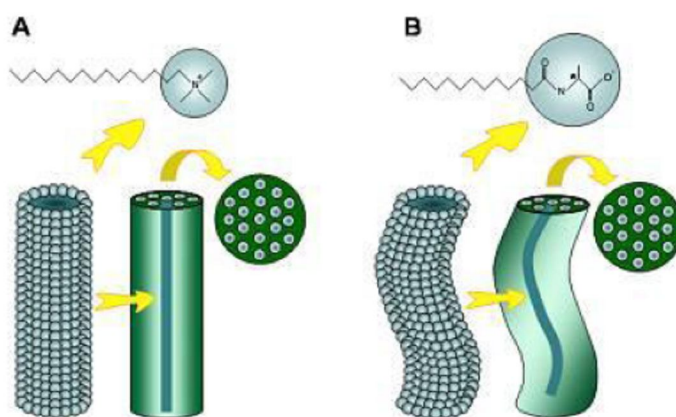


Figura 6. (A) El surfactante catiónico hexadecilmetilamonio forma micelas tubulares que se autoensamblan en superestructuras hexagonales responsables de la formación de la mesoporosidad en la sílice MCM-41. (B) Un surfactante similar, con el aminoácido alanina como grupo polar, se organiza en estructuras tubulares quirales que permiten preparar réplicas quirales de MCM-41.

Este grupo de autores ha profundizado en el mecanismo de formación de la sílice mesoporosa empleando surfactantes aniónicos como plantilla (AMS, *Anionic Surfactant-Templated Mesoporous Silica*) ^[11, 12], induciendo o no quiralidad.

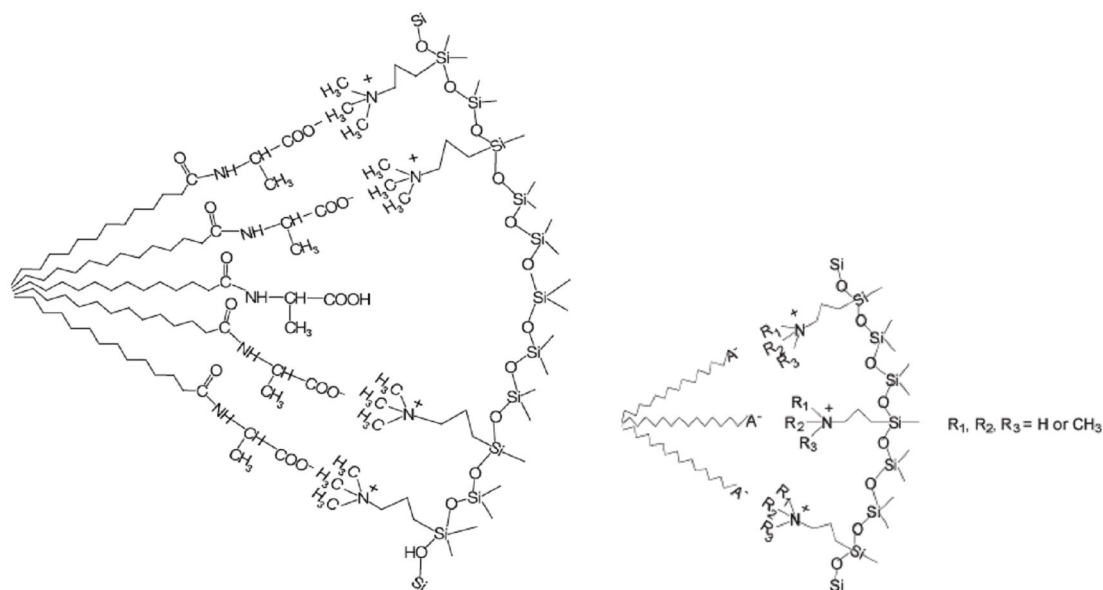


Figura 7. A la izquierda, ilustración esquemática de la interacción electrostática entre el grupo de cabeza polar del surfactante aniónico derivado de la alanina (C_{14} -L-AlaA) y el aminosilano cuaternizado con carga positiva, TMAPS. A la derecha, esquema general de la interacción para un surfactante aniónico y un aminosilano cuaternizado genérico, que comprende APS, MAPS, DMAPS y TMAPS.

Revisando la literatura científica, se ve la gran cantidad de información que hay acerca de sílice mesoporosa, con diferentes surfactantes, y con quiralidad o no. Sin embargo, junto con los artículos ya citados y algunos más, se puede obtener una visión general, que conduce al objetivo de este proyecto. Se puede decir que Che y colaboradores ^[9,10] marcan un hito en este tema entre los años 2003 y 2004. En 2006, aparece el interés por la síntesis de materiales mesoporosos quirales en presencia de surfactantes, tanto catiónicos como aniónicos, aquirales ^[13,14]. En 2007, la formación de AMS es un tema ampliamente investigado por Che y colaboradores ^[15], estableciendo diferencias en el diseño de la mesoestructura y su morfología en función del surfactante aniónico empleado (SDA, *Structure-Directing Agent*: SDSF, SDS, SDP) y el agente co-director de la estructura (CSDA, *Co-Structure-Directing Agent*: APS, MAPS, DMAPS, TMAPS), así como de la relación molar entre ellos. En esta misma línea de acción y compartiendo algunos investigadores, se publica una ruta novedosa de síntesis para nanotubos de sílice con estructuras mesoporosas quirales en las paredes, mediante el uso de un dopante quiral ^[16], cuyas aplicaciones más destacadas pueden ser: almacenamiento de gases, catalizadores o soporte de los mismos. En 2009, se propone un novedoso método de sembrado-crecimiento para la síntesis de nanofibras de sílice mesoporosa en una única hélice, en disolución ácida, usando un surfactante catiónico aquiral (CTAB) como plantilla, sin aditivos auxiliares ni CSDA ^[17]. Una de las publicaciones más recientes, 2010, propone la ruta de síntesis de sílice mesoporosa ordenada pilareada, en un solo paso, usando una mezcla de surfactante catiónico y aniónico como plantilla ^[18].

Así pues, ésta es la visión propuesta del tema, que parte de una necesidad: la creación de mesoporos con una distribución de tamaño controlada. Continúa con la descripción del origen: la familia de materiales M41S. Se llega a una estructura mesoporosa silíceica ordenada: AMS. Se analiza su proceso de formación, profundizando en la función del surfactante y sus tipos, describiendo los que se van a emplear en este proyecto: ácidos grasos, un aminoácido (L-prolina) y un ácido biliar (ácido cólico). Llegando, finalmente, a un repaso por la actualidad científica, que pone de manifiesto el

gran interés que despierta este tema, como sus numerosas variaciones y aplicaciones; pero verificando que los reactivos propuestos aún no han sido aplicados, lo que supone una novedad.

1.2.- ANTECEDENTES Y OBJETIVO DEL PROYECTO.-

Este proyecto nace de la colaboración entre los departamentos de Química Orgánica y de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza. Una de las líneas de trabajo de la colaboración entre Joaquín Coronas (Ingeniería Química) y Santiago Uriel (Química Orgánica) está dedicada al estudio de la influencia que tiene la presencia de compuestos orgánicos en el medio de síntesis en la estructura y propiedades de materiales de tipo zeolita.

Los antecedentes a este trabajo son los comprendidos por los siguientes proyectos fin de carrera, cuyos autores y objetivos fueron:

- Carlos García Rincón: síntesis y caracterización de nuevos materiales zeolíticos usando compuestos dendriméricos (macromoléculas tridimensionales formadas por un núcleo central y una estructura ramificada simétrica a partir del mismo) como agentes orgánicos directores de la estructura.
- José Joaquín Seral Millán: obtención de nuevos materiales nanoporosos estructurados empleando α -aminoácidos como agentes estructurantes ^[28].
- Susana Lacasta: estudio de la capacidad de diversos agentes estructurantes, dendrímeros y aminoácidos, para generar nuevos tipos de materiales mesoporosos ordenados (nº de patente: WO2010112638).

De modo que el objetivo de este proyecto es la obtención y aplicación de materiales mesoporosos quirales mediante el estudio de la influencia de compuestos orgánicos en su síntesis.

En este proyecto fin de carrera se propone: por una parte, ampliar el tipo de aditivos a ácidos carboxílicos hasta llegar a sustituir el agente estructurante, generalmente catiónico (sal cuaternaria de amonio), por ácidos carboxílicos tales como ácidos grasos y ácidos biliares y, por otra parte, estudiar la capacidad de dichos materiales para adsorber de forma selectiva uno de los enantiómeros de un compuesto quiral.

En concreto, se estudian las condiciones más adecuadas de síntesis hidrotermal para la obtención de nuevos materiales zeolíticos. Se caracterizan los materiales obtenidos mediante técnicas habituales tales como difracción de rayos X, termogravimetría, microscopía electrónica y adsorción-desorción de nitrógeno. Además, se determina, mediante técnicas fotométricas y termogravimétricas, la capacidad de los materiales quirales de adsorber de forma selectiva uno de los enantiómeros de un compuesto quiral. En los anexos se reporta información adicional sobre los reactivos, así como tablas de datos, gráficas o micrografías, que dan una visión más clara y amplia del trabajo llevado a cabo, así como de material empleado como referencia.

Finalmente, poder disponer de un material poroso quiral abre la puerta a su aplicación en el ámbito de la separación de enantiómeros o en la de catalizadores de reacciones estereoespecíficas.

2.- PROCEDIMIENTO **EXPERIMENTAL.-**

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.-

2.1.- DESCRIPCIÓN GENERAL DEL CONJUNTO DE EXPERIMENTOS.-

Los experimentos llevados a cabo se pueden diferenciar en dos grandes grupos:

- síntesis de materiales quirales mesoporosos (2.2), y
- adsorción diferencial de enantiómeros de un mismo aminoácido (2.3): prolina, que comprende una aplicación habitual de un material quiral, siendo en sí misma una demostración de la quiralidad del material.

El campo más extenso en este proyecto es el primero, la síntesis, puesto que cada material sintetizado genera una gran cantidad de datos al caracterizarlo. El segundo campo ocupa menos volumen en la memoria, porque la preparación y análisis de cada conjunto de muestras tiene una extensión mayor en el tiempo, del orden de 8 horas, y tan sólo genera un dato numérico para cada una de ellas (absorbancia o pérdida de peso, dependiendo de la técnica aplicada).

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados ya se ha visto en la introducción teórica que es de gran interés en la actualidad. En base al trabajo desarrollado por Wu y colaboradores ^[14], que emplean un surfactante aniónico aquiral, que es una sal sódica del dodecil sulfato (SDS), para obtener una sílice mesoestructurada ordenada quiral, y de otros artículos en los que el surfactante aniónico es una sal compuesta de ácido carboxílico, se plantea el interés por usar el propio ácido carboxílico como surfactante aniónico aquiral (2.2.1). No sólo esto, sino que se emplea una serie de cuatro ácidos carboxílicos consecutivos de cadena larga, denominados en su conjunto ácidos grasos, para poder ver la influencia de la cadena de carbonos o cadena alifática. El apartado 2.2.2 plantea un estudio de las condiciones de reacción para uno de los ácidos.

Seguidamente, se propone la introducción de una molécula quiral en la estructura ya obtenida (2.2.3), para poder discernir las diferencias al usar o no un centro quiral en la propia síntesis. Se selecciona para ello un aminoácido, y entre estos, la L-prolina, porque en los trabajos previos llevados a cabo en el departamento se ha comprobado que es un aminoácido capaz de infundir quiralidad.

A continuación, se plantea introducir únicamente un ácido carboxílico muy voluminoso y con varios centros quirales (11), ácido cólico, para ver si en sí mismo es capaz de ejercer como surfactante (2.2.4); también se llega a combinar con un ácido graso, se modifica el pH de reacción e, incluso, se sustituye el agente codirector de la estructura habitual en el presente trabajo, TMAPS, por C₁₈TMS. Éste último se selecciona porque fue el empleado para obtener el material L-P COMS, sintetizado anteriormente en los departamentos, y así poder establecer una línea comparativa con este material.

L-P COMS ha sido completamente caracterizado y estudiado con anterioridad en los departamentos y, actualmente, se está trabajando en publicaciones sobre él. De modo que en este proyecto se emplea como referencia comparativa en algunos puntos. Así mismo, se han realizado varias síntesis de este material (2.2.5) para poder emplearlo posteriormente en la adsorción de enantiómeros, ya que para esta aplicación era necesario emplear un material ya existente y totalmente caracterizado.

Los reactivos empleados para síntesis se detallan en el anexo A (estructura, pureza, fabricante y propiedades relevantes), y los equipos se describen la primera vez que aparecen (marca y modelo). Mientras que los reactivos propios de la parte de adsorción se describen (pureza, fabricante) conforme aparecen, los que únicamente se emplean en este apartado. Las técnicas de caracterización aplicadas a los materiales obtenidos se detallan en el apartado 2.4.

2.2.- SÍNTESIS DE MATERIALES QUIRALES MESOPOROSOS.-

2.2.1.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO.-

Relación molar general:

1 Ácido graso : 0,5 TMAPS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O

Se tara la cápsula interior de teflón del autoclave y se pesan en ella 26,120 g de agua destilada. A continuación, se añade por pesada la cantidad correspondiente del ácido graso para $0,9 \cdot 10^{-3}$ moles (0,9 mmol). Se introduce un agitador y se aplica agitación vigorosa y calor para favorecer la disolución de la cadena apolar.

Se mide el pH de la disolución ácida con papel indicador, y se van añadiendo gotas de disolución de NaOH (0,22 M) hasta conseguir un valor de pH entre 9 y 10. Seguidamente, se verifica el valor de pH tras la neutralización con el pH-metro “Crison micro pH 2002”. Se considerará adecuado un dato por encima de 7,5 para asegurar la total neutralización del ácido orgánico. Pero se busca un valor tras neutralización entre 10,5 y 8, ya que los reactivos que se adicionan posteriormente hacen descender este valor, de modo que así el pH inicial será adecuado.

Entonces, se adicionan 0,232 g de TMAPS y 1,052 g de TEOS. Se agita la mezcla durante 10 minutos a temperatura ambiente (periodo de envejecimiento). Se toma el valor de pH, que será el pH inicial, se retira el agitador y se cierra el autoclave.

Finalmente, se introduce el autoclave en la estufa “Mettler” a una temperatura de 100 °C durante 20 horas.

Pasadas las 20 horas, se retira el autoclave de la estufa, se deja enfriar y se mide el pH final. Se filtra a vacío con un papel de filtro nº 1244 “Filter Lab.” y se lava con abundante agua destilada. Se seca el polvo a 100 °C durante 2 horas, para eliminar el agua que haya podido quedar retenida, y se recogen entorno a 0,5 gramos de polvo blanco, machacado previamente en el mortero de ágata. Se pesa en una balanza “Explorer Pro Ohaus” (peso máximo = 410 g y d = 0,001 g).

La activación del material obtenido se lleva a cabo mediante calcinación en mufla “Carbolite CWF 1200” a 650 °C durante 4 horas, observándose una reducción de peso de aproximadamente el 50 %.

2.2.2.- SÍNTESIS CON ÁCIDO PALMÍTICO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN.-

Relación molar general:

1 Ácido palmítico : 0,5 TMAPS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O : 1 L-prolina

Se ha realizado una batería de 7 experimentos para ver la influencia en la síntesis descrita de 3 variables: temperatura y tiempo de reacción, así como la presencia o ausencia del aminoácido. Para ello se ha tomado la síntesis MYMA 009, con ácido palmítico, como referencia. Se han fijado dos temperaturas diferentes a la inicial (100 °C): 140 °C y 180 °C. Así como otros tiempos de reacción: 44 y 68 horas, frente a las 20 horas iniciales.

2.2.3.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y CON UN AMINOÁCIDO QUIRAL.-

Relación molar general:

1 L-prolina : 1 Ácido graso : 0,5 TMAPS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O

Se procede del mismo modo que en el primer caso, pero justo a continuación de añadir el ácido graso, se adiciona también el aminoácido.

2.2.4.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO BILIAR COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y QUIRAL.-

Relación molar general:

1 Ácido biliar : 0,5 TMAPS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O

Se procede del mismo modo que en el primer caso, pero se sustituye el ácido graso por el ácido biliar escogido: ácido cólico.

1 Ácido cólico : 1 Ácido esteárico : 0,5 TMAPS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O

Se procede del mismo modo que en el caso anterior, pero se adiciona el ácido esteárico.

1 Ácido cólico : 0,5 C₁₈TMS : 5,5 TEOS : 1611 H₂O : 2 NaOH

Se procede del mismo modo que en el primer caso descrito para este apartado, pero se sustituye el TMAPS por el C₁₈TMS, manteniendo la relación molar 0,5 con el ácido biliar. Además, se trabaja en medio ácido (pH ≈ 11). Sin embargo se mantienen las condiciones de reacción ya descritas anteriormente: 10 minutos de tiempo de envejecimiento, y reacción a 100 °C durante 20 horas.

2.2.5.- SÍNTESIS DEL MATERIAL L-P COMS.-

Relación molar general:

1 L-prolina : 0,5 C₁₈TMS : 3 TEOS : 500 H₂O : 2 NaOH

En un matraz, se añaden 0,2 g de NaOH y 22,80 g de agua, y se agita hasta total dilución. A continuación, se adicionan 0,29 g de L-prolina y se diluyen. Seguidamente, se añaden 1,31 g de C₁₈TMS y se continúa agitando. En último lugar, se adiciona la fuente secundaria de silicio, TEOS, 1,59 g, y se deja agitando durante aproximadamente 1 hora, que es el tiempo de envejecimiento. Transcurrido este tiempo, se mide el pH,

recogido como pH inicial. La mezcla de reacción se calienta a 80 °C en agitación constante durante 24 horas en un matraz bajo reflujo, para mantener las condiciones.

Transcurrido el tiempo de reacción, se enfría el gel obtenido, se mide el pH, que será el pH final, y se recupera el material sólido obtenido mediante filtración con papel de filtro (n° 1244), y se lava con abundante agua destilada. Se seca el polvo a 80 °C durante 10 – 12 horas, para recoger entre 700 y 900 mg de polvo blanco.

La activación el material se lleva a cabo mediante calcinación en mufla, siguiendo el siguiente programa:

- Rampa de calentamiento de 0 a 650 °C a razón de 10 °C/min.
- Mantenimiento a 650 °C durante 8 horas.
- Enfriamiento hasta 20 °C a razón de 10 °C/min.

Para ello, se muele el material seco en el mortero de ágata y se esparce bien sobre un crisol plano, que se coloca en el centro del horno (justo debajo del termopar). Para una correcta calcinación, no se mete más de 0,75 g de material sin calcinar cada vez.

Se observa una reducción de peso del 50 %, aproximadamente.

2.3.- APLICACIONES: ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS.-

2.3.1.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS.-

Para estos ensayos se han preparado disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de aminoácido (entre 10 y 60 mM). En dichas disoluciones se ha adicionado el material sólido L-P COMS (40 mg por cada 5 mL de disolución de aminoácido), y se ha mantenido en agitación (para favorecer el contacto) durante 7 días.

Transcurrida una semana, se detiene la agitación y se comienza el tratamiento de las muestras para poder llevar a cabo la determinación espectrofotométrica y termogravimétrica.

Mediante una jeringuilla se toma la disolución acuosa y se realiza una microfiltración con un filtro de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,2 µm, para retener el sólido L-P COMS.

La detección y determinación de aminoácidos en el filtrado obtenido se realiza mediante un análisis espectrofotométrico UV-Visible, para lo cuál es necesario reproducir la reacción propuesta por Francis P. Chinard en 1952 ^[19] y sus modificaciones, establecidas por Christian Ringle en 2003 ^[20] y E. G. Davydova en 2004 ^[21].

La reacción de ciertos aminoácidos con una disolución de ninhidrina a pH ácido genera un compuesto de color rojo, que puede ser determinado mediante espectrofotometría, registrando un máximo de absorbancia a $\lambda = 519$ nm. Este procedimiento es aplicable para: ornitina, lisina, hidroxiprolina y, finalmente, prolina, que es el caso de interés.

Se prepara, en primer lugar, una disolución ácida con 24 mL de agua, 16 mL de ácido fosfórico (85 %, Alfa Aesar) y ácido acético glacial hasta enrase (99 %, Cofarcas S.A.). Dicha disolución se prepara en un matraz aforado de 100 mL. A continuación, se diluyen 200 mg de ninhidrina (puriss. p. a. Sigma Aldrich) en 15 mL de la disolución ácida.

Los valores de absorbancia obtenidos para el compuesto coloreado deben ser menores de 2 para poder considerarse válidos. Estos valores corresponden a bajas concentraciones de aminoácido, por lo que es necesario realizar una dilución de las muestras que se habían puesto en contacto con el material. Se toman 10 μL del filtrado recogido tras la microfiltración, y se diluyen en 1 mL de agua destilada. A las muestras así preparadas, se les añade 1 mL de disolución ácida de ninhidrina y 1 mL de ácido acético glacial.

El conjunto de muestras se introduce en un baño de agua en ebullición durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se detiene la reacción introduciendo las muestras en un baño de hielo durante 10 minutos. Para la extracción del compuesto coloreado, se añaden 5 mL de tolueno (99,5 %, Panreac) a cada disolución, y se agitan de forma vigorosa durante 2 minutos. La adición de tolueno junto con la agitación generan 2 fases en la muestra: una superior, con tolueno, que contiene el compuesto coloreado y, otra, acuosa, en la zona inferior. Se preservan las muestras de la luz, ya que la ninhidrina es fotosensible, y se dejan reposar durante 1 hora para la correcta separación de las fases. Transcurrido el periodo de reposo, se pipetea las fases coloreadas de cada muestra y se filtran a través de un filtro "Whatman Phase Separator 1 PS silicone treated". Lo que permite separar pequeñas cantidades de agua que hayan podido quedar en la fase coloreada y que, se ha comprobado experimentalmente, interfieren en las mediciones espectrofotométricas.

2.3.2.- PREPARACIÓN DEL CALIBRADO.-

Para determinar la concentración de aminoácido en relación con la absorbancia, se preparan seis disoluciones de calibrado, sin contacto previo con el material L-P COMS, en el intervalo de concentraciones de las muestras. Este calibrado se trata con el mismo procedimiento ya descrito para las muestras.

El blanco se prepara con 2 mL de agua destilada, a los que se añaden 2 mL de disolución ácida de ninhidrina y 2 mL de ácido acético glacial. Este blanco también se trata de igual forma que las muestras y el calibrado.

2.3.3.- MEDICIONES ESPECTROFOTOMÉTRICA Y TERMOGRAVIMÉTRICA.-

Las muestras han sido analizadas en un equipo "Jasco V-670 Spectrophotometer".

Se realiza un primer barrido, completo, desde $\lambda = 800$ nm hasta $\lambda = 190$ nm, obteniendo el máximo de absorbancia en la longitud de onda de $\lambda = 519$ nm. Realizada esta determinación, las posteriores mediciones se hacen a longitud de onda fija en 519 nm, con 3 mediciones a esta longitud, y 2 medidas por muestra.

Además, se analiza la adsorción de aminoácidos en el material L-P COMS mediante TGA. El análisis termogravimétrico se lleva a cabo en el equipo "TGA/STDA 851e Mettler Toledo (Columbus, OH)". Las muestras se introducen en crisoles de alúmina de 70 μL y se les aplica un programa de calentamiento en flujo de aire de 30 mL/min, desde 30 °C hasta 925 °C con una rampa de 10 °C/min.

2.4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.-

Una vez realizadas las síntesis, se procedió a la caracterización de los sólidos obtenidos mediante diferentes técnicas.

El análisis mediante difracción de rayos X (XRD) de los materiales sintetizados se empleó para determinar la cristalinidad de las partículas. Los espectros de difracción de rayos X fueron realizados a temperatura ambiente en un difractómetro modelo “D-Max Rigaku” provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA, con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK a 1,2. Los datos se han recogido de $2\theta = 2,5^\circ$ a 50° , paso = $0,03^\circ$, $t = 1$ s/paso. (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza)

La difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXD) empleó un difractómetro “X’ Pert-MPD”, que funciona a 45 kV y 40 mA, con un ánodo de Cu y monocromador de grafito. Los datos se han recogido de $2\theta = 0,6^\circ$ a $8,0^\circ$, paso = $0,020^\circ$, $t = 5$ s/paso. Dicho equipo se encuentra en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se aplicó para observar los enlaces químicos y grupos funcionales presentes. Se realizó en un equipo “IR Affinity-1. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer. Shimadzu Corporation”, con un rango de 400 a 4.000 cm^{-1} y 32 (2^5) escaneos por muestra.

El análisis termogravimétrico (TGA) se empleó para determinar la pérdida de agua y de materia orgánica con la temperatura. El equipo empleado fue “TGA/STDA 851e Mettler Toledo (Columbus, OH)”. Se usaron crisoles de alúmina de $70\ \mu\text{L}$ con un programa de calentamiento de flujo de aire de 30 mL/min , desde 30°C hasta 925°C , con una rampa de 10°C/min .

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se necesitó para caracterizar la morfología de las muestras. El equipo empleado fue “JEOL JSM-6400 Scanning Microscope”, operando a 20 kV . (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza)

La adsorción y desorción de nitrógeno se aplicó para caracterizar los poros y área superficial de las partículas obtenidas, previamente calcinadas a 650°C durante 4 horas, y después desgasificadas a 200°C , durante 8 – 10 horas a vacío. El equipo empleado fue “Tristar 3000 (Micromeritics Corp., Norcross, GA)”.

3.- RESULTADOS Y **DISCUSIÓN.-**

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.-

3.1.- SÍNTESIS DE MATERIALES QUIRALES MESOPOROSOS.-

En este apartado se van a discutir las principales estrategias seguidas y los resultados obtenidos en la síntesis de materiales mesoporosos quirales. En el proceso de síntesis de dichos materiales constituidos por un esqueleto de sílice, los oligómeros de silicato presentes en disolución acuosa condensan entre sí alrededor de las micelas, que actúan a modo de plantilla. Las micelas son agregados de moléculas de surfactante o tensoactivo, que se forman cuando la concentración de tensoactivo en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración micelar crítica. La formación de micelas constituye una fase previa y desencadenante para todo el proceso, para la cuál se han empleado generalmente derivados de sales de amonio cuaternarias y, en menor medida, surfactantes aniónicos como el docecilsulfato de sodio. Dichos surfactantes dan lugar a materiales aquirales o mezclas racémicas. Para conseguir compuestos porosos quirales se han empleado, básicamente, dos estrategias: (i) surfactantes quirales tanto aniónicos como catiónicos y (ii) adición de moléculas quirales pequeñas que transfieran su quiralidad a las micelas del surfactante.

En concreto, en este proyecto fin de carrera, se ha analizado en primer lugar la viabilidad de usar sales de ácidos grasos como surfactantes para la preparación de materiales mesoporosos y, posteriormente, adicionar compuestos quirales de tamaños muy diferentes como la L-prolina o el ácido cólico, para estudiar su influencia en los materiales obtenidos. También se ha completado el trabajo comenzado por Susana Lacasta en la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos quirales empleando surfactantes catiónicos.

3.1.3.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO.-

En el caso de los surfactantes aniónicos, es necesario emplear dos fuentes de silicio: una, el tetraetoxisilano (TEOS) y, otra, que contenga una carga positiva; en nuestro caso se ha empleado el cloruro de tetrametilamonio propil(trietoxi)silano (TMAPS). Esto es debido a que el mecanismo de reacción por el cuál se lleva a cabo esta síntesis de materiales mesoporosos ordenados, consta de una primera parte de formación del par iónico, entre el surfactante aniónico y el amonio cuaternario del TMAPS, seguida por la hidrólisis en paralelo de las dos fuentes de silicio; tanto de la fuente primaria, TMAPS, como de la fuente secundaria, TEOS. El mecanismo finaliza con la condensación del TEOS sobre el silicato cuaternizado. Tal y cómo se indica en el siguiente esquema de reacciones.

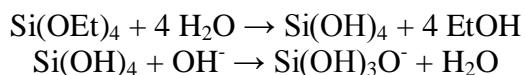


Figura 8. Reacción de condensación y formación de Si-O-Si.

En el anexo C figura la tabla 7 con los ensayos realizados. Se han realizado varios ensayos en condiciones similares para comprobar la repetitividad de los resultados obtenidos.

Se han empleado unas condiciones de reacción similares a las descritas por Wu y colaboradores ^[14] para preparación de compuestos porosos usando surfactantes

aniónicos. Se ha tenido que incluir una primera etapa de neutralización de los ácidos grasos empleados (láurico, mirístico, palmítico y esteárico).

Los ácidos escogidos con ácidos saturados débiles consecutivos, cuyos pKa's oscilan entre 4 y 5, aumentando su acidez con el número de carbonos: desde el láurico hasta el esteárico. El ácido que mayor volumen de disolución de NaOH ha necesitado para ser neutralizado es el ácido láurico, mientras que el que menor volumen ha requerido ha sido el ácido esteárico; lo que está en total concordancia con que estos ácidos son consecutivos y el de mayor carácter ácido es el de menor número de carbonos: el láurico.

Los pHs iniciales se han mantenido entre 6,4 y 9,2; valores de pH superiores en más de 2 unidades al pKa de los ácidos grasos (pKa 4-5). Lo que asegura la completa neutralización del ácido. Posteriormente, se adicionan las fuentes de silicio (TMAPS y TEOS), lo que provoca un descenso del pH (tabla 8 del anexo C), salvo en el caso del ácido láurico, puesto que es el más fuerte. El descenso del pH es debido a la interacción del carboxilato con la fuente primaria de silicio y a la hidrólisis del TEOS en medio básico, lo que provoca la aparición de una turbidez en la mezcla de reacción. Dicha mezcla de reacción se agita durante 10 minutos (tiempo de envejecimiento). Transcurrido este tiempo, la mezcla se transvasa a un autoclave y se calienta a 100 °C durante, aproximadamente, 20 horas. Este tipo de síntesis se conoce como hidrotermal con presión autógena, es decir, la presión que existe en el interior del reactor se debe a la presión de vapor de los reactivos utilizados. Tras las 20 horas de reacción, el autoclave se enfría y en todos los casos se obtiene un sólido blanco que se filtra y se lava para eliminar las sales de ácido graso, reactivos en exceso.

De los datos de la tabla 7 del anexo C parece inferirse que hay dos factores que influyen en la cantidad de material obtenido. Por una parte, el tamaño del ácido graso y, por otra, el pH inicial. Así, al comparar los ensayos realizados con ácido palmítico, se observa que una diferencia de 3 unidades de pH al inicio de la reacción supone una diferencia del 200 % en la cantidad de sólido obtenido. En el caso del ácido esteárico, una diferencia de 1 unidad de pH, incrementa la cantidad de producto en un 14 %. El hecho de que aumente la cantidad de sólido sintetizado con el pH puede ser debido a que se favorece la condensación de la fuente de silicio, TEOS, ya que el ácido graso no va a estar más disociado al subir el pH y la sal de TMAPS se disocia totalmente al principio, al ponerla en disolución acuosa. Por tanto, se facilita la formación de la estructura silícea, a la vez que se justifica el descenso de pH observado.

También se han realizado ensayos en blanco, es decir, manteniendo las condiciones de reacción pero sin añadir surfactante, para poder comparar los materiales obtenidos con ácidos grasos y analizar el efecto de dichos surfactantes. Se tuvo que aumentar los tiempos de envejecimiento y reacción para obtener una cantidad analizable de sólido (tabla 9 del anexo C). Además de esta diferencia, también se observa que el sólido obtenido tiene la apariencia del cuarzo, dura y brillante, y que el pH del sobrenadante después de la reacción es inferior en 2 unidades al pH inicial. En los experimentos con ácidos grasos, este descenso es más moderado, unas décimas para el ácido láurico, y una unidad, para el ácido esteárico.

Los sólidos obtenidos se secaron durante 2 horas a 100 °C para eliminar el agua y, posteriormente, una fracción de cada una de ellas se calcinó a 650 °C durante 4 horas. La calcinación en aire a temperatura elevada deja en el interior de la matriz silícea un conjunto de cavidades que constituyen, en cierto modo, una réplica o negativo de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis. Las síntesis se repitieron, al menos, dos veces para verificar la repetitividad de los procesos.

Los sólidos blancos obtenidos en las síntesis llevadas a cabo se han caracterizado mediante: difracción de rayos X en polvo, análisis termogravimétrico, espectroscopía de infrarrojos y microscopía electrónica. Así mismo, se ha determinado la capacidad de adsorción y desorción de los sólidos calcinados. Los equipos empleados se detallan en el apartado 2.4.

La difracción de rayos X (XRD) en polvo permite deducir estructuras cristalinas y las distancias interplanares, porque los picos de un difractograma se asocian con la difracción correspondiente a planos particulares en la red de acuerdo con la ecuación de Bragg.

En la figura 9 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra MYMA 001, de ácido mirístico. Ésta es representativa de los difractogramas obtenidos para todas las muestras. En todos ellos aparece un pico ancho centrado en 22° , lo que es característico de los compuestos amorfos, así como, una bajada o un pico en el límite inferior de detección de $2\theta = 2,5 - 3^\circ$ del equipo, lo que puede indicar la presencia de una estructura mesoporosa ordenada. El difractograma del ensayo en blanco presenta estas mismas características, aunque sin pico alguno sobresaliendo de la línea base, a excepción de la progresiva subida y bajada ya indicada alrededor de $2\theta = 22^\circ$.

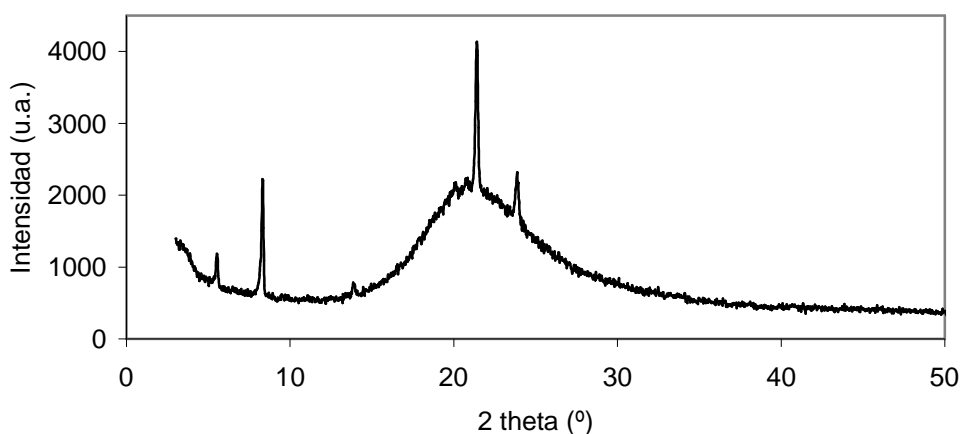


Figura 9. Difracción de rayos X de la muestra MYMA 001.

De la figura 9 que se pueden extraer los datos recogidos en la tabla 1:

XRD			
2 theta (°)	Intensidad	Intensidad Normalizada	Estructura
5,58	1068	25,83	Amorfo, con picos, que son restos del surfactante
8,31	2225	53,81	
14,31	626	15,14	
21,42	4135	100,00	
23,88	2314	55,96	

Tabla 1. Difracción de rayos X de la muestra MYMA 001.

Además de estos picos, en algunos difractogramas aparecen picos agudos e intensos que parecen corresponder a una estructura cristalina, como los recogidos en la tabla 1 para el ácido mirístico. Este hecho puede ser debido: (i) a la adhesión superficial de sales de

ácido graso que no hayan sido eliminadas con el lavado, o (ii) a la obtención de una fase laminar. La ausencia de picos agudos en el difractograma de la muestra MYMA 006, y la coincidencia de los máximos con los de los ácidos grasos para las muestras en las que aparecen, inclina a pensar que la primera de las causas indicadas es la que tiene lugar. Para solucionarlo, se tendrá que intensificar el proceso de lavado de las muestras. En el anexo C se recogen todos los difractogramas comentados para los sólidos sintetizados, mientras que en el anexo B se encuentran los XRD de los 5 ácidos empleados como surfactantes a lo largo de este proyecto.

En la figura 10, se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas. Se aprecia una gran similitud entre todos ellos, y la desaparición de los picos agudos. Este hecho corrobora que dichos picos se deben a sales de ácido graso, ya que en la calcinación se pierde la materia orgánica.

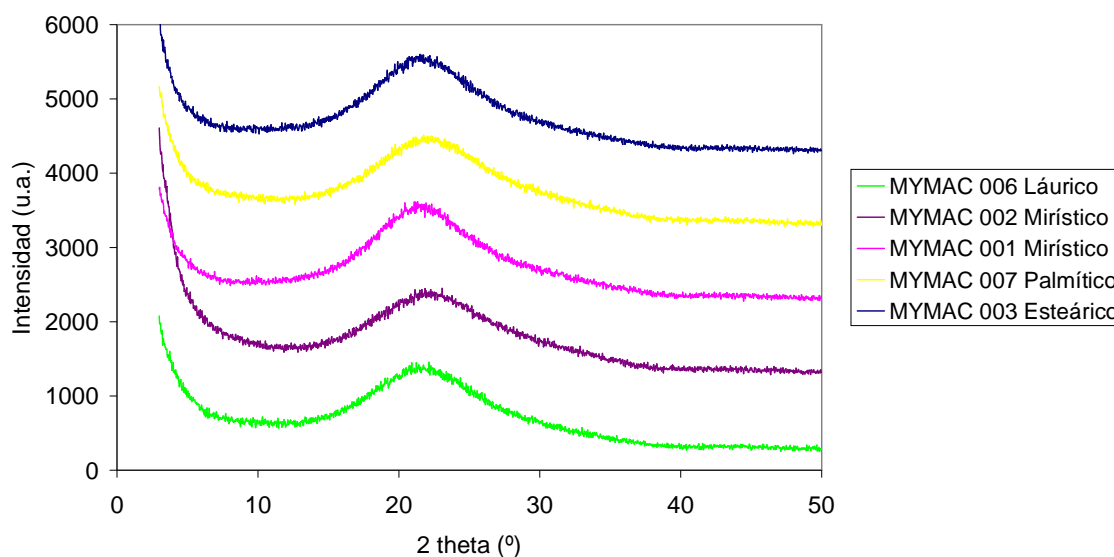


Figura 10. Difractogramas de rayos X de muestras calcinadas de los cuatro ácidos empleados como agentes surfactantes.

Como ya se ha comentado, el equipo de difracción tiene un límite inferior de detección de $2\theta = 2,5 - 3^\circ$, y tanto las muestras sin calcinar como las calcinadas presentan en dicho intervalo un pico o un descenso. Es por ello que se ha analizado la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXD, de sus siglas en inglés: Small Angle X-Ray Diffraction). Esta técnica analítica se emplea para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de rayos X monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna. Esta técnica se emplea en partículas con un tamaño comprendido entre 0,5 y 50 nm. La presencia de picos a ángulos bajos, sería una evidencia de la obtención de una sílice mesoestructurada, ya que otros sólidos tipo MCM-41, MCM-48 o L-P COMS, también presentan esta clase de picos a ángulos bajos, y es lo que se persigue conseguir en este proyecto. Así pues, en la figura 11 se puede apreciar la obtención de un intenso pico a ángulo bajo mediante el uso del ácido láurico como surfactante. Mientras que en la figura 42 del anexo C, se ve el mismo pico para el ácido mirístico, además de la aparición de un segundo de menor intensidad. Pero luego hay una disminución de la intensidad de dicho pico conforme aumenta la longitud de la cadena de carbonos, hasta llegar a desaparecer la mesoestructura para el ácido esteárico.

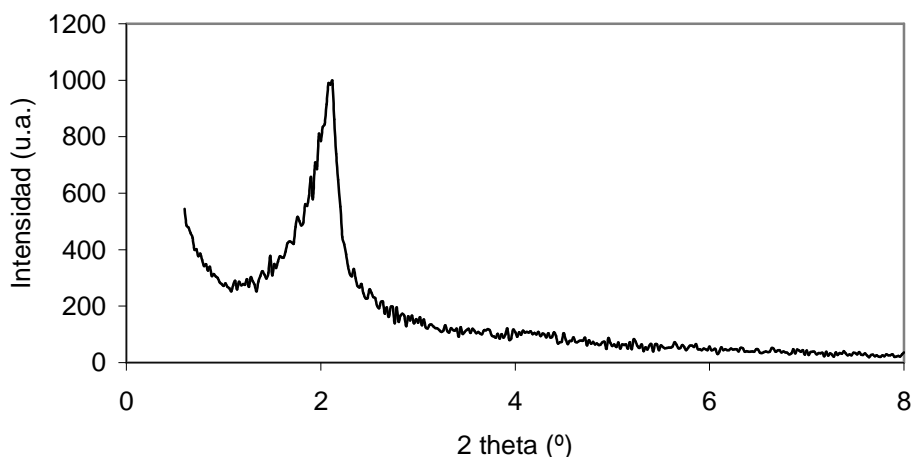
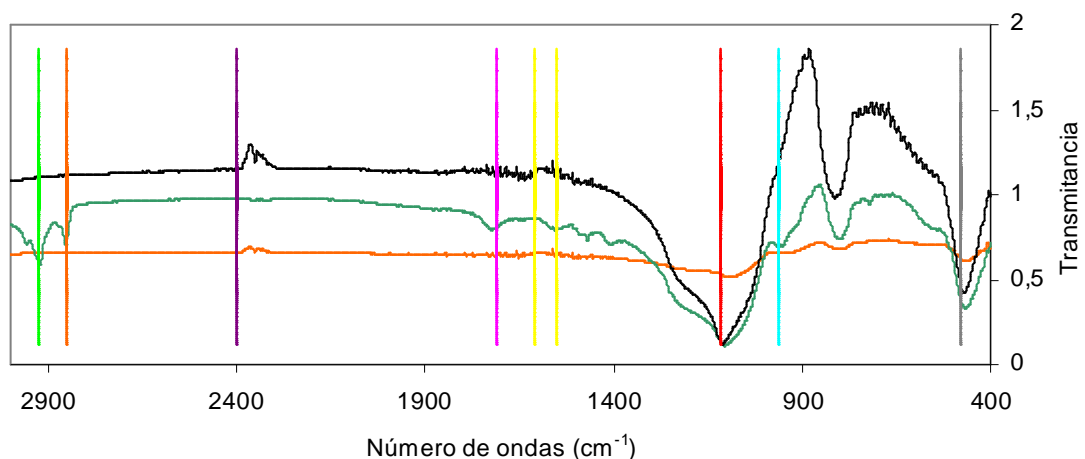


Figura 11. Dispersión de rayos X a ángulo bajo para la muestra MYMA 006 (ácido láurico).

Los sólidos obtenidos también se han caracterizado mediante espectroscopía infrarroja (IR). Esta técnica, que se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas, lo que provoca una transición vibracional de la molécula, puede ayudar a comprobar si las sales de ácido graso se han incluido en la estructura silícea.



— MYMA 010 (Blanco)	— MYMA 008 (Láurico)	— MYMAC 008 (Láurico calcinado)
— CH2 asimétrico (2926)	— CH2 simétrico (2853)	— Amonio cuaternario (2400)
— C=O saturado (1710)	— Sales carboxílicas (1610)	— Sales carboxílicas (1550)
— O-CH2 (1114)	— Si-OH (965)	— Si-O-Si (478)

Figura 12. Análisis FT-IR de la muestra MYMA 008, con ácido láurico como surfactante: sin calcinar, calcinada y con el blanco.

La figura 12 recoge los espectros de infrarrojo tanto del blanco como de las muestras preparadas con ácido láurico, para poder así establecer comparaciones y extraer conclusiones, de modo ilustrativo. Mientras que en el anexo C se encuentran los espectros de IR de todos los sólidos obtenidos, lo que cerciora la total similitud de los espectros.

La aparición de un solo pico intenso (en vez de toda una serie de pequeños picos en la región comprendida entre 400 y 650 cm⁻¹) indica que en los materiales

mesoporosos descritos no existe un ordenamiento a larga distancia de los tetraedros SiO_4 que conforman el esqueleto, es decir, no tienen estructura cristalina. El análisis de espectros de rayos X conduce a la misma conclusión, ya que se constata la ausencia de reflexiones correspondientes a valores pequeños -unos pocos ángstroms- de distancias interplanares.

Además de la ausencia de orden en la configuración espacial de la red tetraédrica, ésta se caracteriza también por contener un número muy reducido de defectos de conectividad, es decir, que casi todos y cada uno de los tetraedros está conectado a otros cuatro compartiendo átomos de oxígeno. En el caso en que un átomo de oxígeno de un vértice de un tetraedro no esté compartido con otro vecino, se forma un grupo silanol, Si-OH . La presencia de estos grupos en el material da lugar a la aparición de una banda alrededor de 950 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, que es muy pequeña en los materiales sintetizados.

La vibración a 1710 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo del ácido carboxílico saturado empleado como surfactante, junto con las bandas a 2853 (~ 2850) cm^{-1} y 2926 (~ 2950) cm^{-1} debidas a los modos de vibración tensorial simétrico y asimétrico, respectivamente, de los enlaces CH_2 . Dichas señales no aparecen ni en el blanco ni en la muestra calcinada, lo que indica que se deben al tensoactivo incorporado a la estructura, y que desaparece con la calcinación.

La incorporación del surfactante se puede poner de manifiesto mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica mide la pérdida de peso (o ganancia) en función de la temperatura en una atmósfera gaseosa controlada (aire sintético o nitrógeno).

En la figura 13 se representan las pérdidas de peso (%) frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la serie completa de los 4 ácidos grasos objeto de estudio, junto con un blanco.

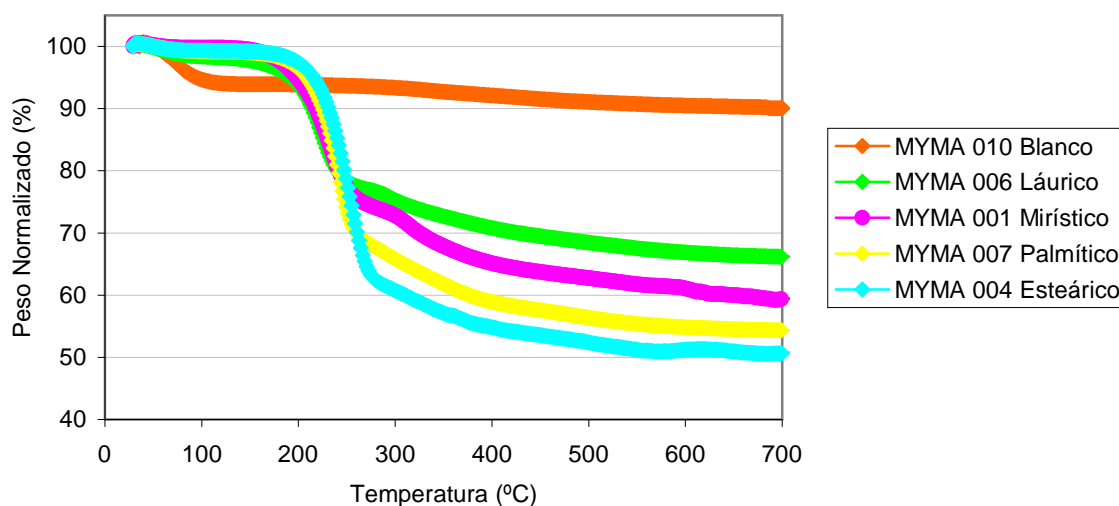


Figura 13. TGA comparativo de los cuatro ácidos grasos con el blanco.

Los termogramas se realizan sobre muestras que han sido previamente secadas en estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para eliminar el agua. De tal forma que se observa que no hay pérdida de peso en los alrededores de los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura excepto en el blanco. Este hecho indica que el empleo de surfactante da lugar a materiales hidrófobos, mientras que la ausencia de ácido graso da lugar a un material hidrófilo.

Se observa que hay un único escalón de pérdida entorno a los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las muestras preparadas con ácido graso. Se intuye una correlación entre la temperatura a la

que comienza la pérdida y la masa molecular del surfactante, como era de esperar. Aunque la diferencia en la longitud de cadena es tan pequeña (2 átomos de carbono), que las diferencias están entorno a la desviación experimental. Así mismo, se aprecia una clara evolución ordenada en el aumento de la pérdida de peso con la longitud de la cadena alifática, desde el 33 % del ácido láurico hasta el 50 % del ácido esteárico, frente al 10 % en peso que pierde el blanco a 100 °C. Todo ello induce a pensar que las pérdidas se deben a la eliminación del ácido orgánico incluido en la estructura.

Por la evolución descrita anteriormente podría pensarse que cada micela está formada por un mismo número de moléculas de surfactante, y que la diferencia en la pérdida fuese proporcional a la diferencia de masa atómica de los ácidos grasos. Esta relación no se cumple exactamente, y puede ser debido a la presencia de sales de ácido graso en la superficie del sólido, como parecen indicar los experimentos de XRD.

Aunque la microscopía electrónica de barrido (SEM) no proporciona en general gran información sobre los materiales mesoporosos, ya que estos no presentan ninguna morfología claramente discernible, los sólidos se analizaron con esta técnica para descartar la formación de fases laminares. Dicha técnica proporciona imágenes topográficas de la superficie de un sólido o morfología, con resolución de hasta 5 nm en la actualidad, dependiendo del equipo. La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado forma la imagen con unos aumentos que van de 10 a 50.000 diámetros, con gran profundidad de campo.

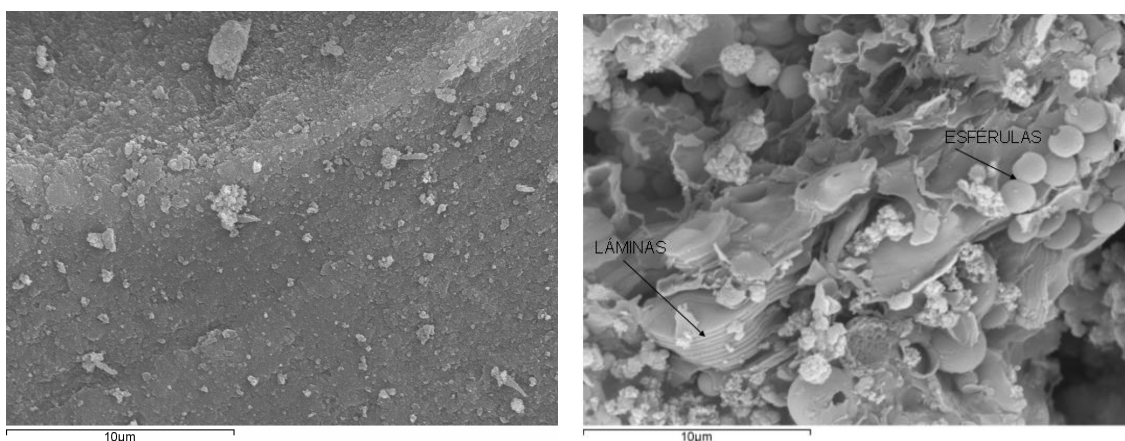


Figura 14. SEM del sólido obtenido sin ácido graso (izquierda) y del sólido obtenido con ácido esteárico (derecha), ambas a 5.000 aumentos.

Todos los sólidos obtenidos muestran una superficie irregular, con cuerpos esféricos y gran cantidad de oquedades, en contraste con el blanco que presenta una superficie regular, poco porosa, como refleja la figura 14. En la tabla 2 se recogen las diferentes texturas observadas.

Ácido graso	Esférulas	Láminas	Fibras	Espirales
Láurico	√	X	X	X
Mirístico	√	√	X	X
Palmítico	√	√	√	√
Esteárico	√	√	X	√

Tabla 2. Recopilación de morfologías observadas mediante SEM.

Los sólidos obtenidos a partir de ácido láurico son los únicos que no muestran estructuras laminares. Mientras que el ácido palmítico favorece la formación de un

entramado de fibras (alguna de ellas, helicoidal) y una gran heterogeneidad en las texturas. Por último, se observó que las muestras con ácido esteárico se contraen al ser bombardeadas con el haz de electrones, esto es debido a su mayor contenido orgánico. En el anexo C se recogen más imágenes tomadas mediante SEM.

Las muestras calcinadas poseen una superficie marcadamente abrupta y gran cantidad de poros de menor tamaño que los sólidos sin calcinar. Y permanecen los cuerpos esféricos ya descritos. Resultan todas muy similares.

Por último, se ha estudiado la adsorción (y desorción) de nitrógeno en las condiciones estándar del nitrógeno líquido de todos los materiales calcinados. Esta técnica se ha convertido en el método más extendido y de uso general para el análisis del volumen y tamaño medio de poros en materiales mesoporosos; así como para determinar la distribución de los mismos y la superficie específica que comprenden. La ecuación que expresa matemáticamente este fenómeno físico se debe a Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET.

El tipo de isoterma BDDT (en honor a Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; y Teller, E., que establecieron la primera clasificación) descrito en todos los casos es el IV, con un comienzo a bajas presiones del tipo II, siendo el rasgo distintivo su lazo de histéresis entre la adsorción y la desorción. Dicho tipo de isoterma es característica de los sólidos mesoporosos; es decir, adsorbentes que tienen un tamaño de poro de entre 2 y 50 nm (según la clasificación recomendada por la IUPAC). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. La percolación nos dice cómo la interconectividad de las diferentes regiones de un sistema poroso dado afecta a sus propiedades globales. También nos informa acerca de cuál es la fracción de volumen de zonas permeables por debajo de la que la permeabilidad global se vuelve cero ^[25].

En la tabla 3 se recogen los parámetros más empleados para caracterizar la porosidad de los sólidos. Las muestras que al final llevan dos letras C en su nombre es porque están recalcinadas.

Wu y colaboradores ^[14] emplean un surfactante aniónico SDS (dodecilsulfato sódico o también conocido como laurilsulfato sódico) para la preparación de materiales porosos y obtienen sólidos con un diámetro de poro BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de 2,5 nm, un área superficial BET de 678 m²/g y un volumen de mesoporo de 0,490 cm³/g. En el caso aquí presentado, empleando sales de ácido graso, se han obtenido valores de área superficial BET comprendidos entre 125 y 418 m²/g, con un coeficiente de correlación de la regresión lineal de tres nueves, como mínimo, en todos los casos; salvo para la muestra de esteárico recalcinada, que no ha podido calcularse.

Revisando los valores, se aprecia una correlación directa entre el área superficial y la longitud de la cadena alifática desde el ácido láurico hasta el ácido palmítico. Esta tendencia se rompe de forma abrupta en el material preparado con ácido esteárico. De modo que se ha hallado un punto de ruptura, en el que la longitud de la cadena carbonada es tan larga que comienza a replegarse y alojarse de forma no ordenada, dando lugar a poros de mayor tamaño, con una distribución más irregular y menor área superficial.

Muestra	Ácido graso	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} * (cm ³ /g)	BJH diámetro poro Adsorción (nm)	BJH diámetro poro Desorción (nm)	Diámetro del poro en el máximo (nm)	FWHM** (nm)
MYMAC 006	Láurico	128	0,146	13,8	12,2	2,4	1,5
MYMAC 008	Láurico	125	0,153	10,1	9,8	2,2	1,5
MYMAC 001	Mirístico	183	0,312	8,0	6,8	3,3	1,8
MYMAC 002	Mirístico	418	0,581	6,1	5,5	3,3	1,3
MYMACC 002	Mirístico	328	0,459	6,1	5,5	3,4	1,5
MYMAC 007	Palmítico	174	0,333	15,0	13,5	3,8	---
MYMACC 007	Palmítico	176	0,367	10,9	9,8	3,8	--
MYMAC 009	Palmítico	305	0,398	6,7	6,0	2,2	---
MYMAC 003	Estearico	122	0,312	13,2	11,9	4,8	5,3
MYMACC 004	Estearico	< 5	0,249	98,2	114,5	87,0	---

* P/P₀ = 0,9801 ± 0,0065

** FWHM (*Full Width at Half Maximum*, anchura del pico a mitad de la altura)

Tabla 3. Parámetros característicos para sólidos porosos.

Las muestras recalcinadas falsean ligeramente los datos; puesto que al recalcar se vacía un mayor número de poros y el área BET debería aumentar y, sin embargo, desciende. Este hecho se debe a que el proceso de calcinación ha sido irregular y menos efectivo al llevarse a cabo en 2 fases y someter así al sólido a varias exposiciones bruscas a temperatura elevada, ya que la eliminación térmica del tensoactivo provoca generalmente una contracción de la ordenación atómica, puesto que se produce la condensación parcial de los grupos silanol Si-OH presentes en el material original. De tal forma que la contracción es mucho mayor con una recalcinación.

Los diámetros de poro BJH entre adsorción y desorción se diferencian ligeramente porque hay un lazo de histéresis, debido a que la condensación capilar se produce a una presión diferente a la que se produce la evaporación en el poro, a causa de la geometría del mismo, y por ello se describe una isoterma del tipo IV como la que se muestra a continuación, en la figura 15. Las características distintivas de estas isotermas son sus ciclos de histéresis tipo H₃, que se relacionan con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas; comportamiento típico de arcillas pilareadas. La parte inicial (P/P₀ = 0,1 – 0,4) de este tipo de isotermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, ya que sigue el mismo curso correspondiente a una isoterma tipo II. En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la

forma clásica que se observa en sólidos donde predominan mesoporos. A $P/P_0 = 0,5$ se observa el efecto tensil, atribuible al rompimiento de la capa adsorbida del adsorbato líquido [4, 22, 23].

El valor de presión parcial de nitrógeno al que se llenan los mesoporos está directamente relacionado con su tamaño, mientras que la amplitud del intervalo de presiones parciales en el que se produce el llenado de los mismos suministra una indicación de la amplitud de su distribución de tamaños [22].

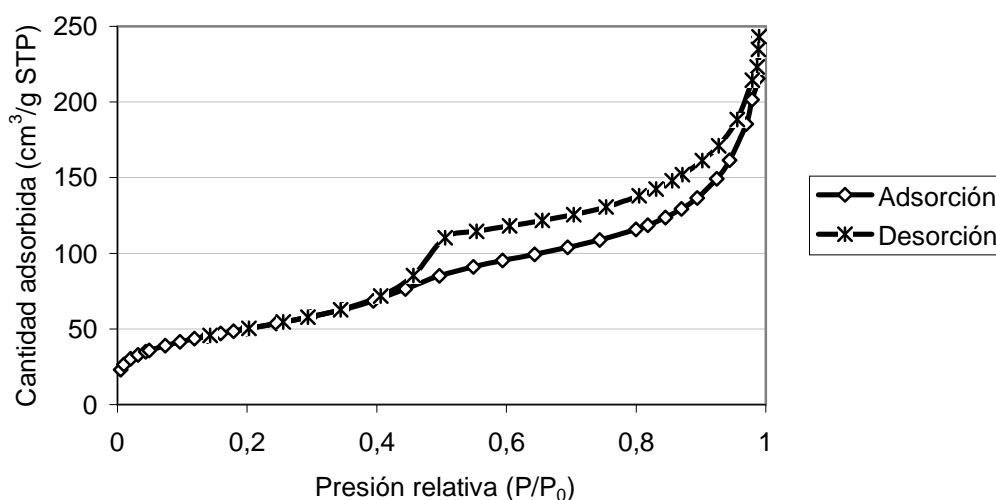


Figura 15. Representación lineal de la isoterma de adsorción-desorción para la muestra MYMAC 001.

Hay dos parámetros característicos del poro, que ocupan las 2 últimas columnas de la tabla 3, y se extraen de la representación lineal de la distribución del tamaño de poro para la adsorción, y que son: el diámetro del poro en el máximo y la anchura del pico a la mitad de la altura del máximo, ambos expresados en nanómetros. La primera magnitud se mueve en valores típicos del MCM-41 (1,5-10 nm) y concuerda con lo descrito por Wu y colaboradores [14]. El diámetro de poro depende, básicamente, del tamaño de las micelas que actúan como plantillas en la síntesis del material, por lo que es lógico un aumento con la longitud de la cadena alifática del surfactante empleado. Y la segunda magnitud, que es un reflejo directo de la estrechez del pico principal, aporta un dato muy uniforme para todos los casos, salvo para el esteárico, que ya se ha anunciado que introducía un punto de ruptura.

En general, las distribuciones de poros son algo heterogéneas; si bien, en la mayoría de los casos se aprecian picos agudos o, lo que es lo mismo, distribuciones más o menos estrechas (figura 16). En consonancia, las anchuras de los picos a la mitad de la altura tienen valores entre 1,3 y 5,3 nm, muy por encima de los 0,4 nm reportados para algunos MCM-41 [3].

A continuación, en la figura 16, se representa la curva de distribución del tamaño de poro para la adsorción en escala lineal para algunos de los materiales sintetizados.

Señales estrechas indican que la ocupación de los mesoporos se realiza a presiones relativas similares, manifestando homogeneidad en poros de estas dimensiones.

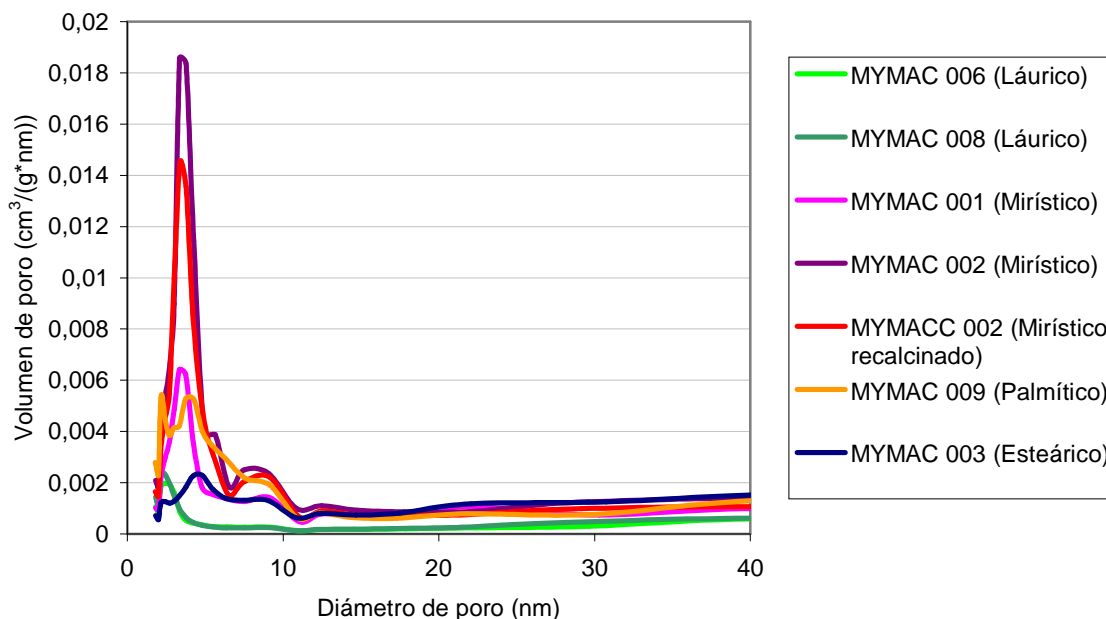


Figura 16. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/dD) para adsorción en escala lineal.

Las muestras más representativas de picos estrechos y altos son las de láurico y mirístico, aunque este aspecto de las primeras se aprecia a una escala menor. Las gráficas por separado se adjuntan en el anexo C. La distribución para palmítico presenta un sistema poroso bimodal, con radios de 2,2 y 3,8 nm aproximadamente. Mientras que el ácido esteárico muestra varios picos anchos e irregulares, que en ocasiones ni ha permitido calcular el parámetro FWHM.

El volumen del poro indica la cantidad máxima de moléculas que pueden ser adsorbidas y se expresa, generalmente, como cm^3 por gramo de material. Se ha obtenido una serie de valores distribuidos entre el intervalo de 0,581 y 0,146 para las muestras MYMAC 002 y MYMAC 006, respectivamente. Por último, el volumen de microporo es un valor negativo o muy próximo a cero en todos los casos, de lo que se deduce que no hay microporos.

Como se ha indicado anteriormente, algunas de las síntesis se han llevado a cabo en varias ocasiones para verificar la repetitividad del proceso y la coherencia de la caracterización realizada. En el anexo C se recogen gráficas comparativas de las repeticiones para 2 de los 4 ácidos grasos empleados para algunas de las técnicas aplicadas.

En base a todas las observaciones descritas y caracterizaciones recogidas en este apartado, se puede afirmar que los ácidos grasos se introducen en la estructura y participan activamente en la síntesis, obteniéndose sólidos mesoporosos amorfos. Cabe destacar la obtención de un material mesoestructurado para el uso de ácido láurico, y parcialmente para el ácido mirístico, tal y como se pretendía en el objetivo de este proyecto. Asimismo, se encuentra que los materiales preparados con ácido palmítico presentan el máximo de área superficial, por lo que aumentar la longitud de la cadena alifática no supone un aumento del área superficial, como se observa en el sólido obtenido empleando ácido esteárico.

3.1.2.- SÍNTESIS CON ÁCIDO PALMÍTICO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN.-

Las condiciones de trabajo propuestas fueron muy suaves, 100°C durante 20 horas, para evitar la formación de fases indeseadas que se crean en condiciones de temperatura y presión más agresivas como podrían ser el cuarzo o ciertos silicatos laminares. En esta línea, se realizaron ensayos a condiciones más extremas para ver las desviaciones posibles, y se obtuvieron sólidos de olor desagradable y color oscuro, con gran cantidad de pérdida de disolución durante la reacción, en la mayoría de los casos. Algunas calcinaciones produjeron sólidos grises.

El análisis termogravimétrico indica variación tanto en la pérdida de peso como en la zona de la pérdida, respecto de la muestra de referencia, la MYMA 009. Al representar la derivada del peso respecto del tiempo frente a la temperatura, los mínimos marcan lo que en el análisis termogravimétrico con escalones de pérdida, lo que hace más evidente las diferencias. En las muestras hay un comportamiento variado entre un mínimo y dos, que indica la diferente introducción del ácido en la estructura.

Todos los datos recogidos en este proceso se adjuntan en el anexo E, y se llega a la conclusión de que las condiciones de reacción fijadas de 100 °C durante 20 horas son adecuadas para la síntesis propuesta, sin necesidad de profundizar más en este aspecto.

3.1.3.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y CON UN AMINOÁCIDO QUIRAL.-

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos empleando como agente estructurante sales de ácido graso aquirales en presencia de L-prolina (L-Pro), un aminoácido quiral. Un compuesto quiral puede guiar la ordenación del surfactante aquiral para dar lugar a agregados helicoidales quirales entorno a los cuáles se forme la estructura polimérica silícea. Esta estrategia ha sido empleada con éxito por Che y colaboradores ^[16], así como en el PFC de Susana Lacasta, ya mencionado en los antecedentes.

Las condiciones de síntesis son similares a las descritas en el apartado anterior. En primer lugar, se disuelve el ácido graso correspondiente, se neutraliza y ajusta el pH ($\text{pH}_{\text{inicial}} \approx 9$), para asegurar que el ácido esté desprotonado, favorecer la condensación de las fuentes de silicio y conseguir que el aminoácido esté en forma zwitteriónica. Este último hecho, teóricamente, debe favorecer las interacciones electrostáticas entre las sales de ácido graso y la fuente primaria de silicio (TMAPS), así como ayudar a transferir la quiralidad de los agregados helicoidales a la matriz silícea. Posteriormente, se añaden el resto de reactivos manteniendo la L-Pro en relación 1 molar con el surfactante aniónico (ácido graso), y en relación 0,5 con la fuente primaria de silicio (TMAPS). En el anexo F figura la tabla 13 con los experimentos y condiciones empleadas, para los cuatro ácidos carboxílicos (láurico, mirístico, palmítico y esteárico) que vienen siendo empleados. La presencia del aminoácido tiene un efecto amortiguador respecto a la evolución del pH durante la reacción, ya que en las condiciones de trabajo se encuentra en un estado intermedio entre el zwitterión y el anión.

En general, la presencia de L-Pro conduce a un ligero aumento en la cantidad de sólido sintetizado para unas condiciones de reacción similares, siendo el efecto más

acusado para el ácido esteárico (desde un 14 % para el ácido láurico, hasta un 50 % para el ácido esteárico; para los otros 2 ácidos no hay valores similares de pH que sirvan de comparación). Asimismo, manifiesta un mayor carácter hidrófilo de los sólidos sintetizados, ya que el proceso de secado a 100 °C durante 2 horas no consigue eliminar toda el agua.

La caracterización de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo con las técnicas empleadas en el apartado anterior y se compararán los resultados con los obtenidos anteriormente, para analizar el efecto de la adición de L-Pro en los materiales obtenidos.

Los difractogramas de XRD son similares a los de los materiales sin adición de L-Pro, tanto de las muestras calcinadas como sin calcinar. Se caracterizan por un pico ancho centrado en 22 ° y un pico o descenso de señal en el límite inferior de detección del equipo, lo que es indicativo de un material amorfo y quizás, mesoporoso. Por otra parte, hay una serie de picos agudos e intensos que indican la presencia de una fase cristalina. Los picos intensos y agudos presentes, como se observa en la figura 17, coinciden con los detectados en las muestras preparadas sin L-Pro, y con los recogidos en el anexo B, para los ácidos grasos. Lo que parece indicar que se deben a restos de sal de ácido graso, que haya quedado adherida superficialmente, resistiendo al proceso de lavado. En el anexo F se recogen comparativamente los difractogramas asociados a los sólidos analizados.

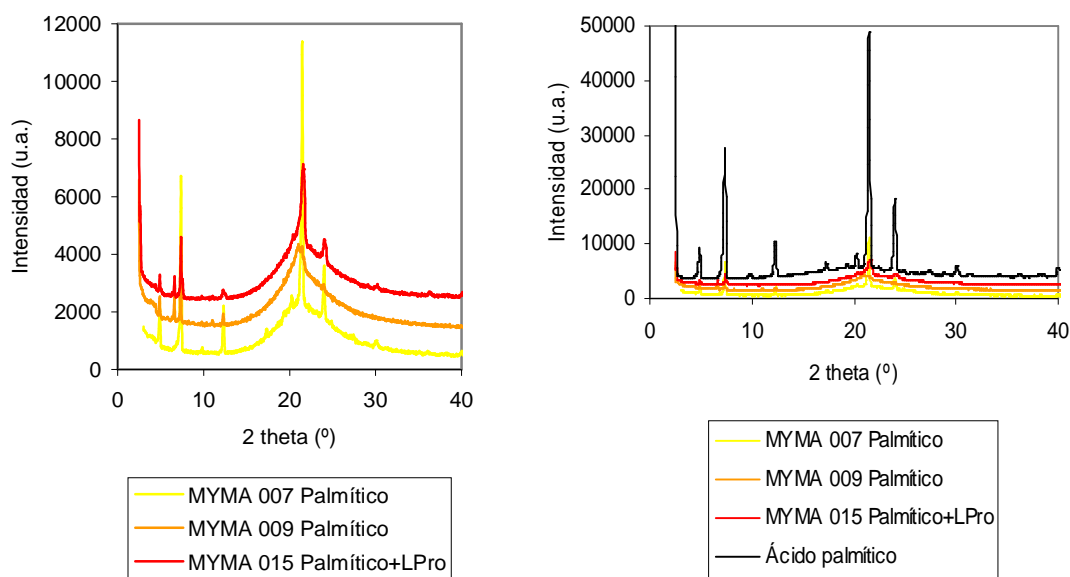


Figura 17. XRD comparativa para la síntesis con ácido palmítico, con y sin L-prolina (izquierda). En la figura de la derecha se ha incorporado el difractograma del ácido palmítico.

Debido a la bajada observada en los difractogramas en el límite de detección: $2\theta = 2,5 - 3^\circ$, se analizaron las muestras mediante dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXD).

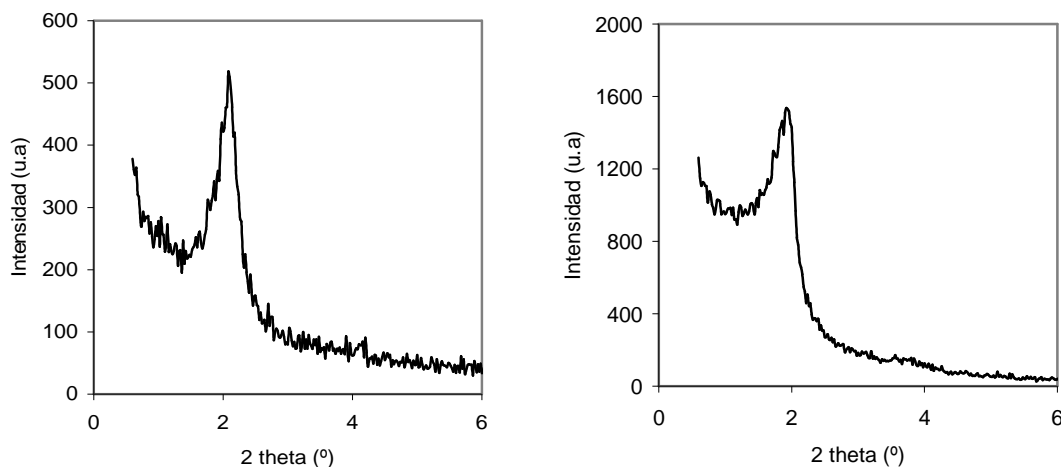


Figura 18. Difracción de rayos X a ángulo bajo para las muestras MYMA 012, láurico con L-Pro, (a la izquierda) y MYMA 014, mirístico con L-Pro, (a la derecha).

En la figura 18 se puede apreciar la obtención de un intenso pico a ángulo bajo mediante el uso del ácido láurico como surfactante en presencia de L-Pro, centrado en $2\theta = 2^\circ$, como en el caso descrito sin el aminoácido. Además, se dibuja un segundo pico de menor intensidad entorno a $2\theta = 4^\circ$. Este comportamiento se reproduce para el ácido contiguo, el mirístico. Aunque comienza a desdibujarse el pico intenso. En la figura 60 del anexo F, se ve como para el ácido palmítico el pico intenso a 2° sólo es un anuncio de una estructura amorfa; mientras que para el ácido esteárico, ni siquiera se encuentra presencia de tal pico. Los picos detectados a ángulos bajos para los sólidos MYMA 012 y MYMA 014, son la prueba de la obtención de una sílice mesoestructurada, como los sólidos tipo MCM-41 o L-P COMS, respondiendo al objetivo que se persigue conseguir en este proyecto.

Los espectros de FT-IR no aportan ninguna información sobre la presencia del aminoácido, como refleja la figura 19. Esto puede ser debido a su ausencia o a lo diluido que se encuentre en el sólido. Esto daría lugar a señales poco intensas y, además, la señal del grupo carbonilo del aminoácido coincide con la del ácido graso, por lo que no se podrían distinguir. En adición a lo anterior, para el caso con aminoácido, no se observa aparición o desaparición de ningún pico.

En el anexo F se recoge una gráfica comparativa para 3 de los 4 ácidos grasos empleados con L-Pro, en la figura 62, cuya única misión es evidenciar la total similitud de los espectros infrarrojos para todas las muestras, con la única diferencia de que los picos debidos al enlace C-H₂ se hacen más intensos con la longitud de la cadena alifática del surfactante aniónico.

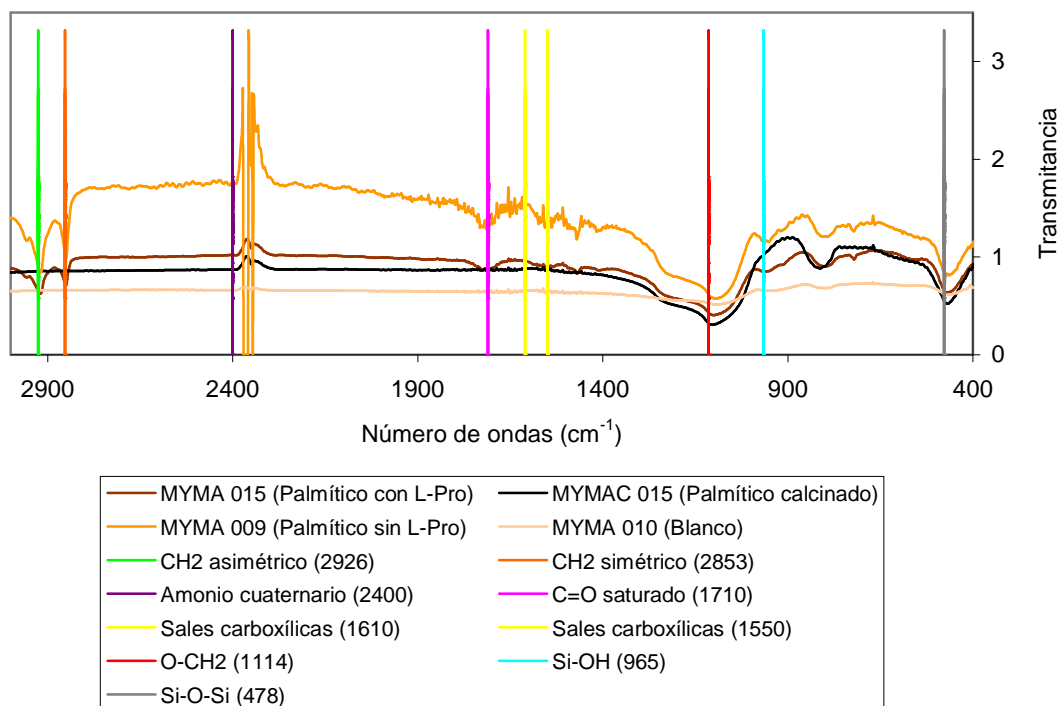


Figura 19. FT-IR comparativa para el ácido palmítico: con L-Pro, con L-Pro calcinada, sin L-Pro y con el blanco.

Como se observa en la figura 20, los termogramas de las muestras con y sin prolina son muy similares. Cabe destacar que los sólidos obtenidos con L-Pro presentan una pérdida de agua a pesar de haber sido sometidos al mismo tratamiento térmico (100 °C, 2 h) que las muestras sin aminoácido, y una suavización del segundo escalón de pérdida de masa situado hacia 300 °C.

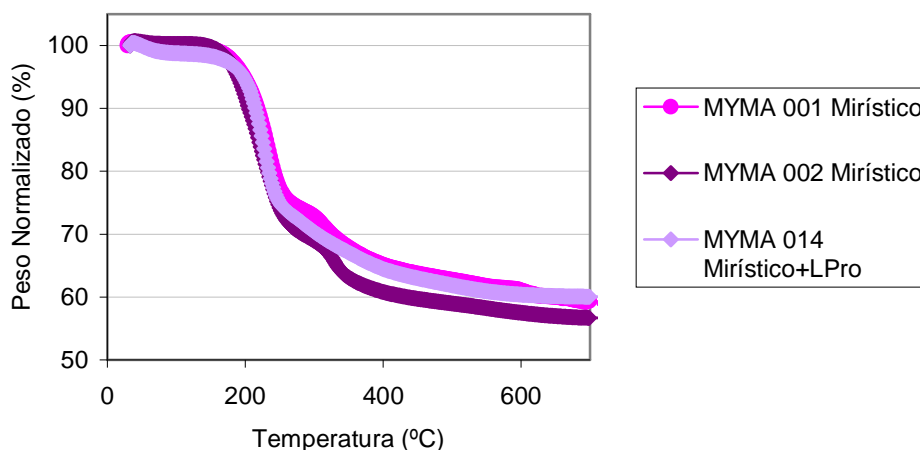


Figura 20. TGA comparativo de sólidos sintetizados con ácido mirístico como surfactante sin L-prolina y con L-prolina.

Las muestras, al calcinarlas (650 °C, 4 horas), pierden una cantidad de peso similar a la indicada en el análisis termogravimétrico y mantienen el color blanco, salvo la MYMA 011, de ácido esteárico con L-Pro. Ya se observó un punto de ruptura en la caracterización de los sólidos sin aminoácido para este surfactante, que se ha hecho más

profundo con la presencia de L-Pro. El sólido tras calcinación quedó de color gris y perdió un 72,74 % de peso frente al 50,19 % expresado por TGA, que se asocia a un alto contenido en agua, así como a mayor cantidad del ácido graso adherida a la superficie del sólido obtenido, puesto que es la muestra que mayor cantidad de picos manifiesta en XRD. En el anexo F se detallan los datos experimentales acerca de las calcinaciones en la tabla 15.

Las imágenes SEM de los sólidos obtenidos muestran nuevamente una superficie muy irregular, con gran cantidad de oquedades de tamaño similar a las anteriores, pero varía ligeramente la morfología observada, distinguiéndose más claramente cada surfactante. La tabla 4 recoge las texturas apreciadas en presencia de L-Pro. En este caso no se observan ni fibras ni ordenaciones espirales, como en el 3.1.1.

Ácido graso	Esférulas	Láminas
Láurico	√	√
Mirístico	√	X
Palmítico	√	√
Esteárico	X	√

Tabla 4. Recopilación de morfologías observadas mediante SEM.

El sólido obtenido empleando ácido láurico y L-Pro presenta numerosas capas laminares y tan sólo, algunas esférulas. Mientras que cuando el surfactante es el ácido mirístico predominan las estructuras esféricas. Sin embargo, con el ácido palmítico hay una morfología menos definida, que alterna escasas esferas y algunas capas ordenadas, con gran cantidad de irregularidades. Finalmente, el ácido esteárico no muestra esférulas; sólo hay un complejo entramado de superficie escarpada con ciertas láminas emergentes. Por lo tanto, la introducción de la prolina ha modificado la morfología de las muestras, conduciéndolas hacia una superficie más rugosa y, por tanto, más próxima a la de los materiales mesoporosos, que es el objetivo perseguido. En el anexo F se recoge una micrografía representativa de cada uno de los sólidos obtenidos con L-Pro sin calcinar.

Las muestras calcinadas son indistinguibles las unas de las otras por su gran semejanza, y nuevamente poseen una superficie marcadamente abrupta y gran cantidad de poros de menor tamaño que los sólidos sin calcinar, correspondientes a la desaparición de la materia orgánica por el tratamiento térmico.

Los datos de adsorción (y desorción) de nitrógeno para los compuestos preparados con L-Pro se recogen en la tabla 5.

Los valores para el área superficial BET están comprendidos entre 76 y 252 m²/g, aumentando desde el láurico hasta el palmítico; mostrando una gran caída para el esteárico, hasta 65 m²/g, que es incluso inferior a la obtenida con el de cadena más corta, el láurico. Así que el ácido esteárico sigue marcando una rotura en la línea comparativa. Todos estos valores están muy por debajo de los obtenidos cuando no se añade aminoácido. Esto es, la adición de L-Pro causa una disminución del 40% del área superficial cuando el surfactante es el ácido láurico o mirístico. Mientras que cuando el tensoactivo es el ácido palmítico la reducción del área superficial es del 20%. Finalmente, el ácido esteárico sigue desmarcándose, puesto que si ya de por sí poseía la menor área superficial, es el que mayor pérdida demuestra, siendo del 50 %. Así pues, el efecto de la prolina sobre la estructura parece que incorpora un alejamiento del

objetivo; sin embargo, que haya menor área superficial también puede ser debido a una disminución del tamaño del poro y mayores irregularidades en el mismo, lo que dificulta la adsorción de las moléculas de nitrógeno en su interior, y que está en total concordancia con los valores de tamaño del poro. Así es que se ha producido una contracción en la ordenación porosa.

Muestra	Ácido graso	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro}^* (cm ³ /g)	BJH diámetro poro Adsorción (nm)	BJH diámetro poro Desorción (nm)	Diámetro del poro en el máximo (nm)	FWHM ** (nm)
MYMAC 012	Láurico	76	0,102	9,9	8,7	2,4	1,5
MYMAC 014	Mirístico	112	0,154	7,8	7,0	2,4	2,9
MYMAC 015	Palmítico	252	0,331	7,5	6,7	2,2	---
MYMAC 011	Esteárico	65	0,315	23,1	18,7	30,2	---

* $P/P_0 = 0,9793 \pm 0,0016$

** FWHM (*Full Width at Half Maximum*, anchura del pico a mitad de la altura)

Tabla 5. Parámetros característicos para sólidos porosos.

El tipo de isoterma BDDT descrito en todos los casos es el IV, característica de los sólidos mesoporosos, como se pretendía conseguir. Los diámetros de poro BJH se diferencian ligeramente, lo que era de esperar por el ciclo de histéresis presente en la isoterma, tipo H₃, que se puede apreciar en la figura 21. Estos valores de diámetros de poro descienden del láurico al palmítico, sufriendo un brusco y desproporcionado aumento para el esteárico. Desproporcionado porque es más del doble del observado para el láurico, y porque se incrementa la diferencia para el tamaño de poro entre la adsorción y la desorción, puesto que para los otros 3 de la serie es del orden del 10 %, mientras que para el esteárico es del 20 %.

El valor de presión parcial de nitrógeno al que se llenan los mesoporos está directamente relacionado con su tamaño, y para los 3 primeros ácidos de la serie se aprecia en $P/P_0 = 0,4$, pero para el último ácido se encuentra en $P/P_0 = 0,65$ (la figura 69, en la que se observa este valor, se encuentra en el anexo F), claramente superior. Lo que está en total concordancia con los valores para el diámetro de poro BJH descritos y con el diámetro del poro en el máximo, recogido en la tabla 5 y extraído de la figura 22. A pesar del gran tamaño de poro exhibido por el esteárico, sigue estando dentro del rango del mesoporo (en términos medios), entre 2 y 50 nm, pero muy alejado del MCM-41 (1,5-10 nm).

Si el valor de presión parcial de nitrógeno al que se llenan los mesoporos está directamente relacionado con su tamaño, la amplitud del intervalo de presiones parciales en el que se produce el llenado de los mismos suministra una indicación de la extensión de su distribución de tamaños. Esto es, el esteárico presenta una gran pendiente para el lazo de histéresis, el doble que los otros 3 miembros de la serie, y su distribución de tamaños es mucho más amplia.

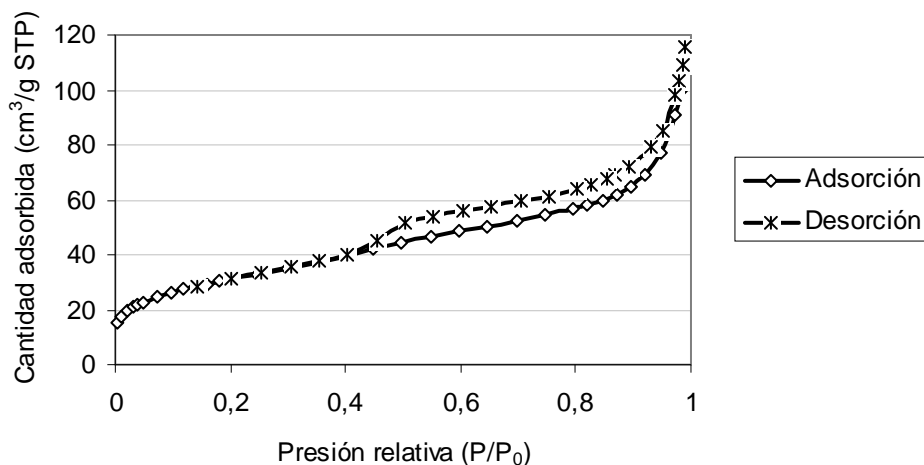


Figura 21. Representación lineal de la isoterma de adsorción-desorción para la muestra MYMAC 014, con ácido mirístico como surfactante y con L-prolina.

La figura 22 muestra la curva de distribución del tamaño de poro para la adsorción en escala lineal para los 4 ácidos de la serie. El de señal más estrecha es el ácido láurico y, por tanto, el de menor parámetro FWHM en la tabla 5 y, así pues, el que presenta mayor homogeneidad en el tamaño de poro. Este indicativo característico va aumentando según aumenta la longitud de la cadena alifática del surfactante aniónico. Así mismo, se va apreciando un desdoblamiento bimodal en el caso del mirístico, que se acentúa para el palmítico, y llega a su máxima expresión para el esteárico; dónde el segundo pico supera al primero en altura, y tiene una anchura realmente grande en comparación con los demás, de 48 nm. De modo que el efecto de la L-Pro permite realizar unas comparaciones más claras en la serie.

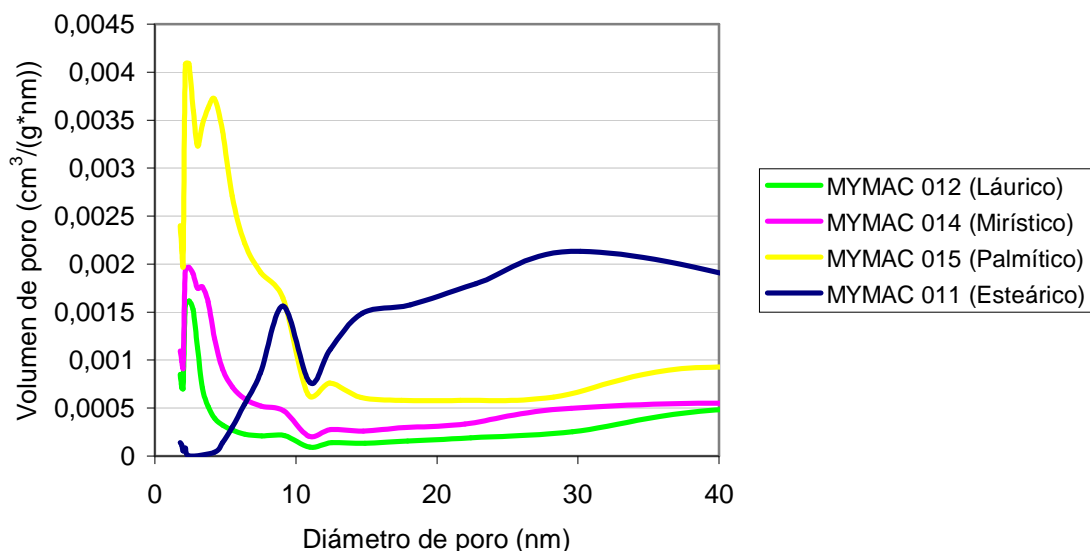


Figura 22. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/dD) para adsorción en escala lineal.

Finalmente, la unión de todos estos parámetros conduce al volumen de poro recogido en la tabla 5, que para los 2 primeros ácidos de la serie tiene valores inferiores a los obtenidos sin aminoácido y, del mismo orden, para los 2 últimos. Sin embargo, el

volumen de microporos en esta serie de ensayos es destacable. Aunque resulta ser un valor muy pequeño, muestra una gran agrupación: $0,0019 \pm 0,0004 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que conduce a plantearse la presencia de un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que 2 nm) que conectan entre sí los canales de mayor tamaño, de un modo similar al descrito en la bibliografía ^[22, 26] para SBA-15, cuyo detalle gráfico se encuentra en el anexo F. Esta observación resulta interesante porque el mecanismo de síntesis para SBA-15 parte de un tensoactivo no iónico, que se puede asemejar al estado zwitteriónico de la L-Pro. Si bien, hay que tener en cuenta que sólo en el SBA-15 se ha demostrado la existencia de tales microporos ^[26]. Con lo cuál, no se han encontrado para el MCM-41, material al que se aproximan estas muestras, de acuerdo a los espaciados atómicos deducidos de SAXD.

Experimentalmente, no hay una manifestación clara de la inclusión de la L-Pro en la estructura; sin embargo, sí que produce modificaciones en el proceso de síntesis y en propiedades analizadas, como la porosidad. En base a todas las observaciones descritas y caracterizaciones recogidas en este apartado, se puede afirmar que la incorporación de L-prolina en la síntesis no conduce a su introducción en la estructura; sin embargo, crea una línea comparativa más clara en la serie, haciendo más evidente la ruptura de la tendencia tras el ácido palmítico. En esta misma línea, la introducción de L-Pro hace que se transmita la mesoestructura detectada inicialmente para el láurico, hacia el mirístico, viéndose nítidamente su disipación con el aumento de la cadena alifática. Asimismo, se produce una contracción de la ordenación porosa y es posible la creación de una galería secundaria de microporos. Respecto a la quiralidad de los nuevos materiales, habrá que realizar estudios complementarios como la adsorción selectiva de compuestos quirales o espectroscopía VCD (*Vibrational Circular Dichroism*).

3.1.4.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO BILIAR COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y QUIRAL.-

En concordancia con la línea descrita en los apartados anteriores, se plantea el uso de un compuesto aniónico quiral, en concreto, el ácido cólico. El ácido cólico es un ácido biliar, los cuáles son cada vez más importantes en diferentes campos de la química en los últimos años, con aplicaciones en farmacología, química supramolecular y nanociencia ^[24, 27]. Dichos ácidos forman una gran variedad de organizaciones supramoleculares quirales y, por tanto, se ha considerado interesante investigar su capacidad para actuar cómo plantilla en la síntesis de materiales mesoporosos. No se han encontrado casos descritos en la literatura de ácidos biliares empleados para este menester, por lo que parece interesante trazar esta línea de investigación novedosa.

Ante una renovación tan profunda en el surfactante, la línea de ensayos ha de ser modificada ligeramente. Inicialmente, se lanzan 2 síntesis con ácido cólico como surfactante aniónico, para ver hasta qué punto se le puede calificar como tal, siguiendo las condiciones de reacción ya descritas detalladamente para los ácidos grasos. En dicha síntesis, se obtienen los sólidos MYMA 013 y MYMA 016, pero la cantidad es tan pequeña (28 y 42 mg, respectivamente) que limita su caracterización. Al realizar una reacción con los mismos reactivos, pero a pH más alto, ni siquiera se obtiene un sólido.

Estos resultados hacen plantearnos una combinación del ácido biliar con un ácido graso o con C₁₈TMS, para favorecer así la formación de micelas. Se escoge para tal fin el ácido esteárico, por su mayor longitud cadena y similitud con el C₁₈TMS en el número de carbonos. El C₁₈TMS es un reconocido agente estructurante y fuente

primaria de silicio que ha sido empleado en trabajos previos para obtención del material L-P COMS (descrito en el anexo H).

En todos los casos, se procura mantener el procedimiento descrito para los ensayos precedentes: neutralización y ajuste del pH, un tiempo de envejecimiento de la mezcla después de adicionar todos los reactivos, como mínimo, de 10 minutos, así como llevar la reacción a cabo en autoclave a 100 °C durante, aproximadamente, 20 horas.

Se han llevado a cabo dos reacciones con ácido esteárico y cólico, a un $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7,3$ y en medio alcalino ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 11,6$), que han dado lugar a los sólidos MYMA 017 y MYMA 020, respectivamente. Buscando así ver la influencia del pH y conducir progresivamente las condiciones de reacción a unas similares a las de L-P COMS, que en esta última fase va a ser material de referencia y objeto de comparación.

Como se ha comentado, el ácido cólico se ha empleado junto con el agente estructurante y fuente de silicio C_{18}TMS . Se ha mantenido la relación molar que viene siendo habitual: 1 ácido biliar : 0,5 C_{18}TMS : 5,5 TEOS : 1611 H_2O . El pH inicial se ha fijado entorno a 11, o ligeramente superior, con adición de NaOH como agente mineralizante. Se han realizado dos preparaciones, obteniendo en ambos casos alrededor de 1,100 g de un sólido blanco (MYMA 018 y MYMA 021) esponjoso.

Todos los datos experimentales referentes a los ensayos descritos se encuentran recogidos en el anexo G.

Los difractogramas de XRD de los sólidos MYMA 017 y MYMA 018 muestran las señales características de los compuestos amorfos (figura 71 del anexo G). Sin embargo, el difractograma de SAXD del compuesto MYMA 018 presenta un pico muy intenso y bien definido a $2\theta = 2,2^\circ$ y uno muy poco intenso a $3,6^\circ$. Para la muestra calcinada, se aprecia un desplazamiento de los picos a ángulos mayores, lo que se debe a que durante la calcinación se produce una contracción de la estructura cristalina (figura 23). Así pues, este hecho evidencia la obtención de una sílice mesoestructurada, que es lo que se persigue en este proyecto, ya que otros sólidos tipo MCM-41 y MCM-48 o L-P COMS, también presentan esta clase de picos a ángulos bajos: uno mayor, entorno a $2\theta = 2,2^\circ - 2,5^\circ$, y una serie de picos pequeños que suele variar entre 1 y 4, a ángulos comprendidos entre $2\theta = 2,5^\circ$ y 6° . Figuras representativas de estos casos se recogen en el anexo D.

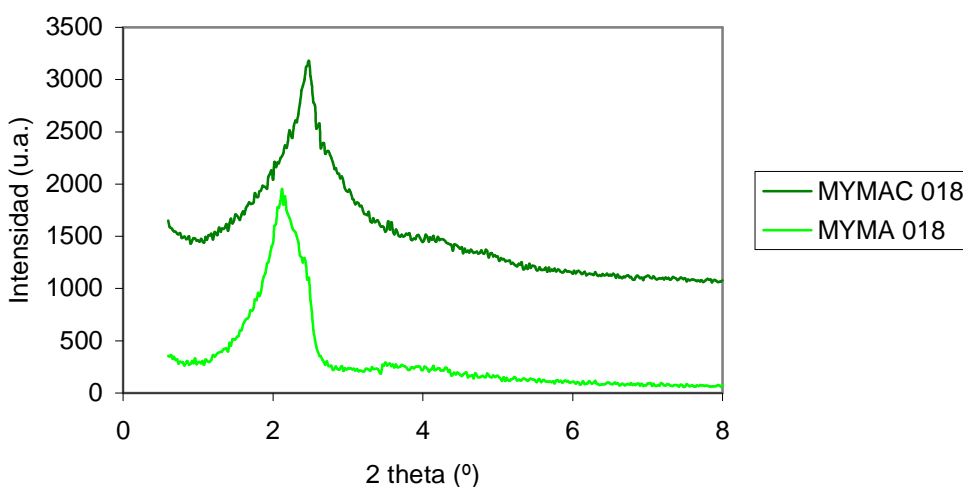


Figura 23. SAXD de la muestra MYMA 018 calcinada y sin calcinar.

Todas las muestras han sido analizadas por FT-IR. Los espectros de los sólidos MYMA 013 y MYMA 016 son similares al blanco, lo que confirma que en las condiciones empleadas el ácido cólico no ha actuado de agente estructurante (figura 72, del anexo G). En la figura 24, se aprecia el mismo trazado para las muestras calcinadas, a pesar de que una es MYMA 018 y la otra es L-P COMS. Lo que era de esperar, ya que la diferencia es el surfactante aniónico: ácido cólico, en la primera, y L-prolina, en la segunda, que se pierde totalmente durante la calcinación. En los espectros de las muestras sin calcinar, no se aprecia ningún pico en la banda característica del grupo funcional carbonilo ($1870 - 1650 \text{ cm}^{-1}$), cuya aportación sería de esperar tanto por parte de la L-prolina como del ácido cólico. Tampoco hay vibración debida al enlace del grupo alcohol, que se debería al ácido cólico, ni al enlace N-C o N-H que marcaría la presencia de L-Pro. Comparando los espectros de MYMA 018 y L-P COMS, se observan leves diferencias: mayor intensidad en la vibración C-H₂ en L-P COMS, y cierta presencia del grupo silanol en el mismo material (ha quedado algún átomo de oxígeno de un vértice de un tetraedro sin compartir con otro vecino). Mientras que para ambos se ven las referencias ya ampliamente descritas para la estructura silícea en el caso de los ácidos grasos como surfactantes aniónicos (3.1.1). Además, en las cuatro muestras comparadas aparece un enlace C-N que proviene del surfactante y agente estructurante: C₁₈TMS. De modo que el uso de L-Pro o de ácido cólico se transforma en una mayor inclusión del C₁₈TMS en la configuración con el aminoácido, pero menor efectividad en la condensación del TEOS.

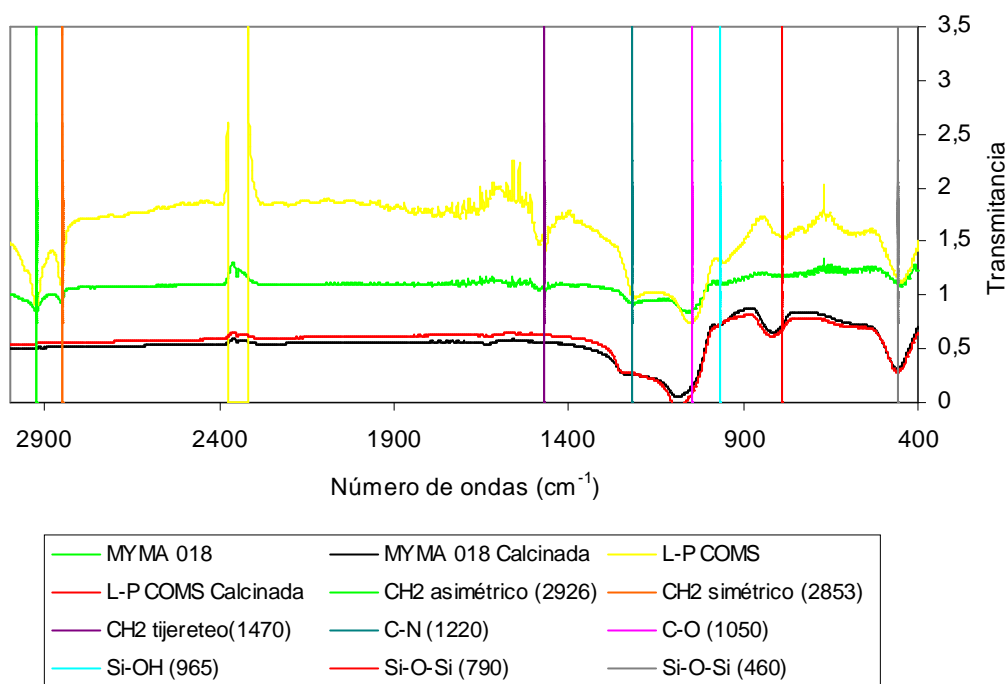


Figura 24. FT-IR comparativa entre la muestra MYMA 018 sin calcinar y calcinada frente al material L-P COMS sin calcinar y calcinado.

Al comparar los termogramas de los sólidos MYMA 018 y MYMA 021 con el del L-P COMS (figura 25) se percibe cierta similitud aunque también se aprecian diferencias. En todos los casos se observa la pérdida de agua, siendo más acusada en el blanco y mínima en los sólidos MYMA 018 y MYMA 021, la pérdida de peso final en todos los casos se sitúa, entorno al 55 %. Sin embargo, para MYMA 018 y MYMA 021 se aprecian 2 pérdidas a 200 °C y a 400 °C, frente a la pérdida única de L-P COMS (220 °C) y el blanco 200 °C. Este hecho se pone más claramente de manifiesto al representar

la derivada del peso respecto del tiempo frente a la temperatura, dónde las pérdidas aparecen como mínimos en la figura 26.

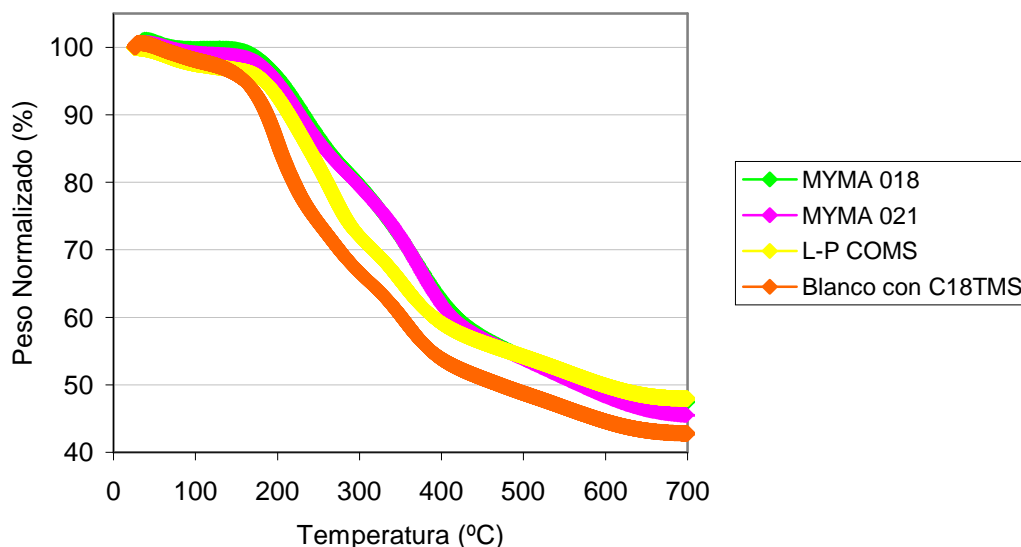


Figura 25. TGA comparativo de los nuevos materiales sintetizados, MYMA 018 y MYMA 021, frente al L-P COMS y el blanco con $C_{18}TMS$.

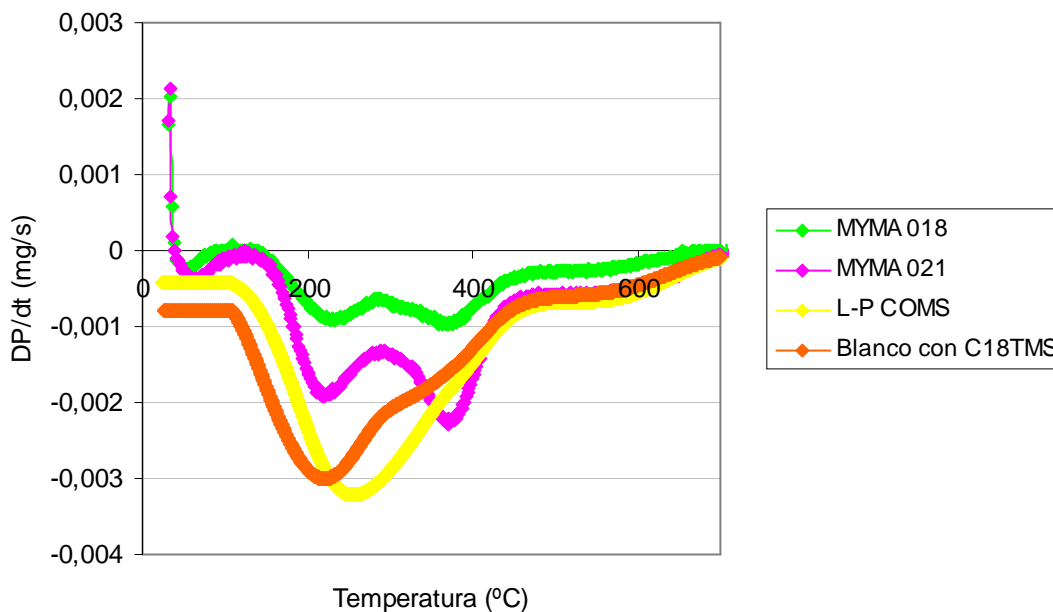


Figura 26. Análisis termogravimétrico derivado comparativo de los nuevos materiales sintetizados, MYMA 018 y MYMA 021, frente al L-P COMS y el blanco con $C_{18}TMS$.

La calcinación se ha llevado a cabo en mufla a 650 °C durante aproximadamente 4 horas. Sólo se han podido calcinar 3 muestras: MYMA 017, MYMA 018 y MYMA 021. Puesto que son las únicas de las que se ha obtenido sólido suficiente como para poder caracterizarlas, teniendo en cuenta la pérdida de peso tras su calcinación.

Las muestras, al ser calcinadas a 650 °C durante 4 horas, pierden una cantidad de peso similar a la indicada en el análisis termogravimétrico y mantienen el color blanco,

salvo la muestra MYMA 017, que adquiere una coloración grisácea. Si un sólido adquiere un color gris durante la calcinación es porque la estructura silíceo no era estable y se han formado silicio libre. Puesto que el silicio se prepara en forma de polvo amorfo amarillo pardo o de cristales negros-grisáceos calentando sílice, o dióxido de silicio (SiO_2), con un agente reductor, como carbono o magnesio, en un horno eléctrico; proceso que manifiesta grandes similitudes con el proceso de calcinación, por lo que podría explicar el oscurecimiento del polvo.

Los termogramas de las muestras calcinadas no presentan pérdida de peso durante el proceso de calentamiento, por lo que se puede afirmar que la calcinación ha sido correcta. En la tabla 17 del anexo G se detallan los datos experimentales referentes a la calcinación.

Las micrografías de SEM de MYMA 13 y MYMA 16 se caracterizan por la predominancia de unas pequeñas esferas. Para la muestra MYMA 17, se observa una intercalación de esférulas con estructuras laminares, como las descritas en el apartado correspondiente a los ácidos grasos como surfactantes aniónicos (3.1.1), al igual que en MYMA 020. Aunque en esta última, se observó cierta ordenación superficial laminar (figura 76 del anexo G), que colapsaba al aproximar el haz de electrones, lo que manifiesta la inestabilidad que va vislumbrándose a lo largo de las pruebas realizadas. Para los sólidos MYMA 018 y MYMA 021, sólo se puede describir un conglomerado irregular, que se recoge en la figura 77 del anexo G. Las muestras calcinadas son indistinguibles las unas de las otras por su gran semejanza y, nuevamente, poseen una superficie marcadamente abrupta y gran cantidad de poros de menor tamaño que los sólidos sin calcinar, correspondientes a la desaparición de la materia orgánica por el tratamiento térmico.

En la tabla 6 se recogen los datos del estudio de adsorción y desorción de nitrógeno de los sólidos MYMAC 017, MYMAC 018, MYMAC 021 y L-P COMS.

Muestra	Surfactantes	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro}^* (cm^3/g)	BJH diámetro poro Adsorción (nm)	BJH diámetro poro Desorción (nm)	Diámetro del poro en el máximo (nm)	FWHM** (nm)
MYMAC 017	Á.Cólico Ácido Esteárico TMAPS	61	0,199	14,8	13,47	3,4	3,1
MYMAC 018	Á.Cólico C_{18}TMS	1.118	0,630	2,6	2,6	2,2	0,5
MYMAC 021	Á.Cólico C_{18}TMS	669	0,583	4,5	4,4	2,1	0,6
L-P COMS	L-Pro C_{18}TMS	951	0,634	2,8	2,8	2,4	0,8

* $P/P_0 = 0,9830 \pm 0,0053$

** FWHM (*Full Width at Half Maximum*, anchura del pico a mitad de la altura)

Tabla 6. Parámetros característicos para sólidos porosos.

De los datos recogidos en la tabla 6 resulta especialmente interesante el valor del área superficial BET de la muestra MYMAC 018 superior a $1.100 \text{ m}^2/\text{g}$, que rebasa los

valores típicos para L-P COMS o MCM-41 ($500 - 1.000 \text{ m}^2/\text{g}$). El valor del área BET del sólido MYMAC 021, obtenido en condiciones similares a la muestra MYMAC 018, es de $669 \text{ m}^2/\text{g}$. La variación en los valores de área BET es habitual en nuevos materiales sintetizados, al variar mínimamente cualquier condición de reacción. Por ejemplo, se observaba una ligera diferencia en el pH.

A partir de ahora se centrará el estudio en el sólido MYMAC 018, que se irá comparando con L-P COMS. El material MYMAC 018 presenta una isoterma BDDT de tipo IV, característica de los sólidos mesoporosos. Los diámetros de poro BJH son iguales, lo que es indicativo de un poro totalmente cilíndrico (o puede que hexagonal, como en el material de referencia, L-P COMS, o MCM-41), lo que también se traduce en la desaparición del ciclo de histéresis, como se refleja en la figura 27, análoga a la que caracteriza a L-P COMS.

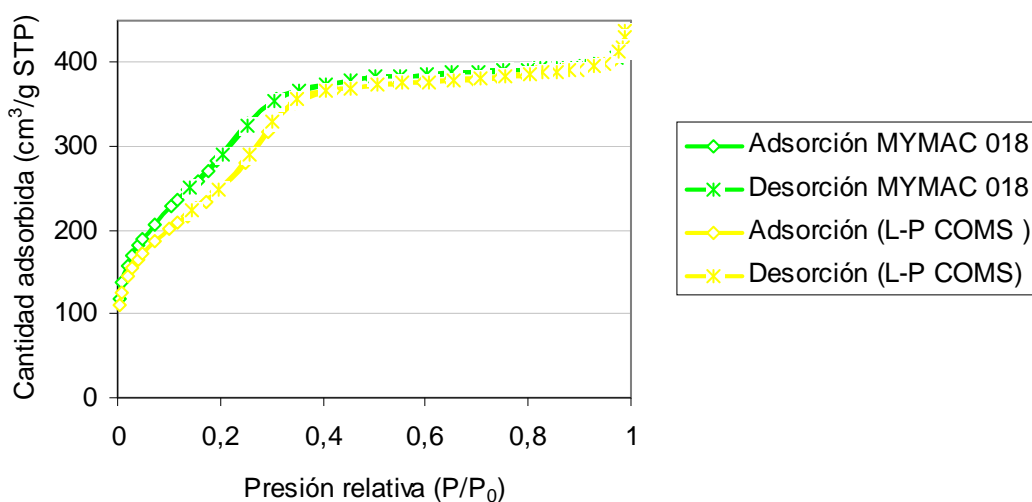


Figura 27. Representación lineal de la isoterma de adsorción-desorción para la muestra MYMAC 018 junto con L-P COMS.

La figura 28 muestra la curva de distribución del tamaño de poro para la adsorción en escala lineal para los sólidos de interés. La muestra MYMAC 018 presenta un estrechamiento en la señal, representado por el parámetro FWHM de la tabla 6, lo que maximiza la homogeneidad de los poros, además de mantener total coherencia entre los tamaños de poro BJH y el valor extraído de la figura 28: $2,6$ frente a $2,2 \text{ nm}$; coincidencia que hasta ahora no se había podido observar. Por todo esto, esta distribución es homogénea y estrecha, lo que indica su uniformidad en la distribución del tamaño de poro. Lo que hace al material muy interesante, así como apto para adsorbente a modo de tamiz molecular.

Finalmente, la unión de todos estos parámetros conduce al volumen de poro recogido en la tabla 6; que supera el valor $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, similar al de L-P COMS, y concordante con lo descrito para MCM-41 ($0,5 - 1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Mientras que el volumen de microporo es un valor negativo en los tres casos, de lo que se deduce que no hay microporos, siendo todos los poros presentes mesoporos. Los valores de volumen de poro son elevados y satisfactorios para el uso del material como mesoporoso para adsorción, que es lo que se trata de conseguir en este proyecto.

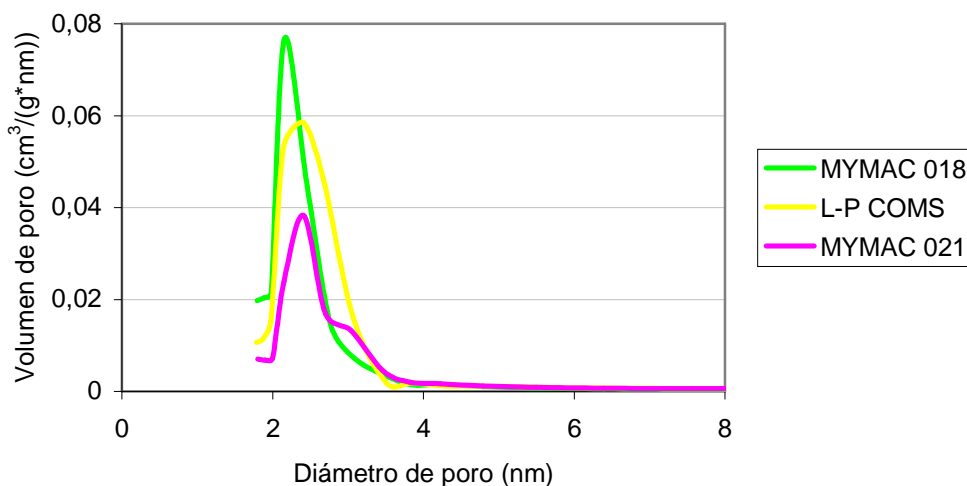


Figura 28. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/dD) para adsorción en escala lineal.

En base a todas las observaciones descritas y caracterizaciones recogidas en este apartado, se puede afirmar que el uso de ácido cítrico junto con $C_{18}TMS$ puede dar un sólido mesoporoso ordenado, esto es, mesoestructurado, de elevada área superficial y homogeneidad en los mesoporos (cilíndricos), que le confiera características apropiadas para emplearse en adsorción o aplicaciones similares, como las desarrolladas para L-P COMS o MCM-41.

3.1.5.- SÍNTESIS DEL MATERIAL L-P COMS.-

No es objeto de este proyecto la síntesis y caracterización de este compuesto en concreto, puesto que ya ha sido completamente analizado y caracterizado en trabajos previos. Su síntesis ha sido necesaria para poder emplearlo en la adsorción de aminoácidos y poder así estudiar las aplicaciones de este tipo de materiales, y demostrar entonces la quiralidad de los mesoporos; de modo que ha sido una herramienta, no el fin último perseguido. No obstante, en el anexo H correspondiente se adjunta una descripción detallada del mismo, así como de las síntesis realizadas.

En algún caso se ha empleado como referencia y modelo para establecer comparaciones, pero en tal situación se introducen los datos necesarios para la completa comprensión del mismo en el lugar correspondiente (apartado 3.1.4., principalmente).

3.2.- APLICACIONES: ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS.-

Una vez realizado todo el proceso de tratamiento a las muestras descrito en el apartado (2.3), se realiza la medida espectrofotométrica de las disoluciones correspondientes al calibrado, en primer lugar. Se representan gráficamente y se les realiza un ajuste lineal que suele ser de 0,98 o superior, tal y como se puede apreciar en la figura 29.

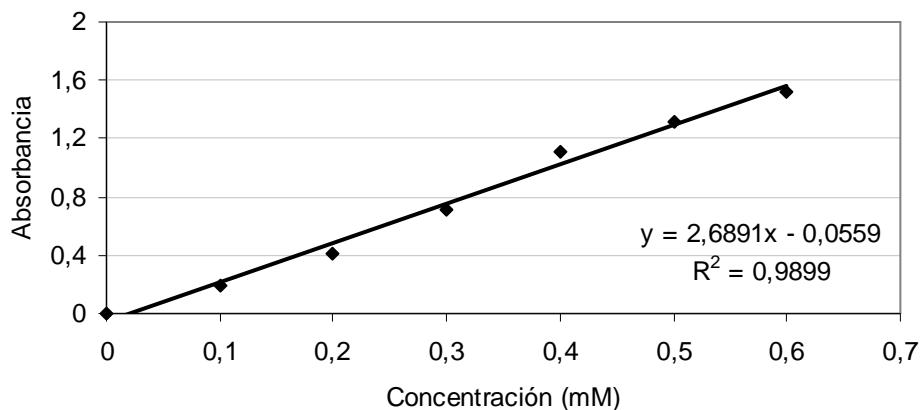


Figura 29. Recta de calibrado.

Seguidamente, se miden las disoluciones coloreadas, y el dato de absorbancia obtenido se introduce en la recta de calibrado, dando lugar a una representación como la que se muestra en la figura 30.

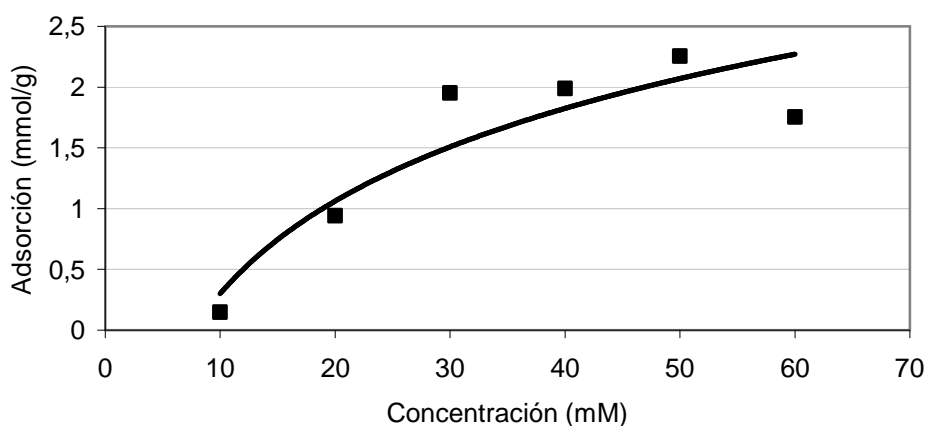


Figura 30. Datos de adsorción de L-prolina.

Estos análisis revelan información que resulta interesante para el estudio que se está llevando a cabo. En primer lugar, se observa que existe adsorción de aminoácido en el material L-P COMS calcinado y que por ello presenta la capacidad para retenerlo. Además, de la gráfica se desprende una tendencia de aumento de la adsorción al incrementar la concentración de aminoácido en la disolución de contacto. No obstante, la tendencia descrita es logarítmica, por lo que se puede deducir que para concentraciones elevadas, correspondientes a valores entorno a 60 mM o superiores, el material comienza a quedar saturado por el aminoácido adsorbido.

Para comprobar las deducciones extraídas a partir del análisis espectrofotométrico, se realiza también análisis termogravimétrico de las muestras de L-P COMS contactadas con aminoácido. Al estar el material activado, ya tiene retirado el agente surfactante, por lo tanto, la pérdida de peso que se obtiene mediante TGA es la correspondiente al aminoácido adsorbido, que se elimina del adsorbente a las temperaturas de análisis. La figura 31 refleja los datos obtenidos mediante TGA, en la que se observan las

capacidades máximas de adsorción de prolina para el material, que son entorno a 1 mmol/g para D-Pro (99 %, Alfa Aesar) y 2,3 mmol/g para L-Pro.

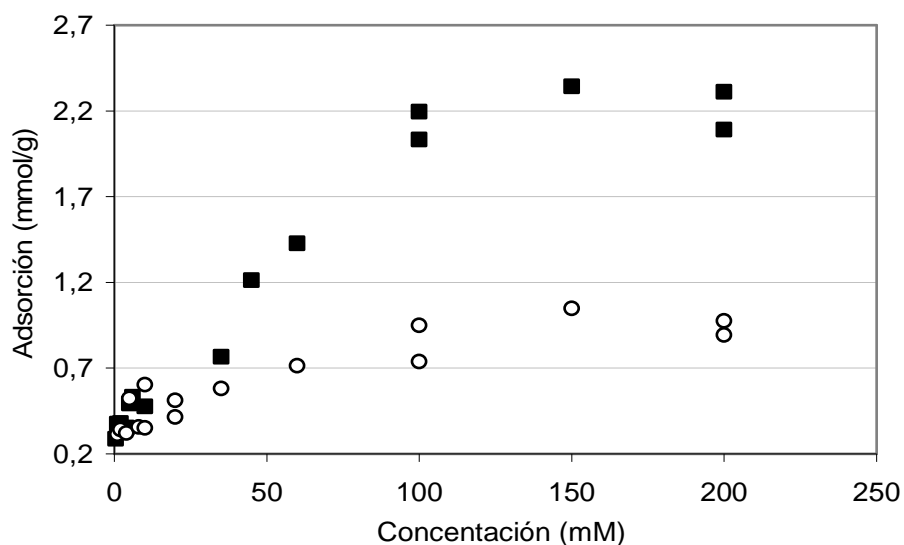


Figura 31. TGA para adsorción de L-Pro (serie superior) y D-Pro (serie inferior).

Estos datos sirven de comprobación a las observaciones deducidas de la espectrofotometría, puesto que los valores de adsorción para concentraciones de 10 a 60 mM resultan similares en ambos casos. Además se confirma la saturación del material por el adsorbato para valores superiores a 60 mM de concentración (entre 60 y 100 mM), puesto que la curva empieza a describir una tendencia horizontal.

Finalmente, hay una adsorción de diferente intensidad en función del enantiómero del aminoácido empleado, L o D, siendo sensiblemente inferior para el enantiómero D. Lo que confirma la quiralidad de los poros del material L-P COMS y su estereoselectividad.

Este estudio sigue abierto por el interés que contiene y porque se desea su extensión al uso de otros aminoácidos como adsorbatos.

4.- CONCLUSIONES.-

CONCLUSIONES

En total concordancia con lo anunciado en la introducción, el objetivo de este proyecto comprende la obtención y aplicación de materiales de tipo zeolita quirales mediante el estudio de la influencia de compuestos orgánicos en la síntesis de dichos materiales.

En cuanto a la síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico, se puede afirmar que estos se introducen en la estructura y participan activamente en la síntesis, obteniéndose, en algunos casos, sólidos mesoporosos ordenados. Cabe destacar la obtención de un material mesoestructurado para el uso de ácido láurico, y parcialmente para el ácido mirístico, tal y como se pretendía en el objetivo de este proyecto. Asimismo, se encuentra que los materiales preparados con ácido palmítico presentan el máximo de área superficial, por lo que aumentar la longitud de la cadena alifática no supone un aumento del área superficial, como se observa en el sólido obtenido empleando ácido esteárico.

Del estudio realizado con ácido palmítico en diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reacción, se puede extraer que las condiciones de reacción fijadas de 100 °C durante 20 horas son adecuadas para la síntesis propuesta.

Respecto a la síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral, se puede aseverar que la incorporación de L-prolina en la síntesis no conduce a su introducción en la estructura; sin embargo, crea una línea de comparación más clara en la serie, haciendo más evidente la ruptura de la tendencia tras el ácido palmítico. En esta misma línea, la introducción de L-Pro hace que se transmita la mesoestructura detectada inicialmente para el láurico, hacia el mirístico, viéndose nítidamente su disipación con el aumento de la cadena alifática. Asimismo, se produce una contracción de la ordenación porosa y es posible la creación de una galería secundaria de microporos. Respecto a la quiralidad de los nuevos materiales, habrá que realizar estudios complementarios como la adsorción selectiva de compuestos quirales o espectroscopía VCD (*Vibrational Circular Dichroism*).

En lo referente a la utilización de un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral, se ha llegado a la conclusión de que el uso de ácido cólico junto con C₁₈TMS puede dar un sólido mesoporoso ordenado, esto es, mesoestructurado, de elevada área superficial y homogeneidad en los mesoporos (cilíndricos), que le confieren características apropiadas para emplearse en adsorción o aplicaciones similares, como las desarrolladas para L-P COMS o MCM-41.

De los experimentos de adsorción de los enantiómeros D y L del aminoácido, prolina, sobre el material L-P COMS se puede deducir que dicha estructura silícea tiene la capacidad de adsorber logarítmicamente al aminoácido, ya que aumenta la cantidad retenida al incrementar la concentración de aminoácido en la disolución de contacto, hasta describir una zona horizontal, que indica la saturación del adsorbente. Además, queda de manifiesto la quiralidad de los poros del material L-P COMS y su estereoselectividad, al adsorber con diferente intensidad en función del enantiómero del aminoácido empleado.

De tal forma que se han cumplido los objetivos propuestos para este proyecto, quedando como trabajos futuros:

- la realización de espectroscopía VCD de los nuevos materiales, para analizar su quiralidad.
- la aplicación del material MYMA 018, de elevada área superficial; que es un material no descrito anteriormente, y que puede servir como base para nuevas investigaciones en este campo.
- el estudio de la adsorción de otros aminoácidos en el material L-P COMS, como histidina o arginina.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

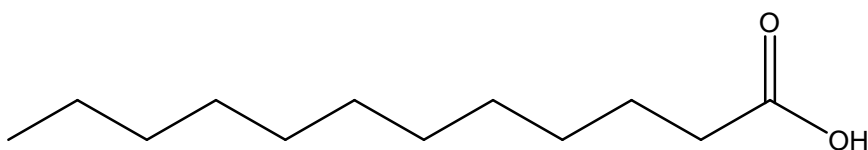
- [1] Corma, A. *Chem. Rev.*, **97**, 2373-2419 (1997).
- [2] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **359**, 710-712 (1992).
- [3] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-43 (1992).
- [4] Hernández, M. Á.; Velasco, J. A.; Rojas, F.; Lara, V. H.; Salgado, M. A.; Tamariz, V. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **19** (4) 183-190 (2003).
- [5] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; M. P.; Petroff, F.; Schüth, G. D. *Nature*, **368**, 317-321 (1994).
- [6] Salager, J. L. *Surfactantes en solución acuosa*. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela. **Versión # 2** (1993).
- [7] Primo Yúfera, E. *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*. Universidad Politécnica de Valencia. Editorial Reverté, S.A. Barcelona. **Tomos I y II** (1996).
- [8] Davis, T. M.; Zinder, M. A.; Krohn, J. E.; Tsapatsis, M. *Chem. Mater.*, **18**, 5814-5816 (2006).
- [9] Che, S.; García-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kuneida, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature*, **2**, 801-805 (2003).
- [10] Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature*, **429**, 281-284 (2004).
- [11] Gao, C.; Qiu, H.; Zeng, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Chen, Q.; Che, S. *Chem. Mater.*, **18**, 3904-3914 (2006).
- [12] Yokoi, T.; Tatsumi, T. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50** (6), 299-311 (2007).
- [13] Yang, S.; Zhao, L.; Yu, C.; Zhou, X.; Tang, J.; Yuan, P.; Chen, D.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10460-10466 (2006).
- [14] Wu, X.; Jin, H.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Che, S. *Chem. Mater.*, **18**, 241-243 (2006).
- [15] Gao, C.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Che, S. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3591-3602 (2007).
- [16] Wu, X.; Ruan, J.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Sakamoto, K.; Che, S. *Chem. Mater.*, **19**, 1577-1583 (2007).

- [17] Zhou, L.; Hong, G.; Qi, L.; Lu, Y. *Langmuir*, **25** (11), 6040-6044 (2009).
- [18] Mao, H.; Li, B.; Li, X.; Yue, L.; Liu, Z.; Ma, W. *Ing. Eng. Chem. Res.*, **49**, 583-591 (2010).
- [19] Chinard, F. P. *J. Biol. Chem.*, **199**, 91-95 (1952).
- [20] Ringel, C.; Siebert, S.; Wienhaus, O. *Analytical Biochemistry*, **313**, 167-169 (2003).
- [21] Davydova, E. G.; Kotova, D. L.; Krysanova, T. A.; Selemenev, V. F. *J. Anal. Chem.*, **60** (8), 710-713 (2005).
- [22] Pérez Pariente, J. *Monografía XIX: Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: avances y perspectivas. Capítulo I: Materiales mesoporosos de óxido de silicio*. Instituto de España, Real academia nacional de farmacia, 39-64 (2006).
- [23] Aguirre, F.; Rodríguez, P.; Sosa, E.; Uzcátegui, Á.; Villaroel, M.; Imbert, F. *Rev. Soc. Quím. Perú*, **74** (4), 291-297 (2008).
- [24] Miyata, M.; Tohnai, N.; Hisaki, I. *Acc. Chem. Res.*, **40**, 694-702 (2007).
- [25] López, R. H. *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Capítulo 3: Adsorción en sólidos mesoporosos*. Universidad Nacional de San Luis. Argentina, 19-51 (2004).
- [26] Silvestre-Albero, A.; Jardim, E. O.; Bruijn, E.; Meynen, V.; Cool, P.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. *Langmuir*, **25**, 939-943 (2009).
- [27] Virtanen, E.; Kolehmainen, E. *Eur. J. Org. Chem.*, 3385-3399 (2004).
- [28] Seral, J. J.; Uriel, S.; Coronas, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **31**, 4915-4919 (2008).

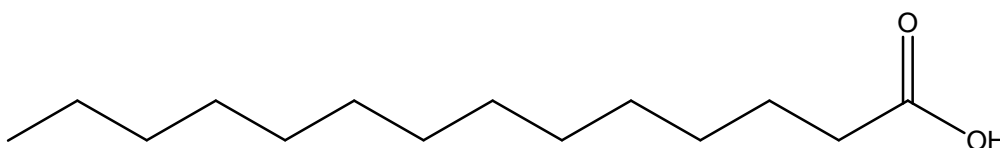
ANEXOS

ANEXO A.- REACTIVOS PARA SÍNTESIS.-

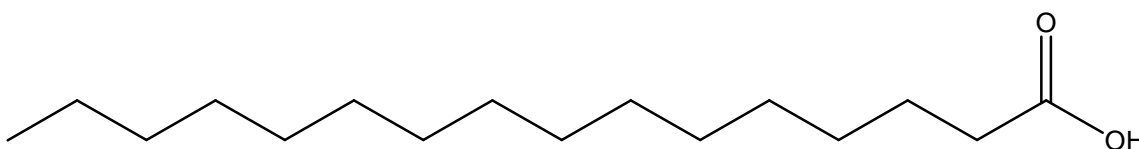
1.- Ácido dodecanoico o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$). Pm = 200,31 g/mol. DAESDER. Puro. Sólido.



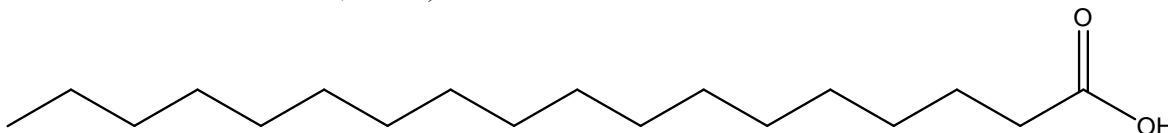
2.- Ácido tetradecanoico o ácido mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$). Pm = 228,37 g/mol. DAESDER. Sólido.



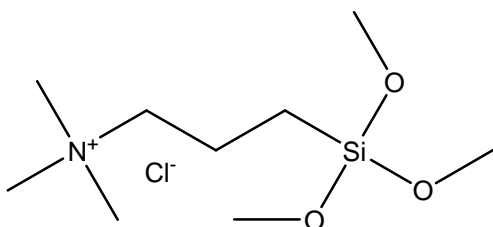
3.- Ácido hexadecanoico o ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$). Pm = 256,43 g/mol. DAESDER. Puro. Sólido.



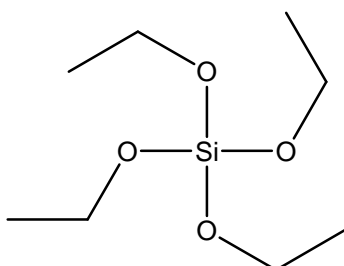
4.- Ácido octadecanoico o ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$). Pm = 284,50 g/mol. SCHARLAU. Purificado ($\geq 90\%$). Sólido.



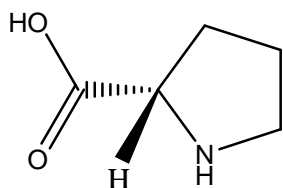
5.- Cloruro de trimetil-(3-trimetoxisilanopropil) amonio o TMAPS ($C_9H_{24}ClNO_3Si$). Pm = 257,84 g/mol. FLUOROCHEM (50% en metanol). Disolución líquida.



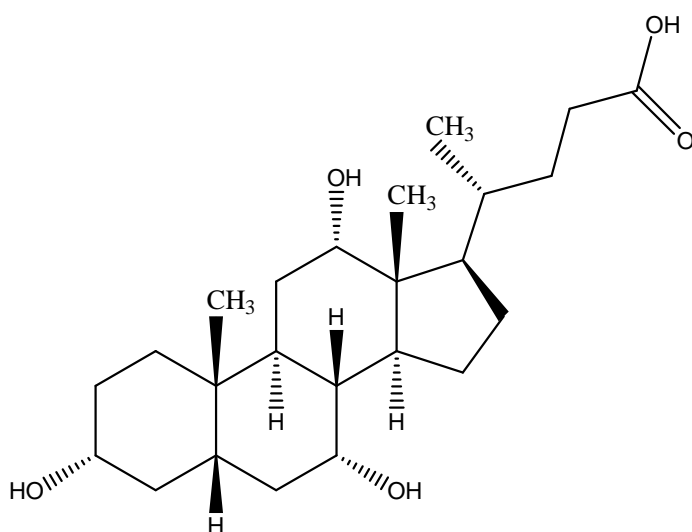
6.- Tetraetoxisilano o TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$). Pm = 208,33 g/mol. SIGMA ALDRICH (98%). Líquido.



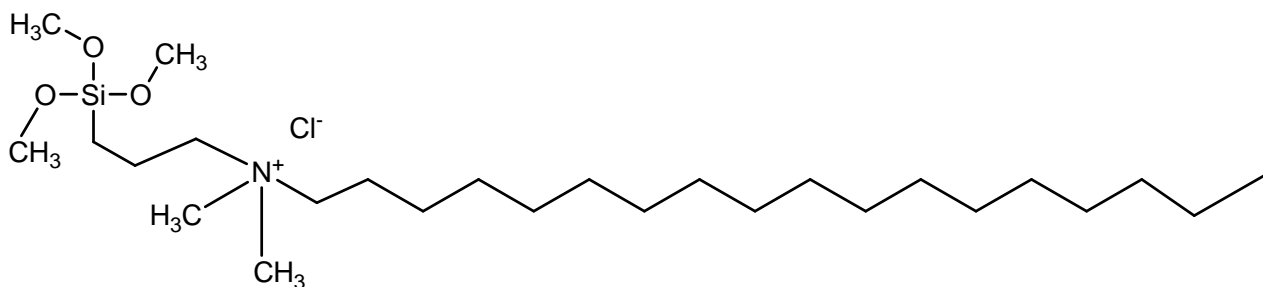
7.- L-prolina ($C_5H_9NO_2$). Pm = 115,13 g/mol. SIGMA ALDRICH ($\geq 99,0\%$). Sólido. ALFA AESAR (99 %). Sólido.
 $pK_{a1} = 1,95$; $pK_{a2} = 10,47$; Punto isoelectrico = 6,3.



8.- Ácido (*R*)-4-((3*R*, 5*S*, 7*R*, 8*R*, 9*S*, 10*S*, 12*S*, 13*R*, 14*S*, 17*R*)-3, 7, 12-trihidroxi-10, 13-dimetilhexadecahidro-1*H*-ciclopenta [*a*] penantren-17-il)pentanoico o ácido cólico ($C_{24}H_{40}O_5$). Pm = 408,57 g/mol. ALFA AESAR ($\geq 98\%$). Sólido.



9.- Cloruro de octadecildimetil -(3-trimetoxisilanopropil) amonio o $C_{18}TMS$ ($C_{26}H_{58}ClNO_3Si$). Pm = 496,30 g/mol. FLUOROCHEM (50% en metanol). Disolución líquida.



10.- Hidróxido de sodio o sosa cáustica. NaOH. Pm = 40,00 g/mol. SIGMA ALDRICH ($\geq 98,0\%$). Sólido en lentejas.

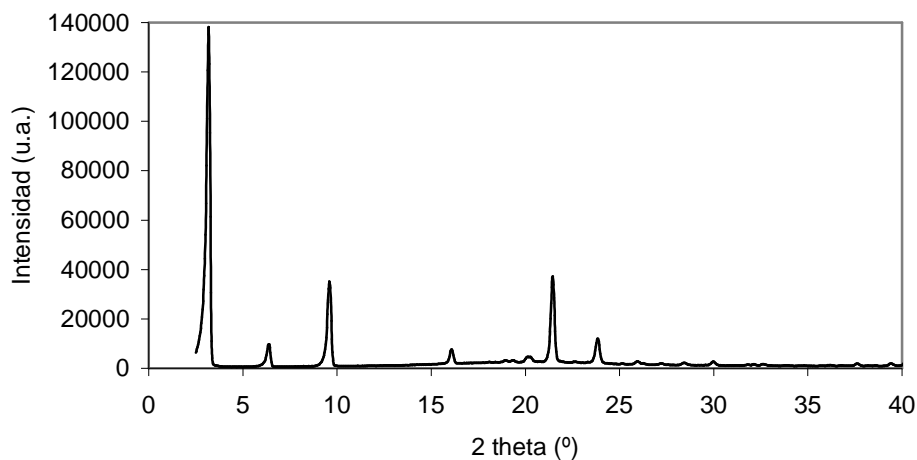
ANEXO B.- XRD DE LOS ÁCIDOS EMPLEADOS COMO SURFACTANTES.-

Figura 32. XRD para el ácido láurico.

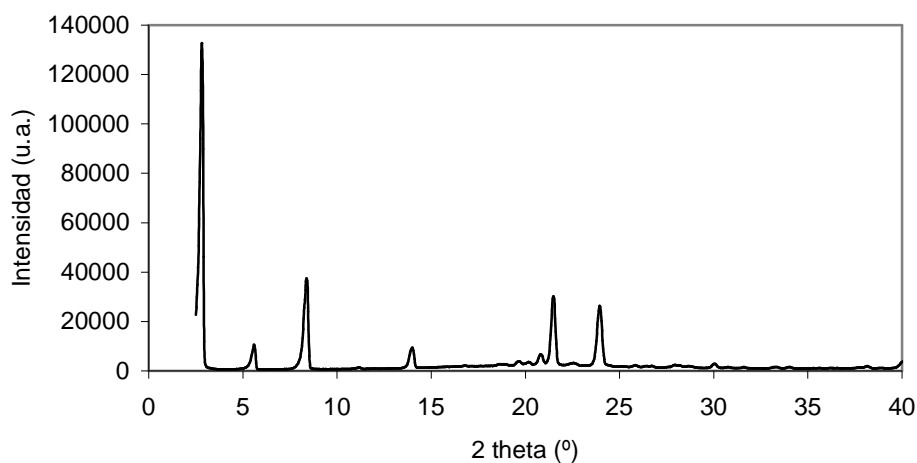


Figura 33. XRD para el ácido mirístico.

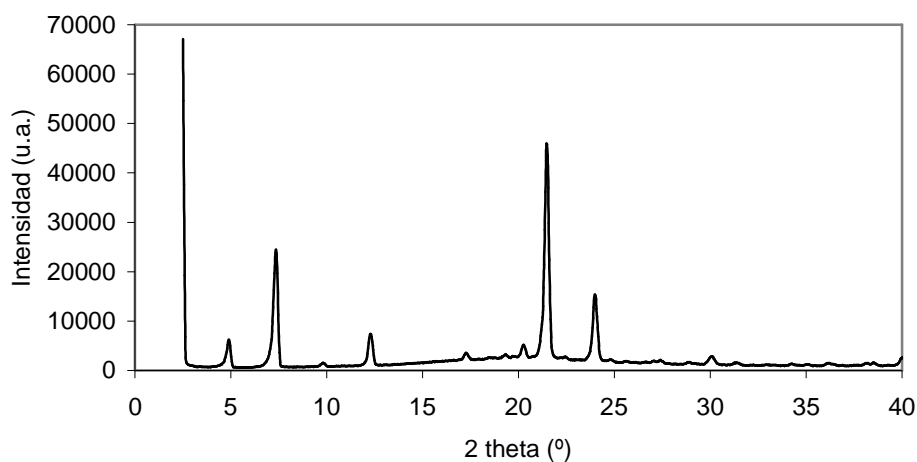


Figura 34. XRD para el ácido palmítico.

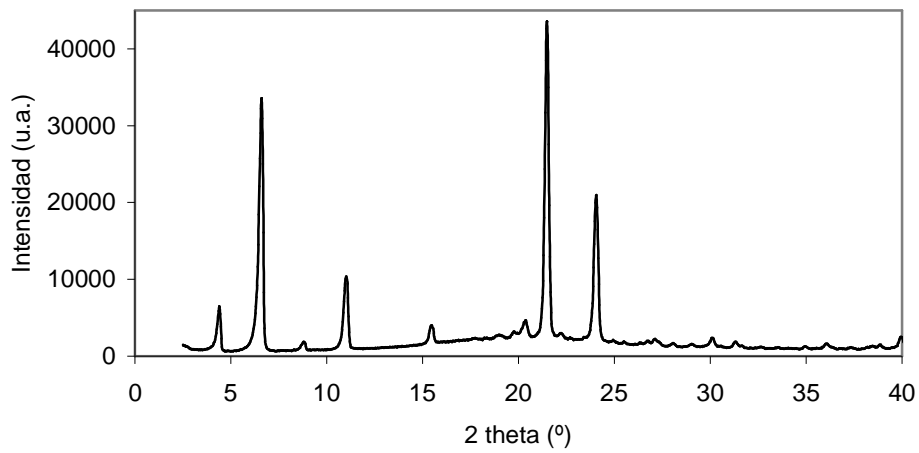


Figura 35. XRD para el ácido esteárico.

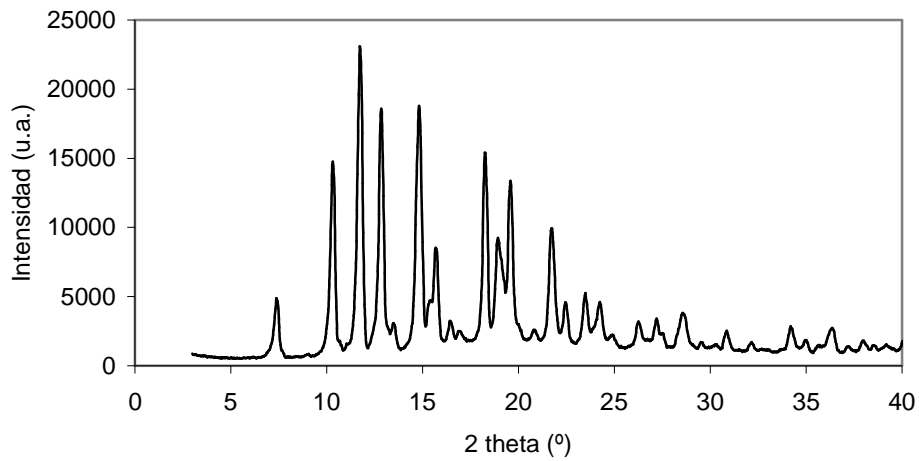


Figura 36. XRD para el ácido cólico.

ANEXO C.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO.-

Nombre	Ácido graso	AG (g)	TMAPS (g)	TEOS (g)	H₂O (g)	pH inicial	pH final	Producto sintetizado (g)
MYMA 006	Láurico	0,189	0,236	1,071	26,274	8,355	8,180	0,429
MYMA 008	Láurico	0,187	0,236	1,063	26,394	8,756	8,614	0,409
MYMA 001	Mirístico	0,240	0,232	1,054	26,148	8,400	7,660	0,532
MYMA 002	Mirístico	0,209	0,238	1,058	26,575	8,205	---	0,493
MYMA 007	Palmítico	0,231	0,243	1,068	26,143	6,438	5,934	0,367
MYMA 009	Palmítico	0,233	0,245	1,060	26,160	9,246	7,330	0,622
MYMA 003	Esteárico	0,284	0,235	1,052	26,319	7,767	---	0,531
MYMA 004	Esteárico	0,286	0,232	1,058	26,146	7,981	6,878	0,603
MYMA 005	Blanco		0,245	1,061	26,181	8,192	6,064	0,009
MYMA 010	Blanco		0,235	1,054	26,348	8,831	6,343	0,137

Tabla 7. Síntesis realizadas con un ácido graso como surfactante aniónico.

Nombre	Ácido graso	pH tras neutralización	pH inicial
MYMA 006	Láurico	8,209	8,355
MYMA 008	Láurico	8,803	8,756
MYMA 001	Mirístico	10,125	8,400
MYMA 002	Mirístico	10,010	8,205
MYMA 007	Palmítico	9,615	6,438
MYMA 009	Palmítico	10,848	9,246
MYMA 003	Esteárico	10,452	7,767
MYMA 004	Esteárico	9,510	7,981
MYMA 005	Blanco	---	8,192
MYMA 010	Blanco	---	8,831

Tabla 8. PHs tras neutralización e inicial para las síntesis realizadas con un ácido graso como surfactante aniónico.

Nombre	Tiempo de envejecimiento	Tiempo de reacción
MYMA 005	13,5 min	20 h 15 min
MYMA 010	1 h 10 min	21 h

Tabla 9. Tiempos de envejecimiento y reacción para los blancos, MYMA 005 y MYMA 10.

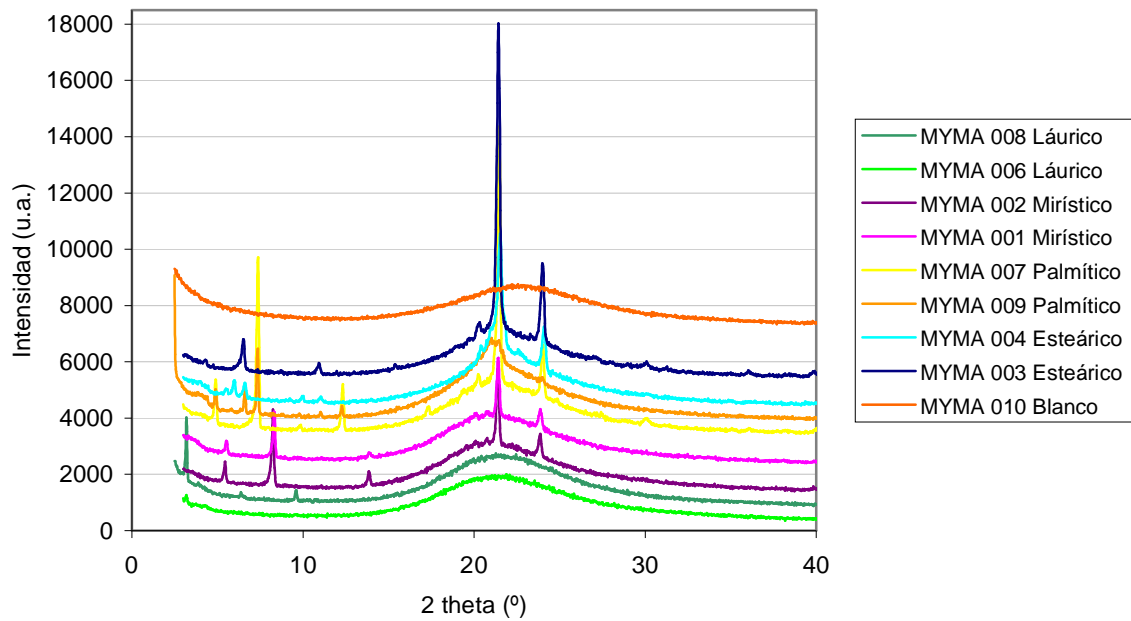


Figura 37. XRD comparativa de los sólidos sintetizados con ácidos grasos frente al blanco.

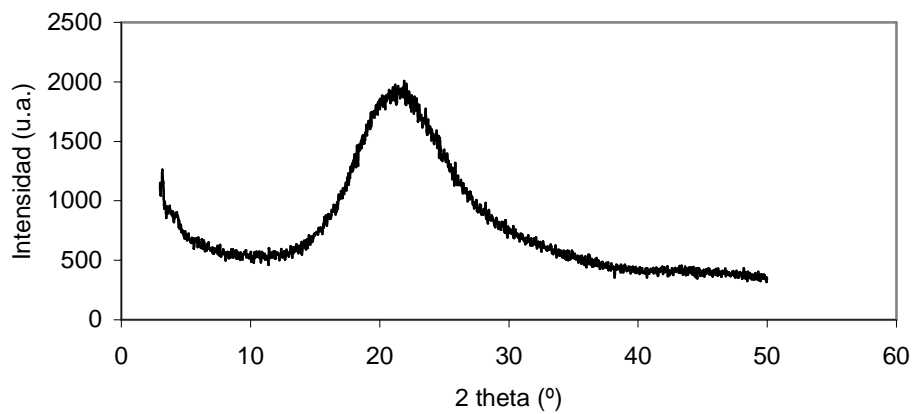


Figura 38. XRD de la muestra MYMA 006, con ácido láurico como surfactante.

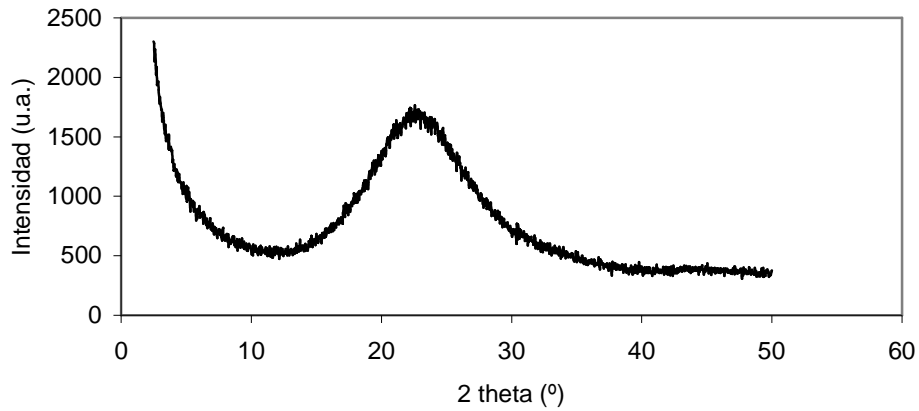


Figura 39. XRD de la muestra MYMA 010, que es el blanco de referencia.

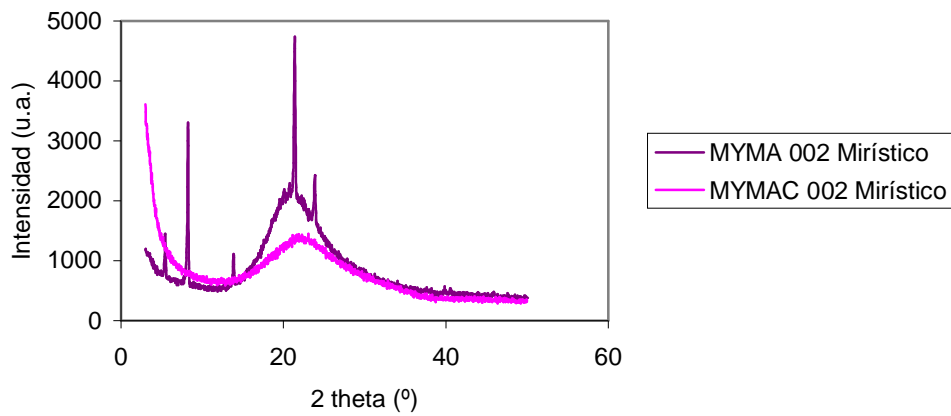


Figura 40. XRD comparativa del mismo sólido, con ácido mirístico como surfactante, sin calcinar y calcinada.

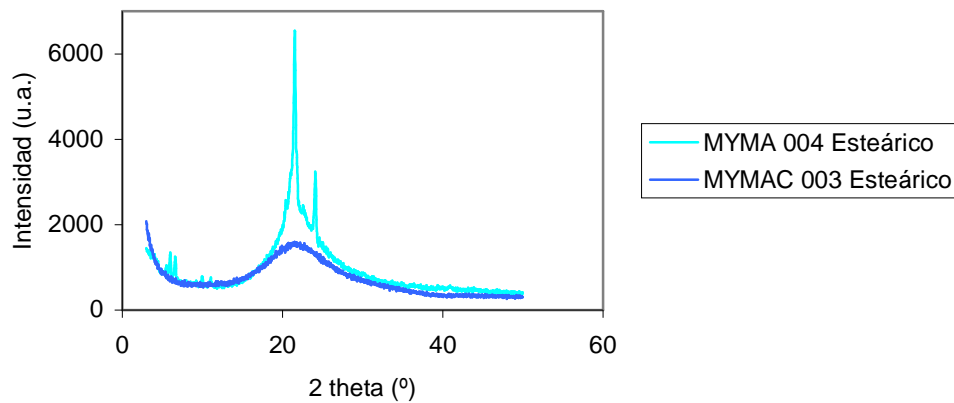


Figura 41. XRD comparativa del mismo sólido, con ácido esteárico como surfactante, sin calcinar y calcinada.

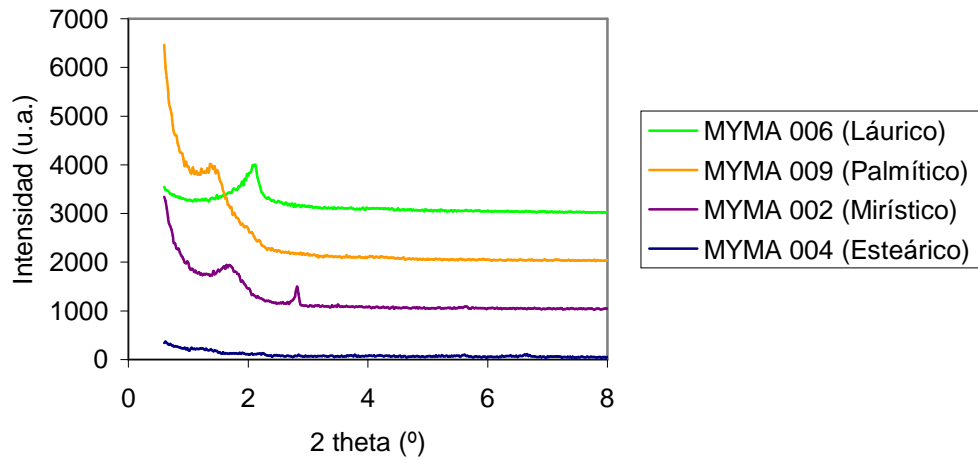


Figura 42. Difracción de rayos X a ángulo bajo comparativa de los sólidos sintetizados con ácidos grasos.

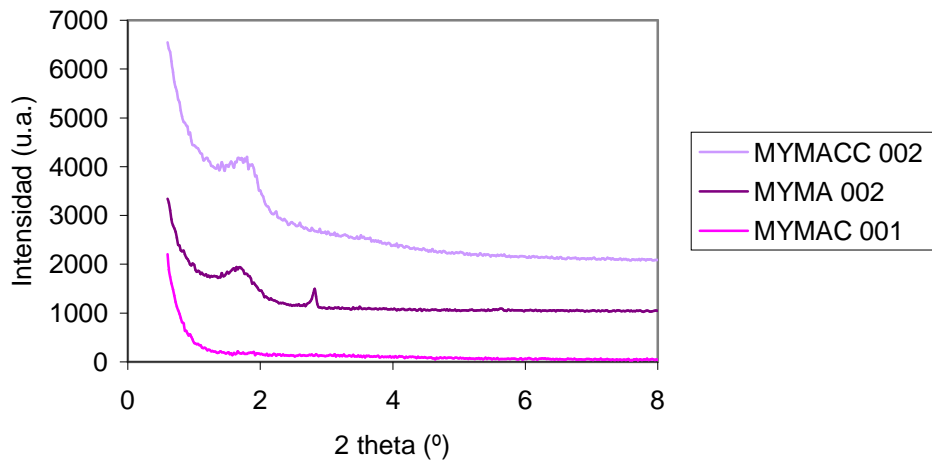


Figura 43. Difracción de rayos X a ángulo bajo comparativa con ácido mirístico como surfactante, calcinada y sin calcinar.

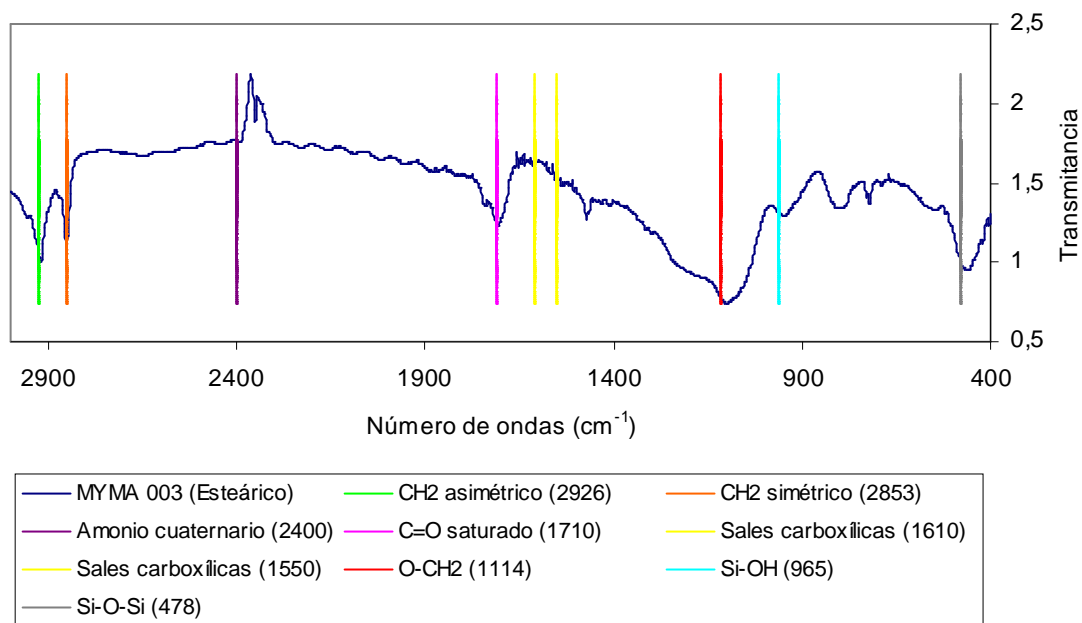


Figura 44. Análisis FT-IR de la muestra MYMA 003, con ácido esteárico como surfactante.

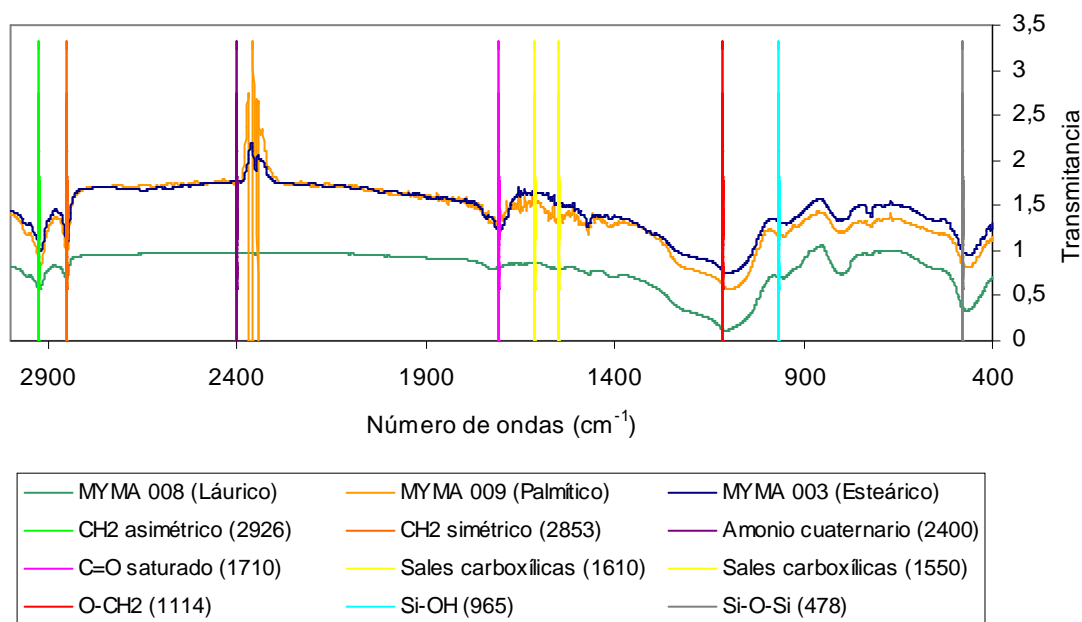


Figura 45. Análisis FT-IR comparativo de las muestras MYMA 008 (láurico), MYMA 009 (palmítico) y MYMA 003 (esteárico).

A continuación se muestran los datos derivados del proceso de calcinación a 650 °C durante tiempos que oscilan entre las 3,5 y las 6 horas. La tabla es una representación numérica de lo que exhiben las gráficas de los termogramas. La adecuada calcinación se ha verificado con análisis termogravimétrico, apreciándose una pérdida de peso nula para todas las muestras.

Nombre	Ácido graso	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Pérdida de peso (%)	Pérdida de peso (%) TGA
MYMAC 006	Láurico	0,308	0,192	0,116	37,662	32,640
MYMAC 008	Láurico	0,290	0,190	0,100	34,483	27,070
MYMAC 001	Mirístico	0,400	0,227	0,173	43,250	46,612
MYMAC 002	Mirístico	0,390	0,202	0,188	48,205	43,695
MYMAC 007	Palmítico	0,252	0,125	0,127	50,397	45,901
MYMAC 009	Palmítico	0,400	0,191	0,209	52,250	43,696
MYMAC 003	Estearico	0,400	0,189	0,211	52,750	50,819
MYMAC 004	Estearico	0,387	0,177	0,210	54,264	46,968
MYMA 005	Blanco	TGA: 9,888 %				
MYMA 010	Blanco	TGA: 10,276 %				

Tabla 10. Calcinación de las síntesis realizadas con ácido graso como surfactante aniónico.

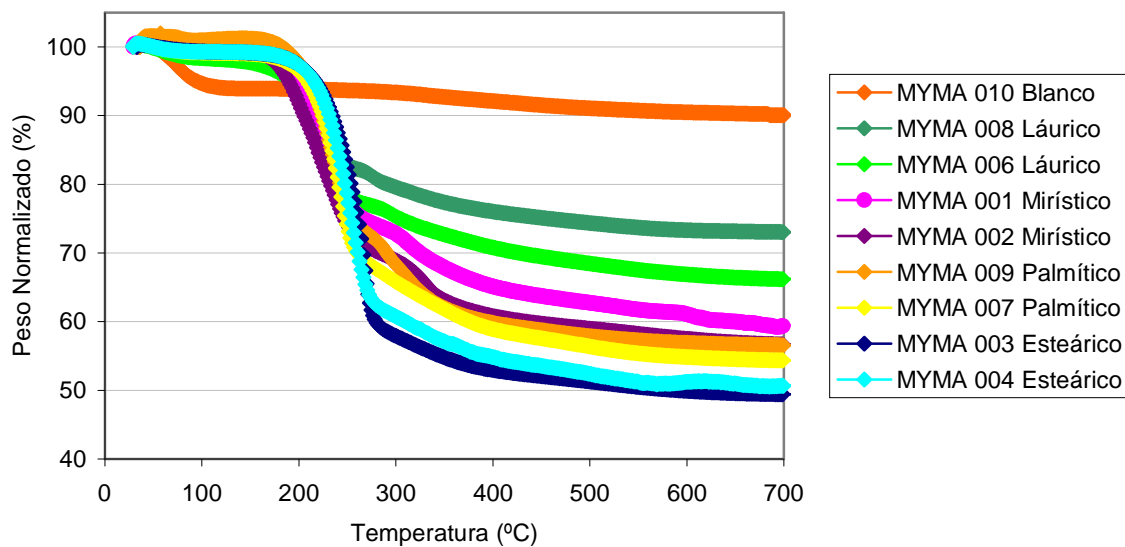


Figura 46. TGA comparativo de los sólidos sintetizados con ácidos grasos frente al blanco.

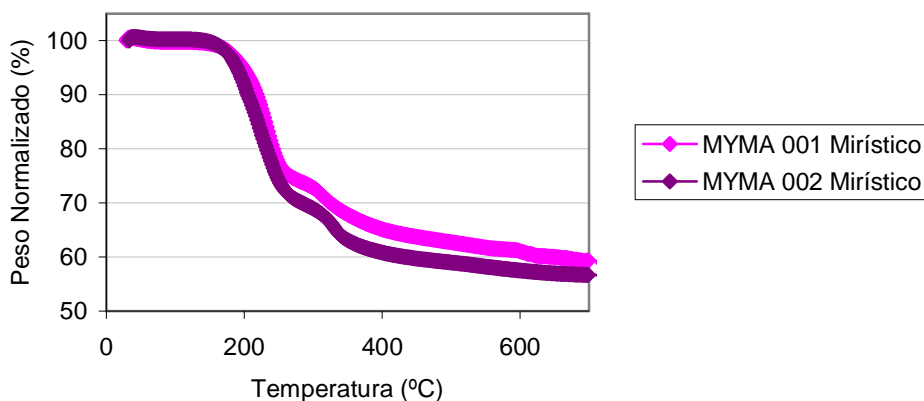


Figura 47. TGA comparativo de los sólidos sintetizados con ácido mirístico.

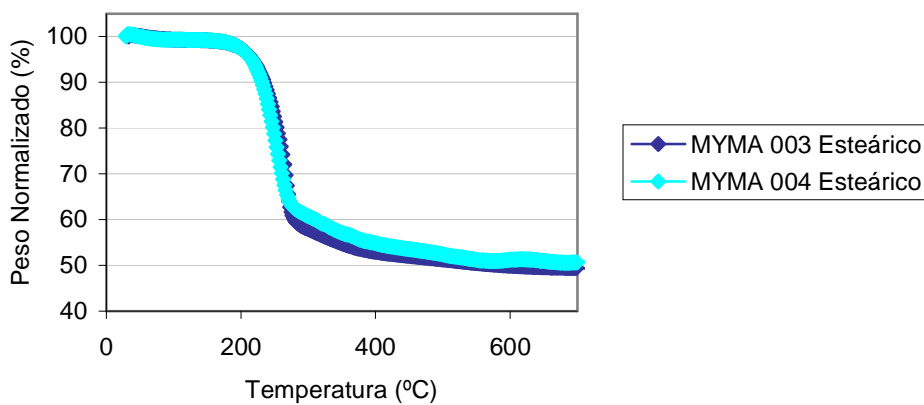


Figura 48. TGA comparativo de los sólidos sintetizados con ácido esteárico.

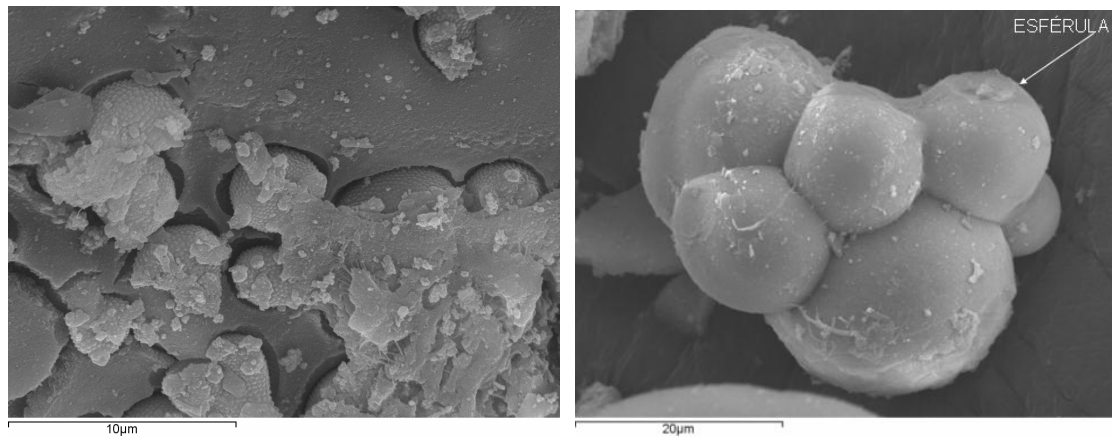


Figura 49. SEM del sólido obtenido sin ácido graso, a 5.000 (izquierda) y 2.300 (derecha) aumentos.

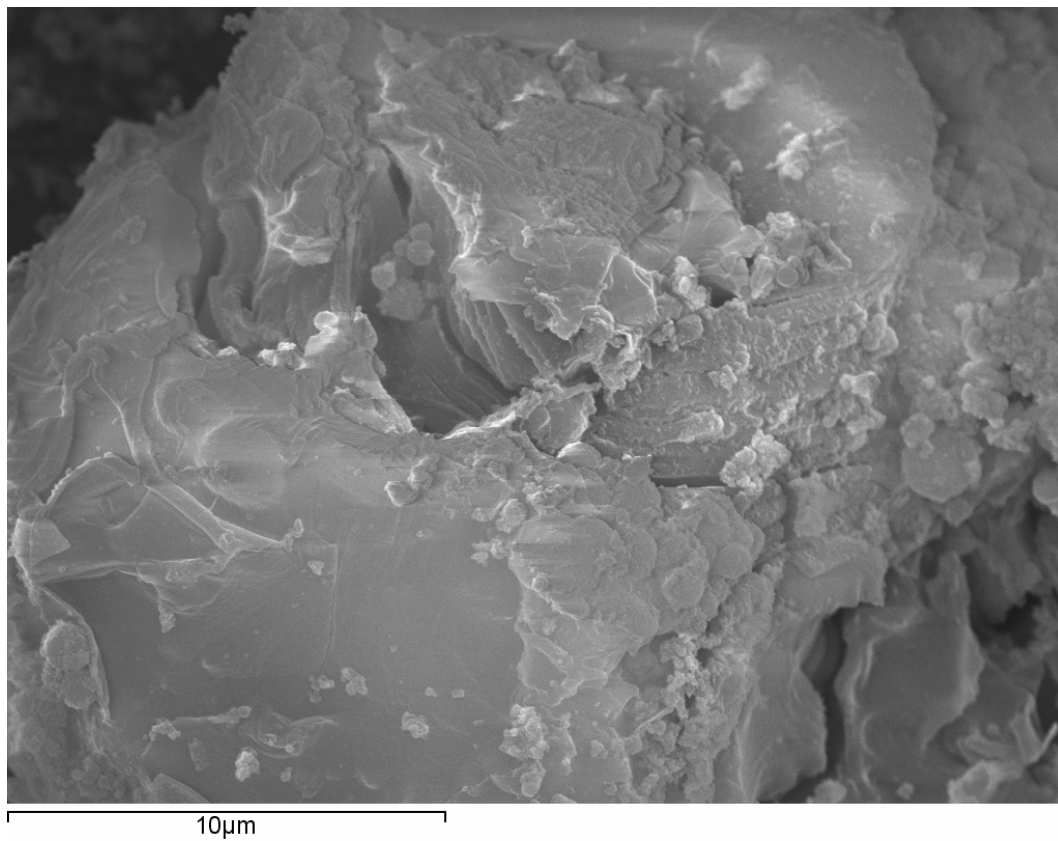


Figura 50. SEM del sólido obtenido con ácido palmítico, a 5.000 aumentos.

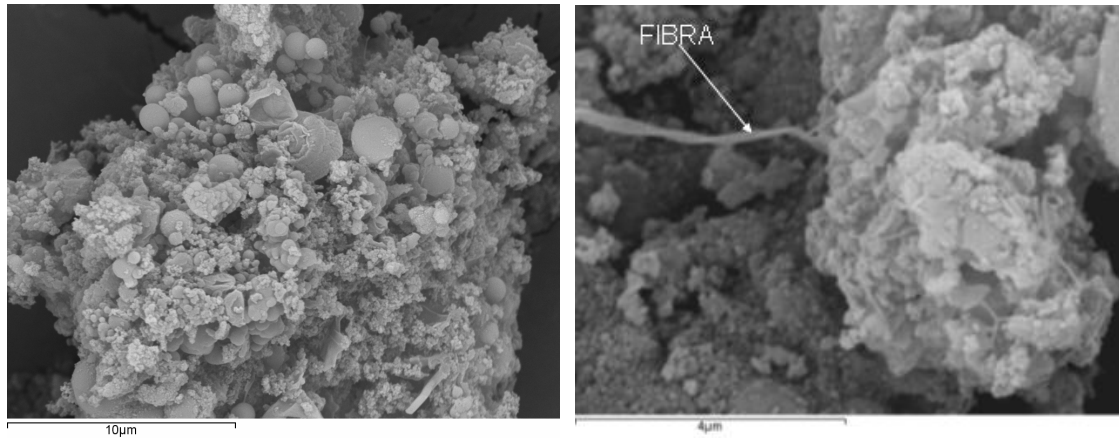


Figura 51. SEM del sólido obtenido con ácido palmítico, a 5.000 (izquierda) y 15.000 (derecha) aumentos.

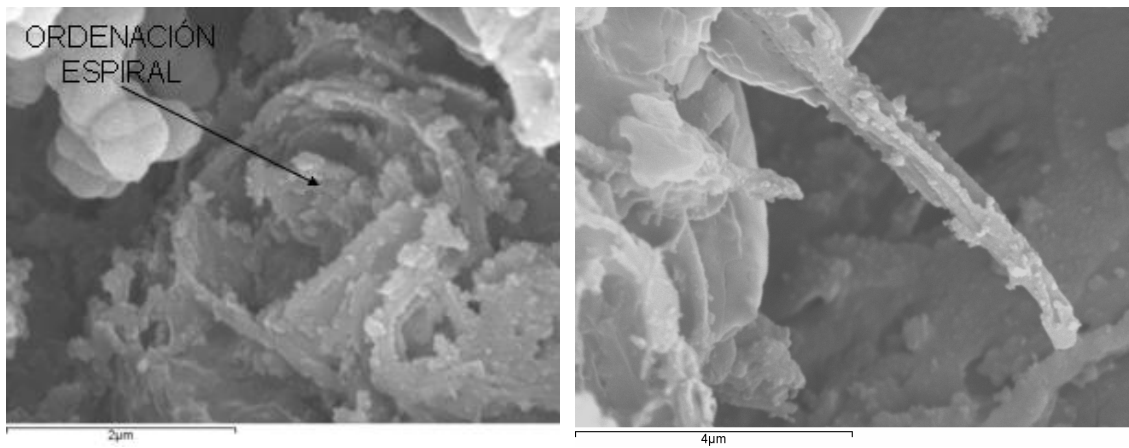


Figura 52. SEM del sólido obtenido con ácido esteárico, a 25.000 (izquierda) y 15.000 (derecha) aumentos.

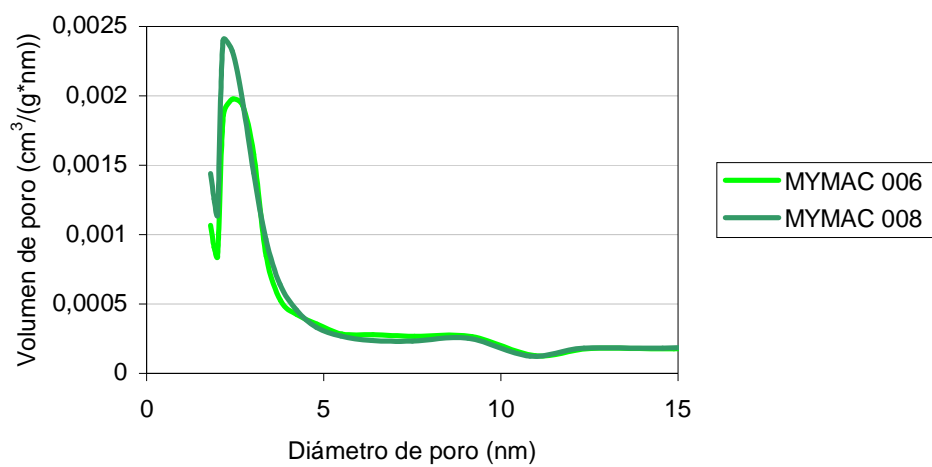


Figura 53. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/dD) para adsorción empleando ácido láurico como surfactante.

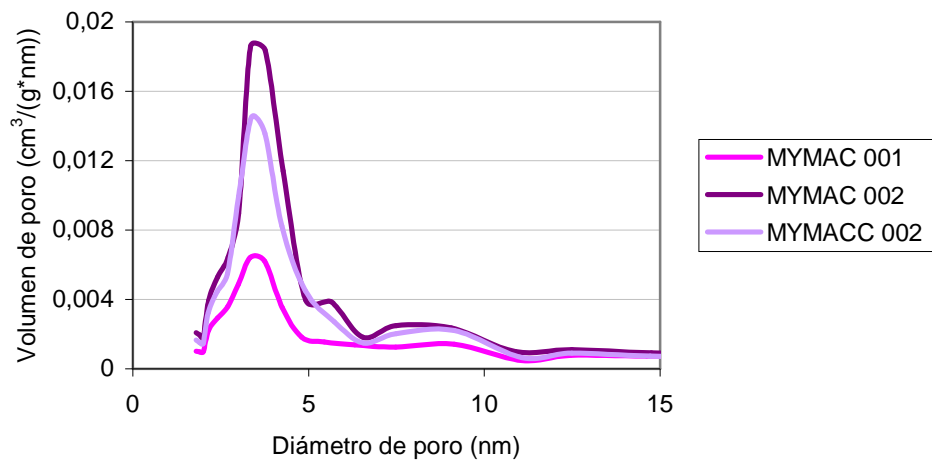


Figura 54. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/DD) para adsorción empleando ácido mirístico como surfactante.

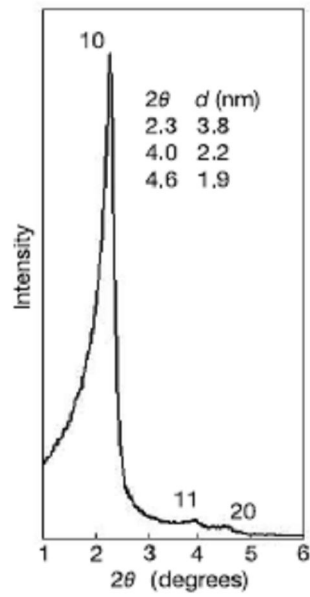
ANEXO D.- SAXD PARA MATERIALES DE REFERENCIA.-

Figura 55. SAXD de una muestra de sílice mesoporosa quiral calcinada obtenida por Che y colaboradores [10].

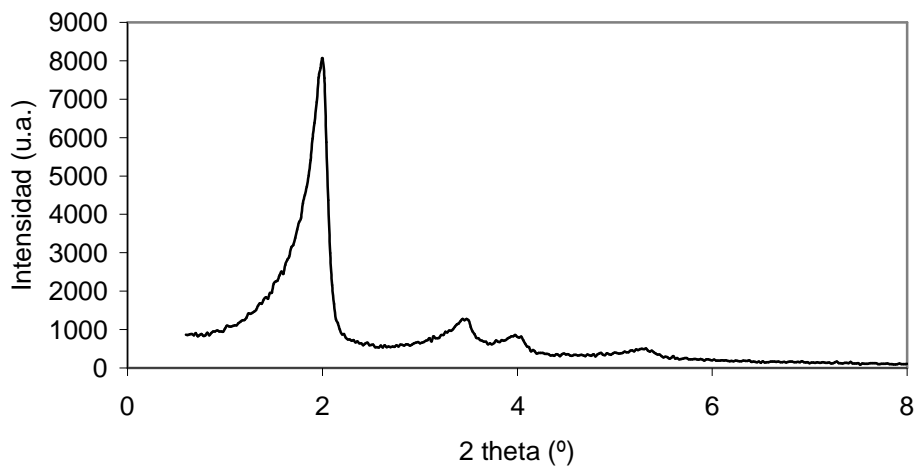


Figura 56. SAXD de una muestra de L-P COMS.

ANEXO E.- SÍNTESIS CON ÁCIDO PALMÍTICO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN.-

Nombre	L-Pro	T (°C)	Tiempo (horas)	pH inicial	pH final	Producto sintetizado (g)	Color	Pérdida de líquido
MYMA 009	NO	100	20	9,246	7,330	0,622	Blanco	No
MYMA 022	NO	180	68	9,291	8,861	0,540	Blanco	No
MYMA 023	NO	180	44	9,248	7,385	0,470	Marrón claro	Sí
MYMA 024	NO	180	20	9,259	8,690	0,482	Blanco	Sí
MYMA 026	SÍ	180	68	9,318	9,283	0,414	Blanco oscuro	No
MYMA 027	SÍ	180	44	9,049	9,213	0,383	Casi blanco	No
MYMA 025	SÍ	180	20	9,268	7,957	0,454	Blanco oscuro	Sí
MYMA 028	NO	140	68	9,358	---	0,528	Blanco	Total

Tabla 11. Síntesis con ácido palmítico como surfactante en diferentes condiciones de reacción.

Nombre	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Pérdida de peso (%)	Pérdida de peso (%) TGA
MYMA 009	0,400	0,191	0,209	52,250	43,696
MYMA 022	0,381	0,204	0,177	46,457	40,309
MYMA 023	0,366	0,210	0,156	42,623	38,636
MYMA 024	0,374	0,208	0,166	44,385	39,450
MYMA 026	0,300	0,170	0,130	43,333	38,934
MYMA 027	0,250	0,155	0,095	38,000	26,619
MYMA 025	0,333	0,170	0,163	48,949	43,729
MYMA 028	0,385	0,195	0,190	49,351	40,617

Tabla 12. Calcinación de los sólidos obtenidos con ácido palmítico como surfactante en diferentes condiciones de reacción.

Se ha verificado por medio de TGA la calcinación que estuvo menos tiempo (3h 15min) y ha salido correctamente calcinada; así que las demás también están bien calcinadas, porque los tiempos de exposición han variado entre 3h 30min y 5h 15min.

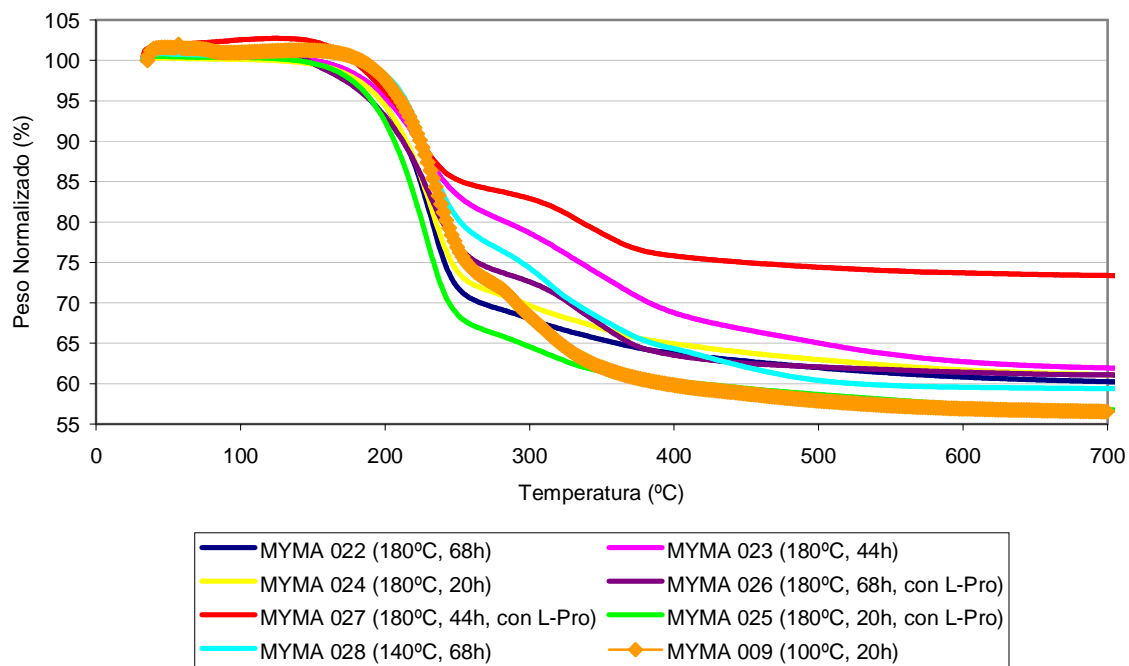


Figura 57. TGA comparativo para el estudio de los sólidos obtenidos con ácido palmítico como surfactante en diferentes condiciones de reacción.

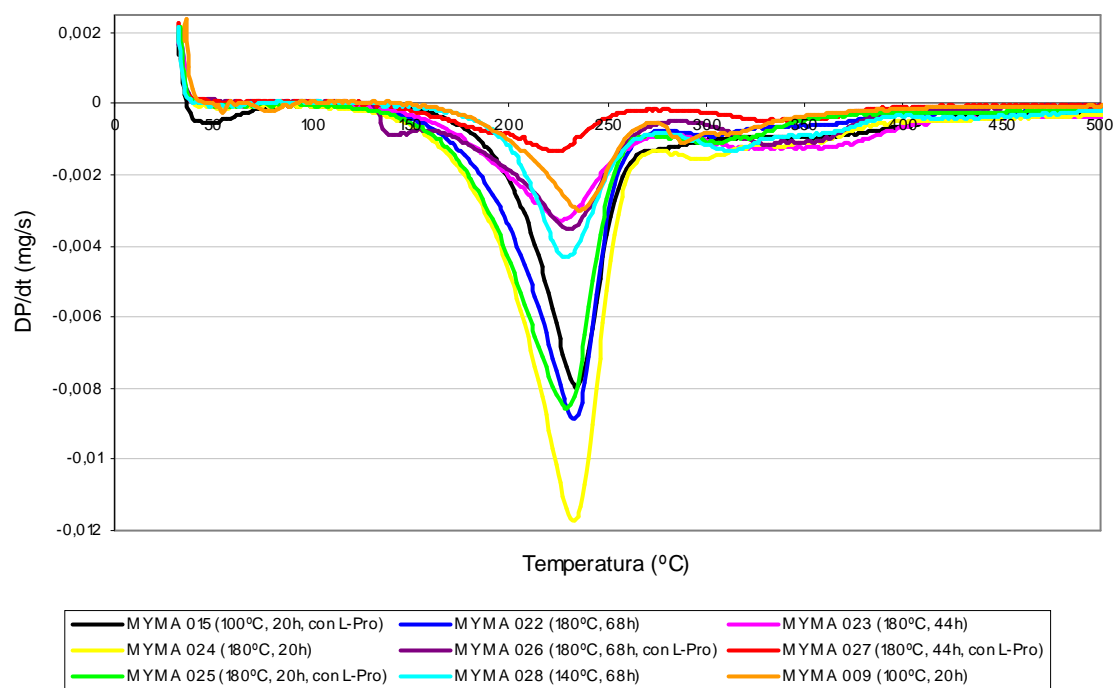


Figura 58. Análisis termogravimétrico derivado comparativo para el estudio de los sólidos obtenidos con ácido palmítico como surfactante en diferentes condiciones de reacción.

ANEXO F.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO GRASO COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y CON UN AMINOÁCIDO QUIRAL.-

Nombre	AG	L-Pro (g)	AG (g)	TMAPS (g)	TEOS (g)	H ₂ O (g)	pH inicial	pH final	Producto sintetizado (g)
MYMA 012	C12	0,109	0,182	0,242	1,061	26,035	8,360	8,304	0,501
MYMA 014	C14	0,104	0,206	0,232	1,053	26,137	8,989	8,930	0,485
MYMA 015	C16	0,104	0,233	0,242	1,056	26,140	8,896	7,173	0,562
MYMA 011	C18	0,106	0,284	0,243	1,061	26,160	8,949	9,516	1,062

Tabla 13. Síntesis con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral.

Nombre	Ácido graso	L-Pro (g)	AG (g)	pH inicial	pH final	Producto (g)
MYMA 006	Láurico	---	0,189	8,355	8,180	0,429
MYMA 008	Láurico	---	0,187	8,756	8,614	0,409
MYMA 012	Láurico	0,109	0,182	8,360	8,304	0,501
MYMA 001	Mirístico	---	0,240	8,400	7,660	0,532
MYMA 002	Mirístico	---	0,209	8,205	---	0,493
MYMA 014	Mirístico	0,104	0,206	8,989	8,930	0,485
MYMA 007	Palmítico	---	0,231	6,438	5,934	0,367
MYMA 009	Palmítico	---	0,233	9,246	7,330	0,622
MYMA 015	Palmítico	0,104	0,233	8,896	7,173	0,562
MYMA 003	Esteárico	---	0,284	7,767	---	0,531
MYMA 004	Esteárico	---	0,286	7,981	6,878	0,603
MYMA 011	Esteárico	0,106	0,284	8,949	9,516	1,062

Tabla 14. Comparativa de pHs y cantidad de sólido sintetizado, sin y con L-prolina.

Nombre	Ácido Graso	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Pérdida de peso (%)	Pérdida de peso (%) TGA
MYMA 012	Láurico	0,345	0,182	0,163	47,246	33,144
MYMA 014	Mirístico	0,376	0,222	0,154	40,957	40,134
MYMA 015	Palmítico	0,400	0,196	0,204	51,000	44,979
MYMA 011	Esteárico	0,752	0,205	0,547	72,739	50,189

Tabla 15. Calcinación de los sólidos obtenidos con un ácido graso como surfactante aniónico y con un aminoácido quiral.

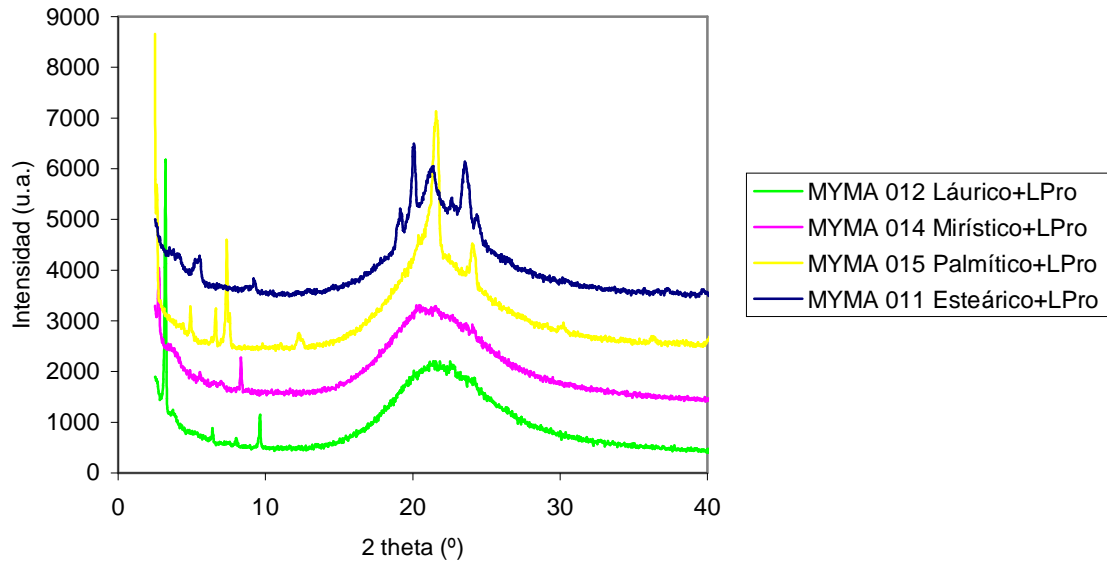


Figura 59. XRD comparativa para la síntesis con ácidos grasos y L-prolina.

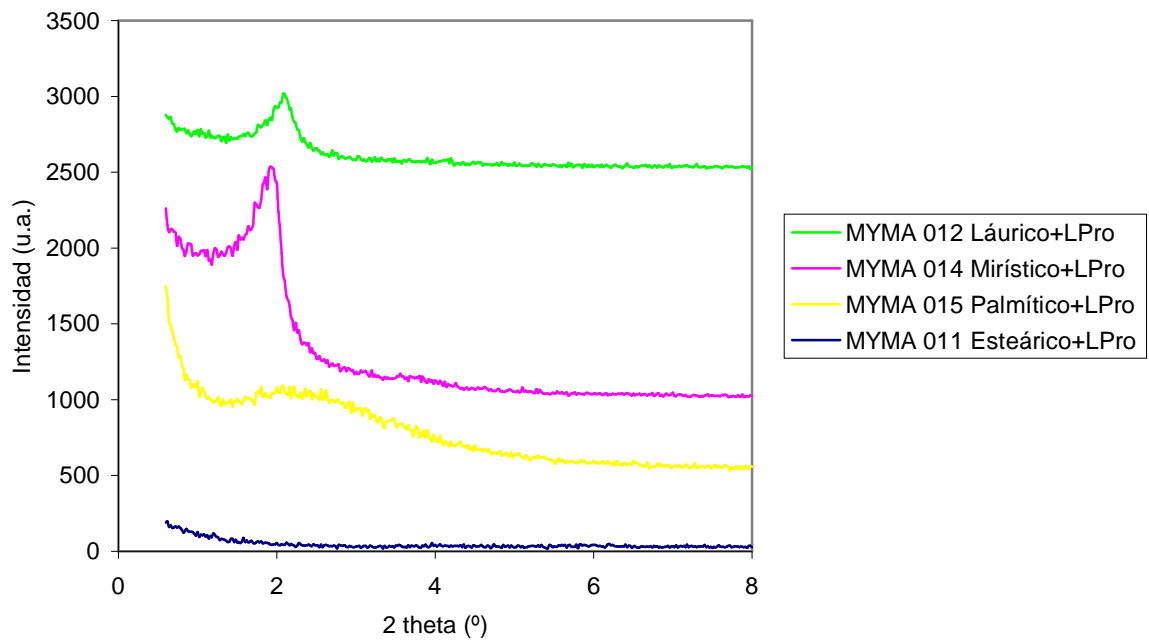


Figura 60. SAXD comparativa para la síntesis con ácidos grasos y L-prolina.

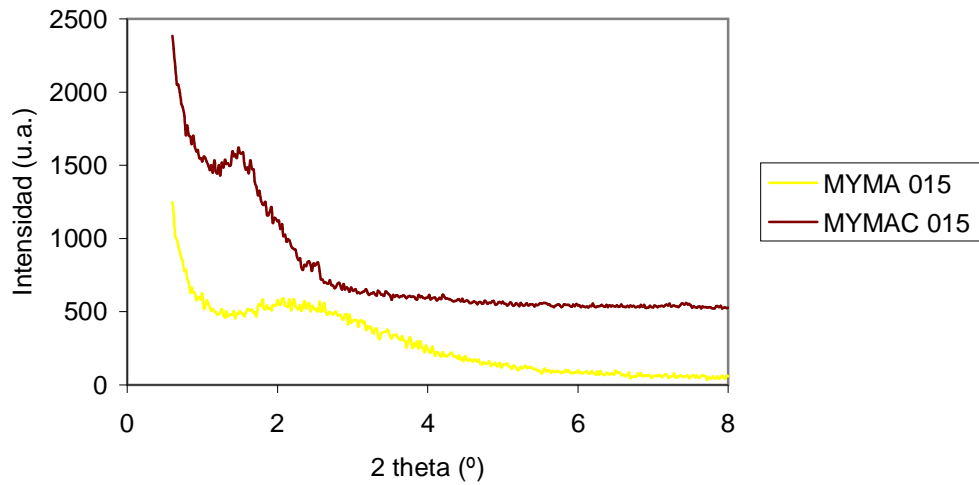


Figura 61. SAXD comparativa para una muestra con el ácido palmítico como surfactante con L-Pro, sin calcinar y calcinada.

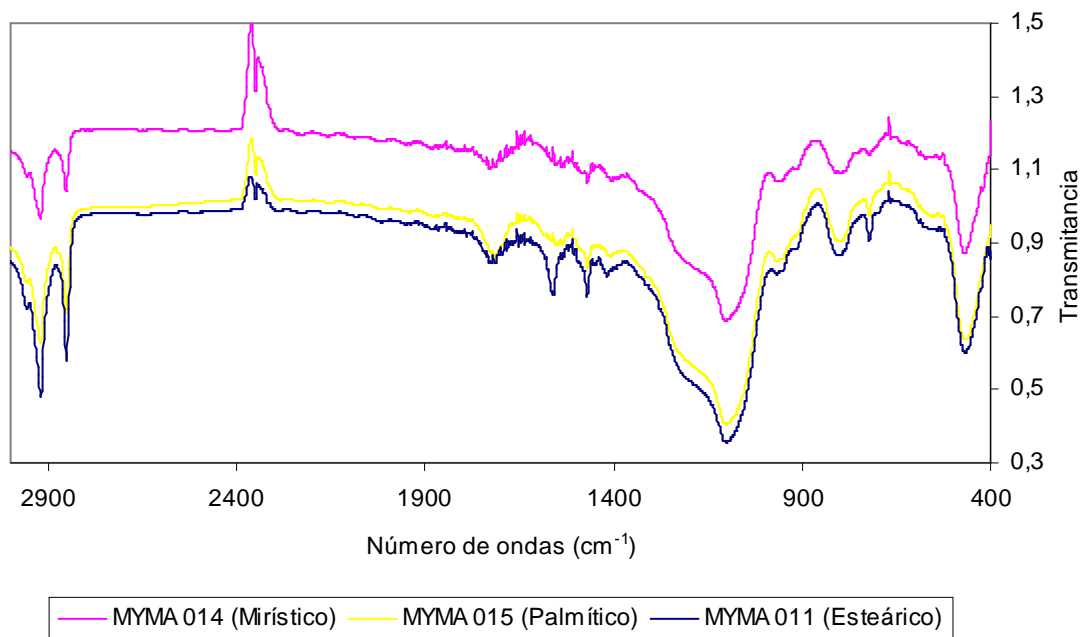


Figura 62. Análisis FT-IR comparativo de las muestras MYMA 014 (mirístico), MYMA 015 (palmítico) y MYMA 011 (esteárico), todas ellas con L-prolina.

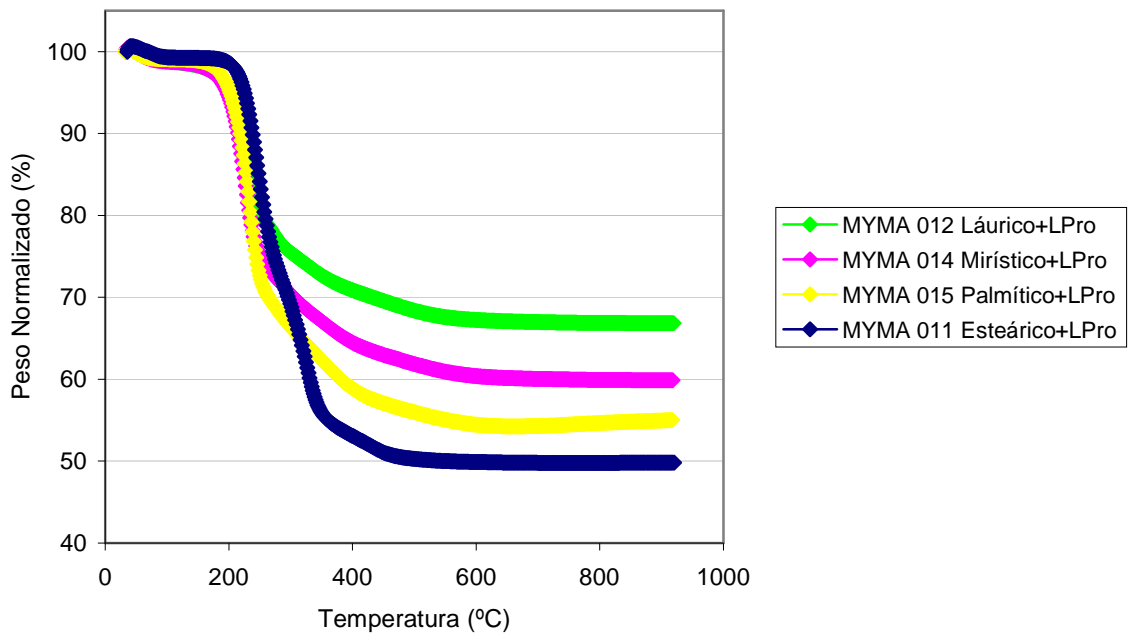


Figura 63. TGA comparativo para la síntesis con ácidos grasos y L-prolina.

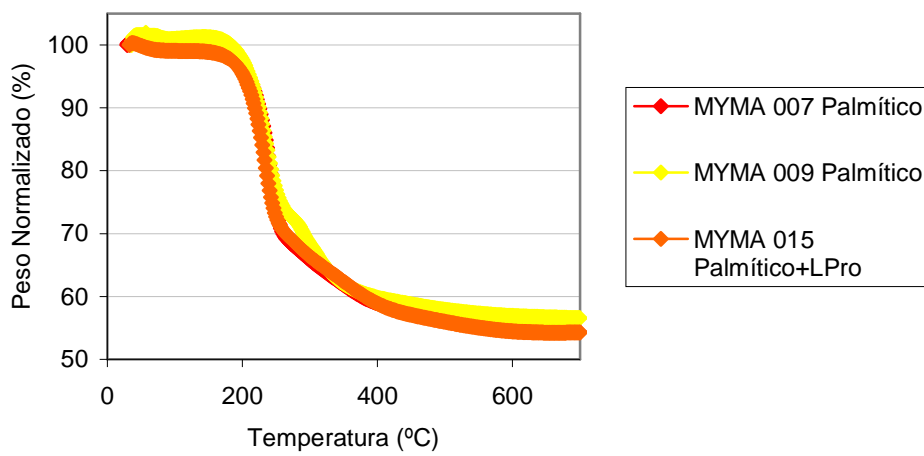


Figura 64. TGA comparativo de sólidos sintetizados con ácido palmítico como surfactante sin L-prolina y con L-prolina.

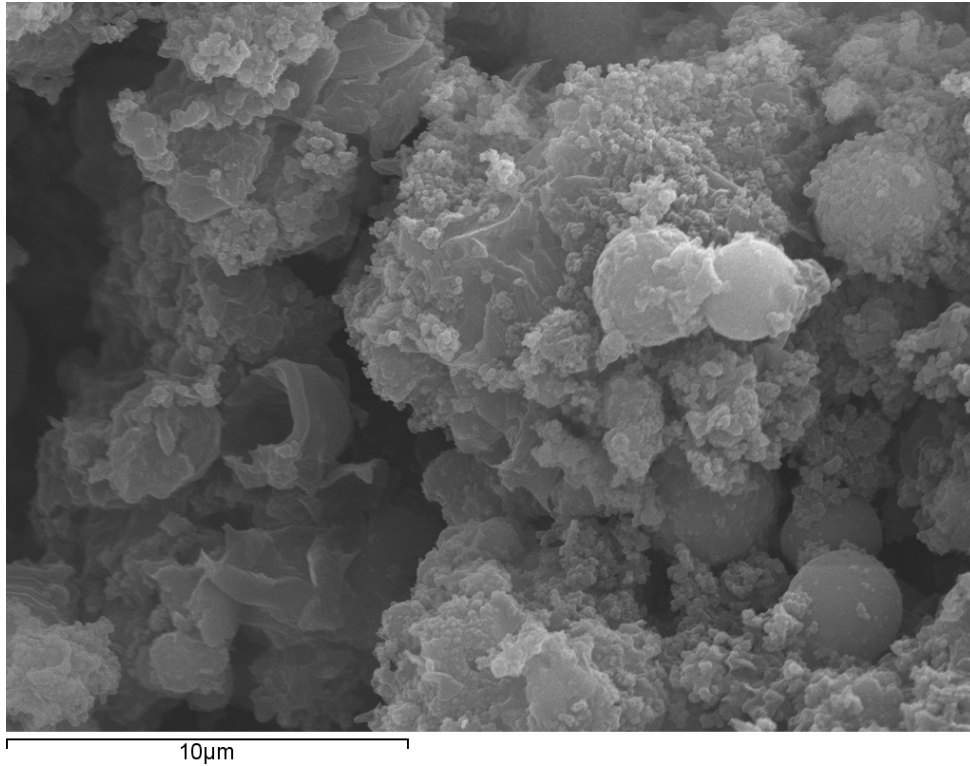


Figura 65. SEM del sólido obtenido con ácido láurico y L-Pro, a 5.000 aumentos.

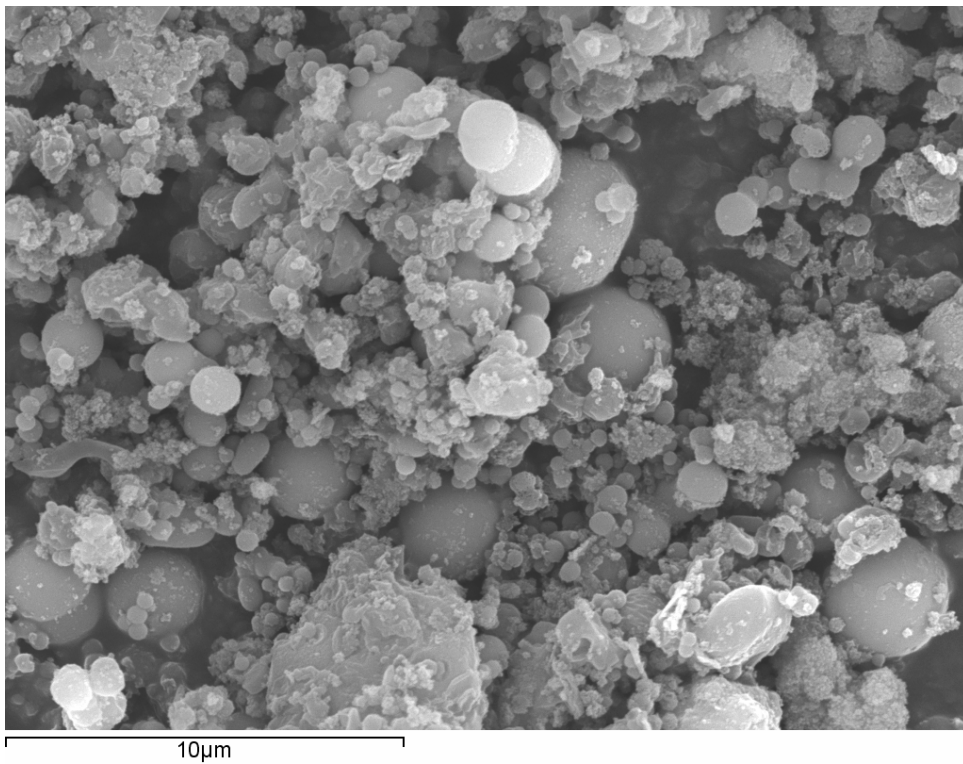


Figura 66. SEM del sólido obtenido con ácido mirístico y L-Pro, a 5.000 aumentos.

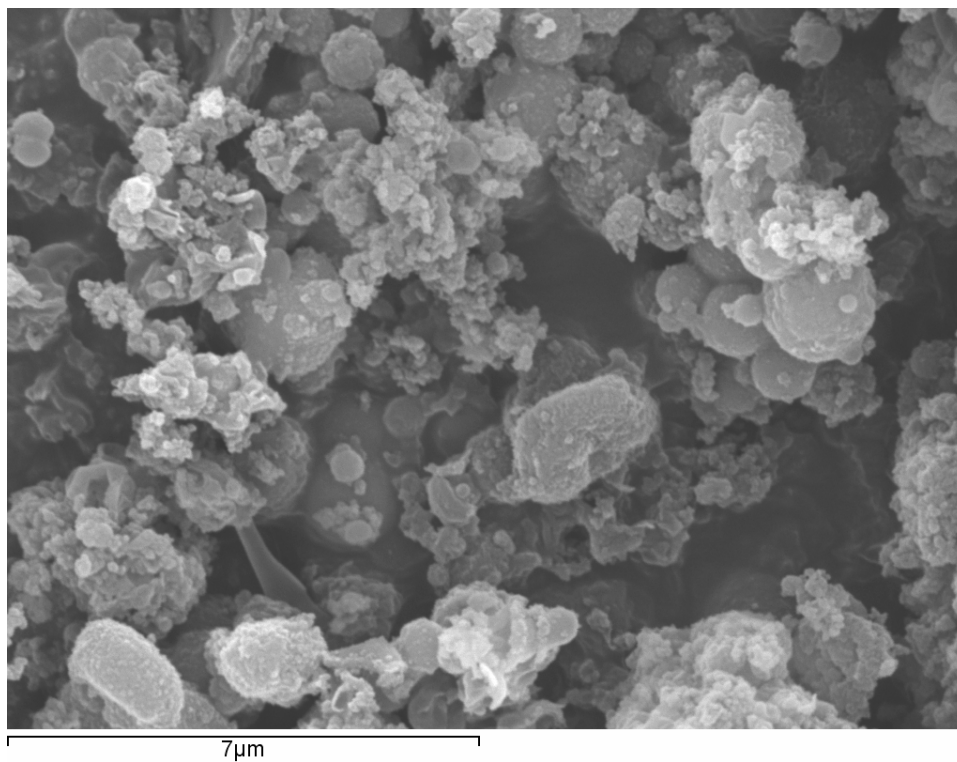


Figura 67. SEM del sólido obtenido con ácido palmítico y L-Pro, a 8.500 aumentos.

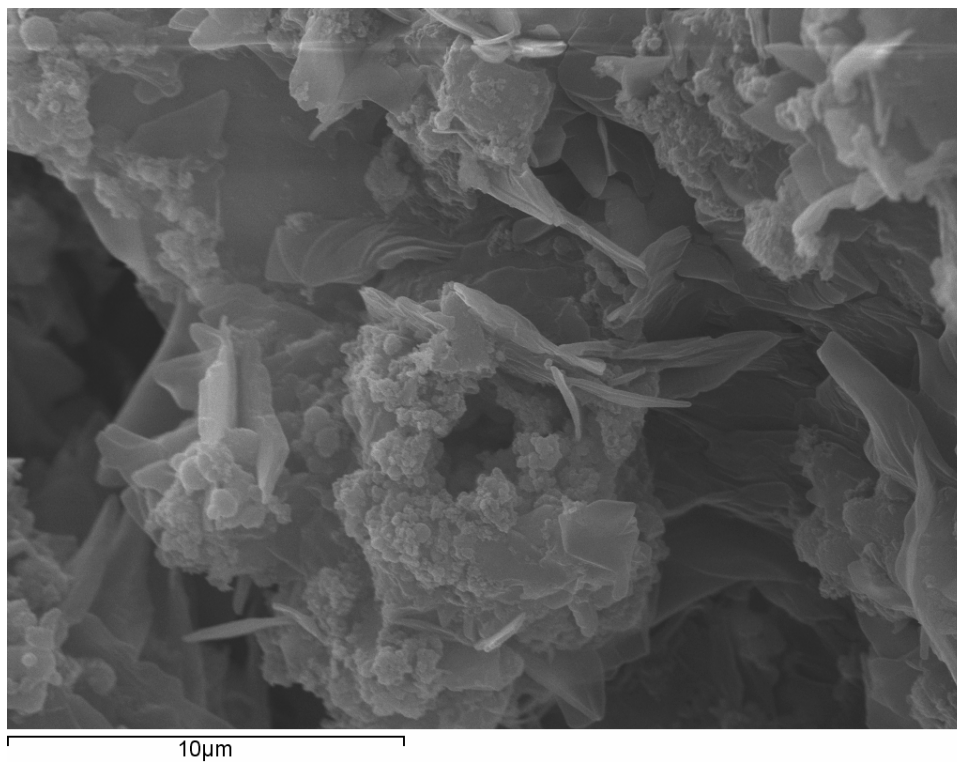


Figura 68. SEM del sólido obtenido con ácido esteárico y L-Pro, a 5.000 aumentos.

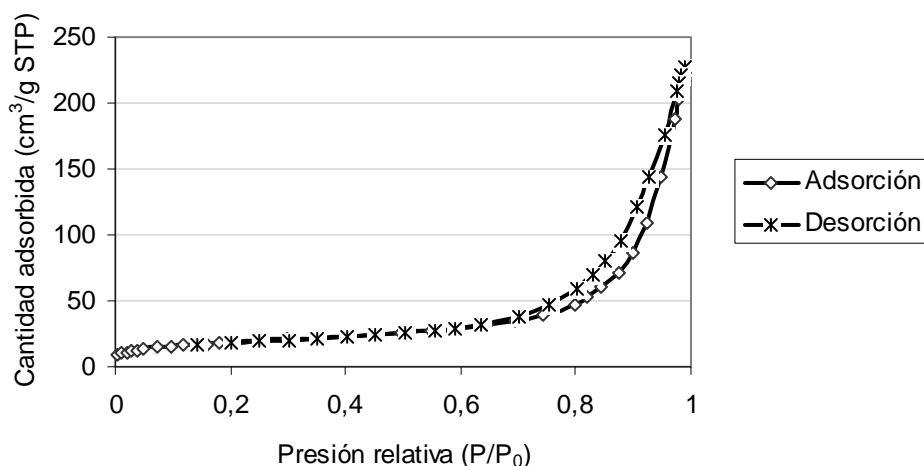


Figura 69. Representación lineal de la isoterma de adsorción-desorción para la muestra MYMAC 011, con ácido esteárico como surfactante y con L-prolina.



Figura 70. Esquema ilustrativo del sistema poroso en SBA-15 ^[22].

SBA-15 es un sólido mesoporoso similar a MCM-41, de tal forma que ambos contienen poros unidireccionales, con un empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales, cuya sección transversal se asemeja más a un hexágono que a un círculo. No obstante, difieren en que SBA-15 puede contener además un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que 2 nm) que conectan entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material ^[22]. Además, el mecanismo de síntesis para SBA-15 parte de un tensoactivo no iónico, mientras que la del MCM-41 lo hace de uno catiónico.

ANEXO G.- SÍNTESIS CON UN ÁCIDO BILIAR COMO SURFACTANTE ANIÓNICO Y QUIRAL.-

Nombre	Ácido cólico	Ácido esteárico	Agente co-director de la estructura	TEOS	H ₂ O	pH inicial	pH final	Producto (g)
MYMA 013	0,369	0	TMAPS 0,241	1,061	26,130	7,497	9,922	0,028
MYMA 016	0,371	0	TMAPS 0,238	1,058	26,135	8,824	7,045	0,042
MYMA 017	0,369	0,284	TMAPS 0,241	1,057	26,136	7,275	9,226	0,384
MYMA 018	1,034	0	C ₁₈ TMS 1,312	1,597	22,812	11,247	11,429	1,150
MYMA 019	0,371	0	TMAPS 0,270	1,059	26,142	11,700	12,124	0
MYMA 020	0,368	0,284	TMAPS 0,242	1,059	26,139	11,559	11,653	0,253
MYMA 021	1,035	0	C ₁₈ TMS 1,312	1,592	22,867	10,934	11,669	1,174

Tabla 16. Síntesis con un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral.

Nombre	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Pérdida de peso (%)	Pérdida de peso (%) TGA
MYMA 013					11,660
MYMA 016					20,475
MYMA 017	0,279	0,177	0,102	36,559	30,702
MYMA 018	0,410	0,160	0,250	60,976	51,266
MYMA 020					75,327
MYMA 021	0,503	0,206	0,297	59,046	54,860
L-P COMS					52,295

Tabla 17. Calcinación y termogramas de los sólidos obtenidos con un ácido biliar como surfactante aniónico y quiral, y pérdida de peso en (%) del análisis termogravimétrico para el material L-P COMS.

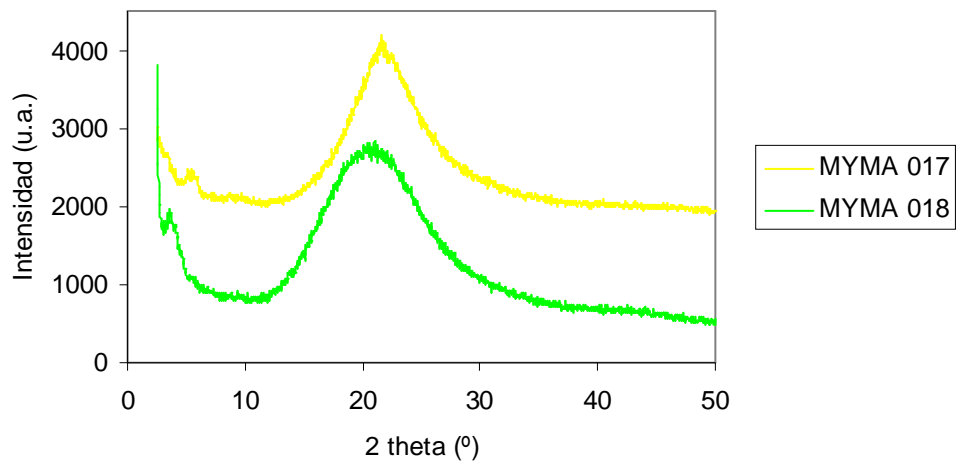


Figura 71. XRD de las muestras MYMA 017 y MYMA 018.

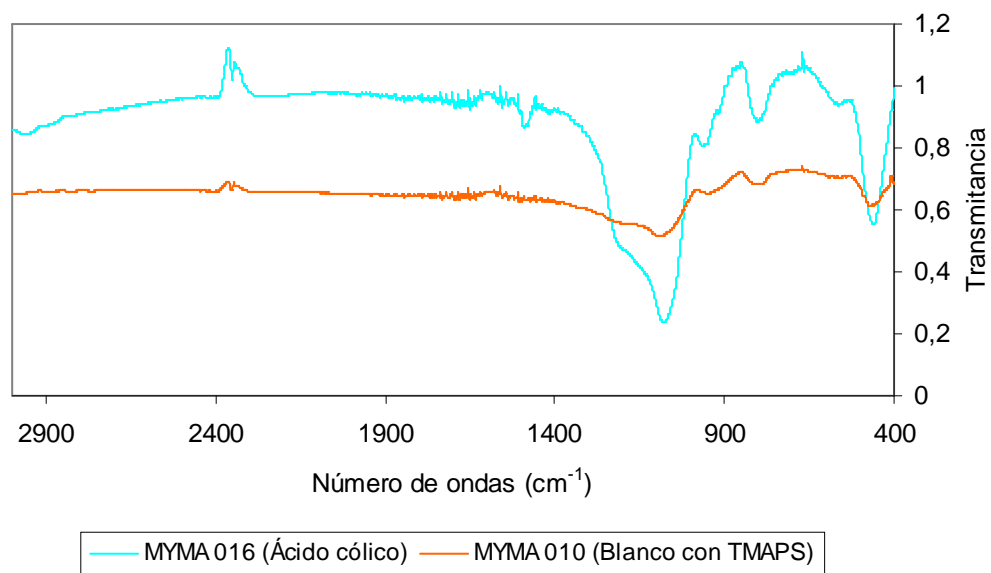


Figura 72. Análisis FT-IR comparativo de la muestra MYMA 016 frente al blanco con TMAPS.

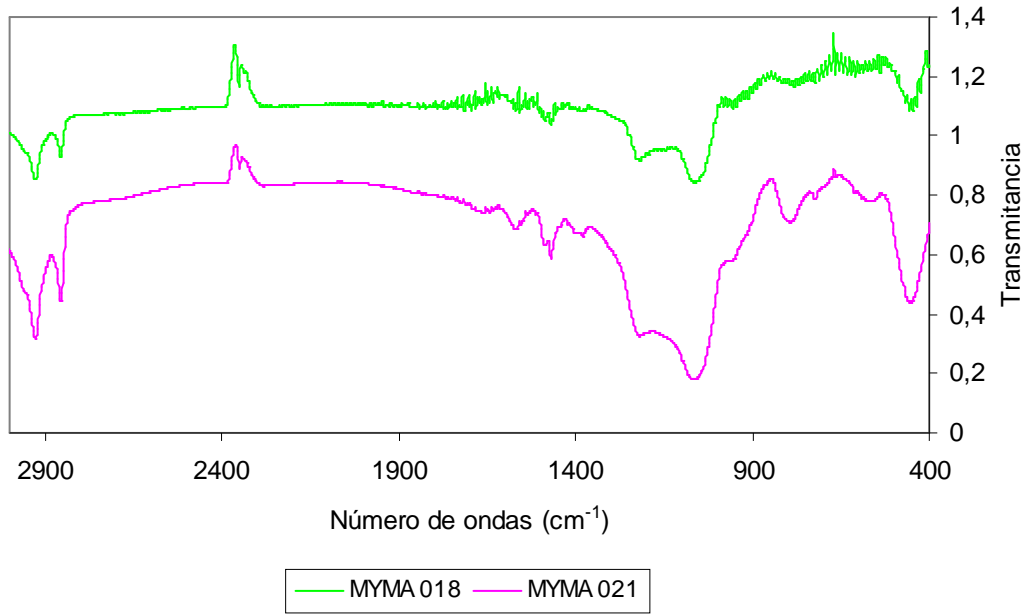


Figura 73. Análisis FT-IR comparativo de la muestras MYMA 018 y MYMA 021.

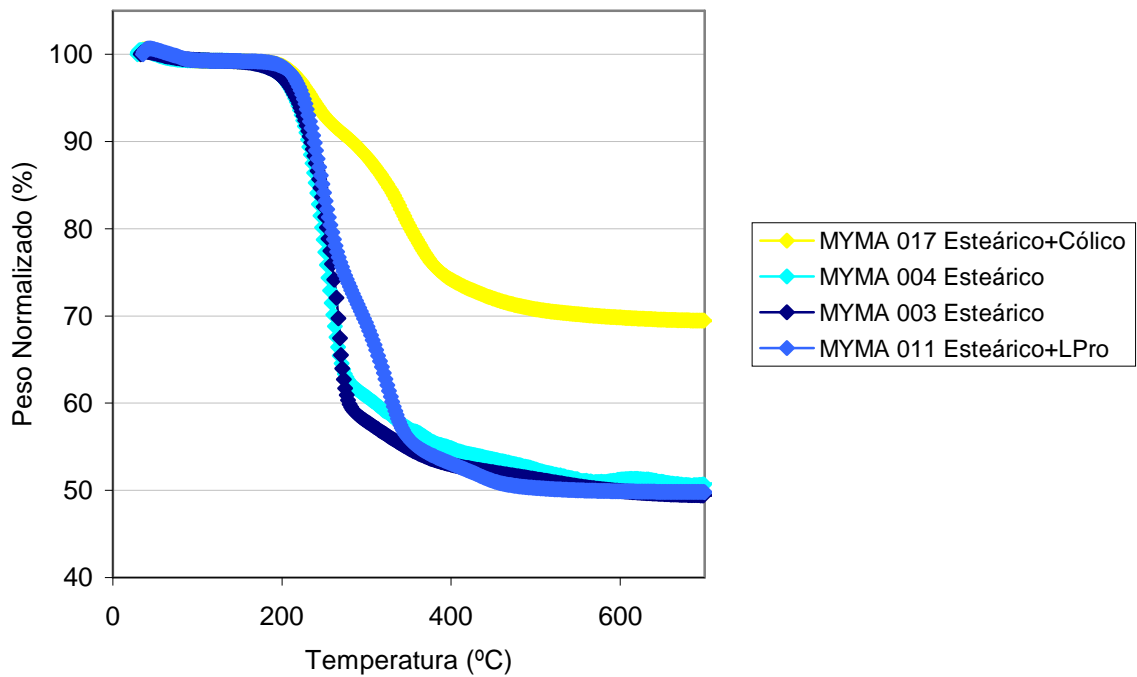


Figura 74. TGA comparativo de varias muestras con ácido esteárico como surfactante aniónico y otras variaciones: con ácido cólico, sin ácido cólico y sin L-prolina, y con L-prolina.

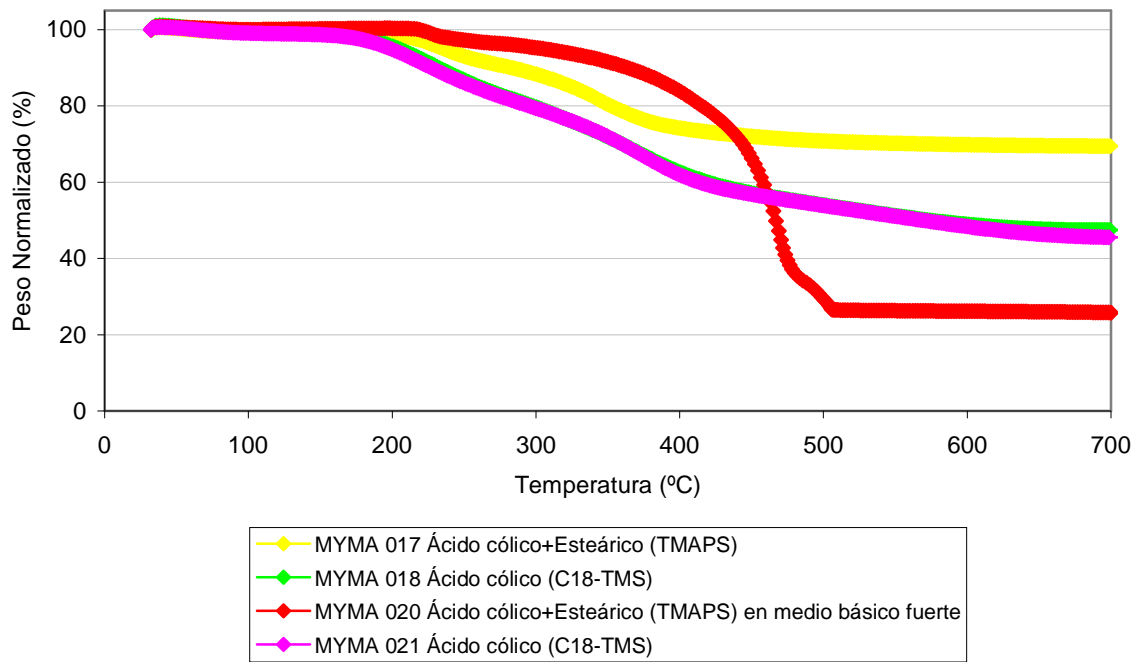


Figura 75. TGA comparativo de varias muestras sintetizadas con ácido cólico, pero empleando diferentes surfactantes.

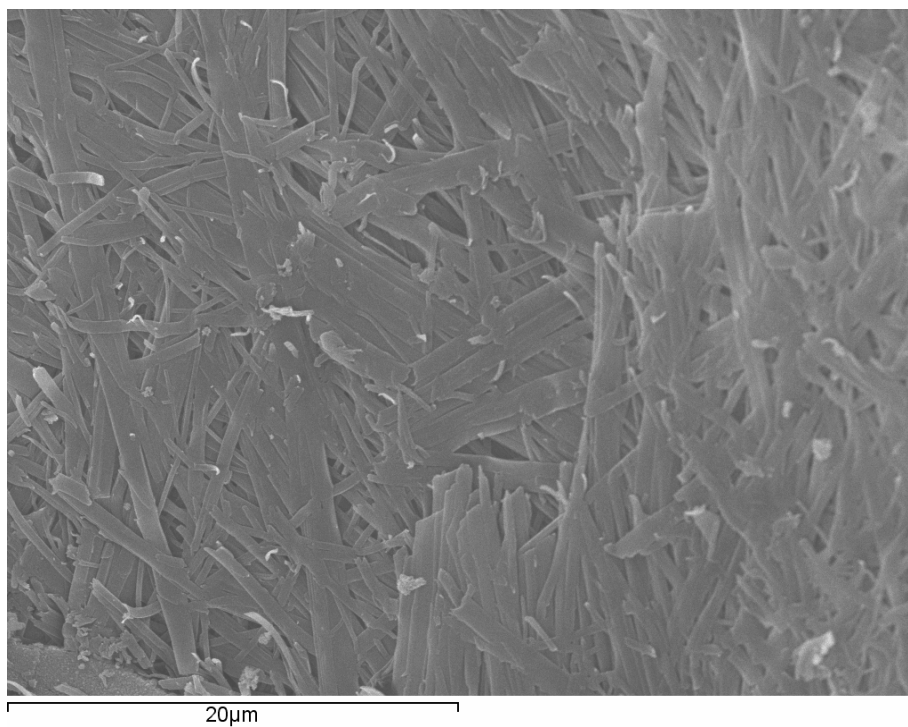


Figura 76. SEM del sólido obtenido con ácido cólico y ácido esteárico en medio básico, MYMA 020, a 3.000 aumentos.

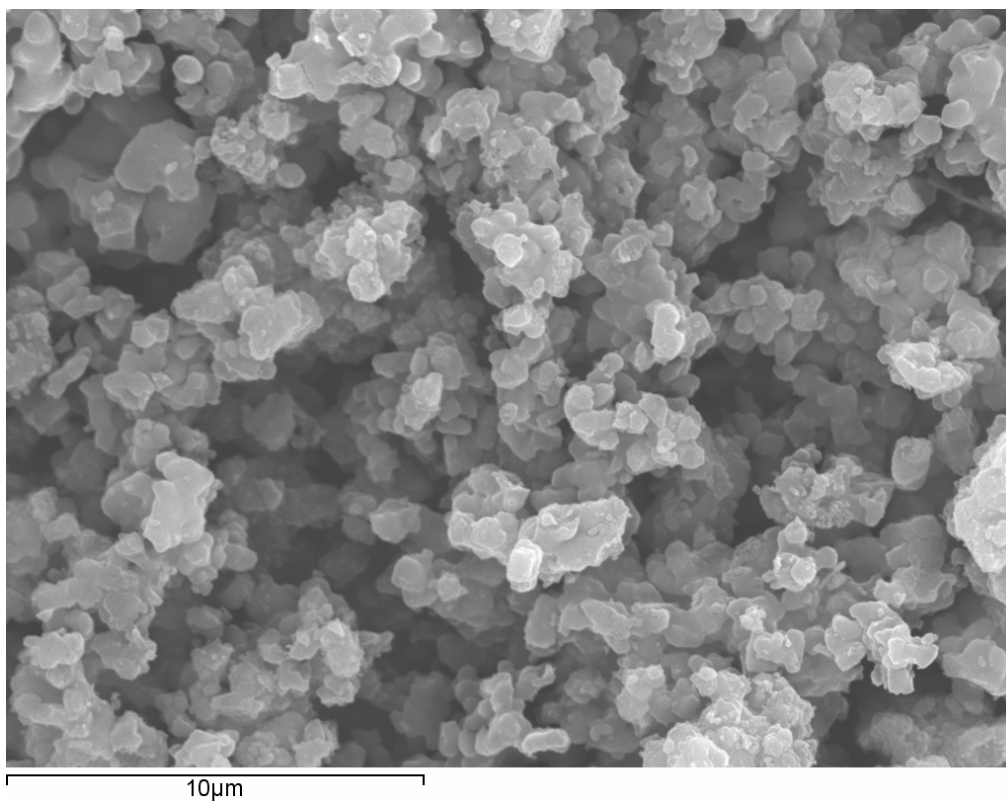


Figura 77. SEM del sólido obtenido con ácido cólico y $C_{18}TMS$, MYMA 018, a 5.000 aumentos.

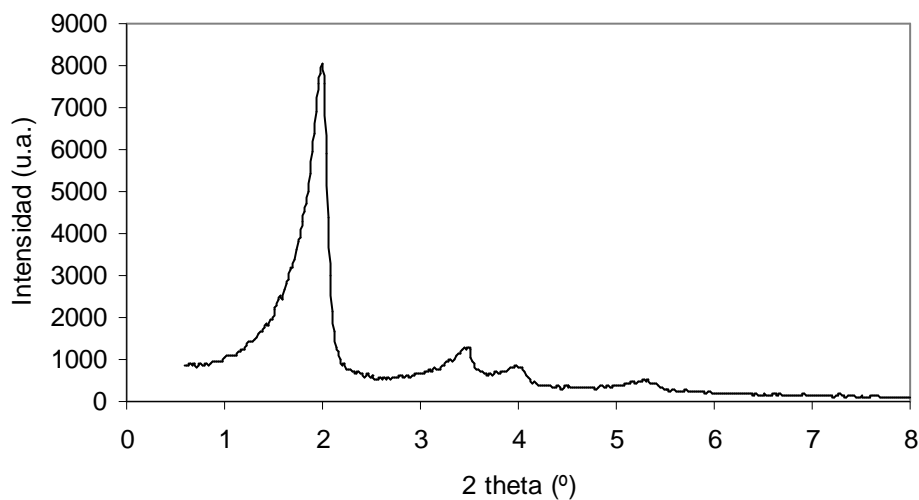
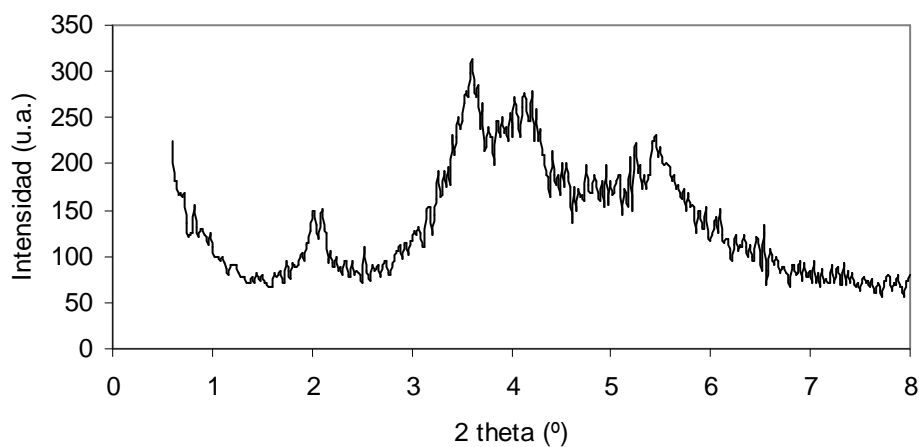
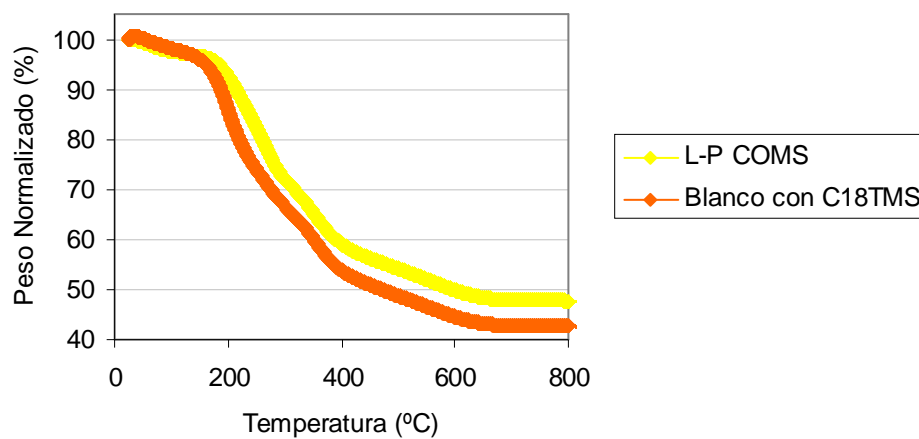
ANEXO H.- L-P COMS.-

Figura 78. SAXD para el material L-P COMS.

Figura 79. SAXD para blanco con C₁₈TMS.Figura 80. TGA comparativo para del material L-P COMS frente al blanco con C₁₈TMS.

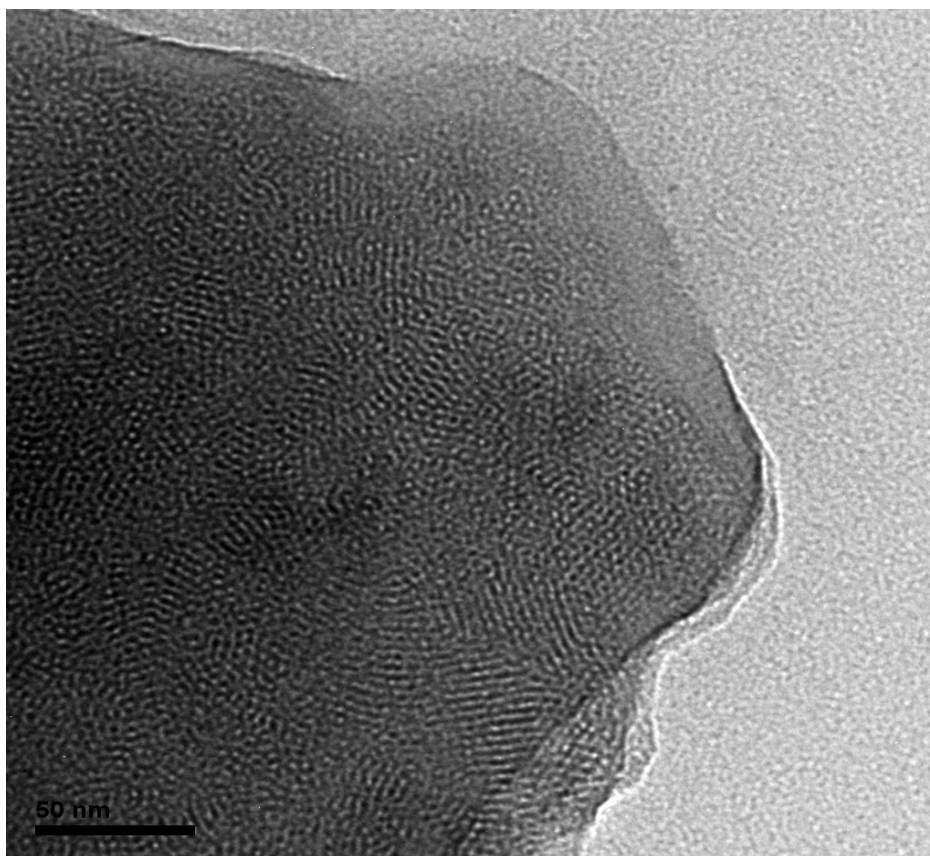


Figura 81. Imagen tomada con TEM para L-P COMS calcinada a 60.000 aumentos.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro}^* (cm^3/g)	BJH diámetro poro Adsorción (nm)	BJH diámetro poro Desorción (nm)	Diámetro del poro en el máximo (nm)	FWHM ** (nm)
L-P COMS	951	0,634	2,8	2,8	2,4	0,8

* $P/P_0 = 0,9782$

** FWHM (*Full Width at Half Maximum*, anchura del pico a mitad de la altura)

Tabla 18. Parámetros característicos de sólidos porosos para el material L-P COMS.

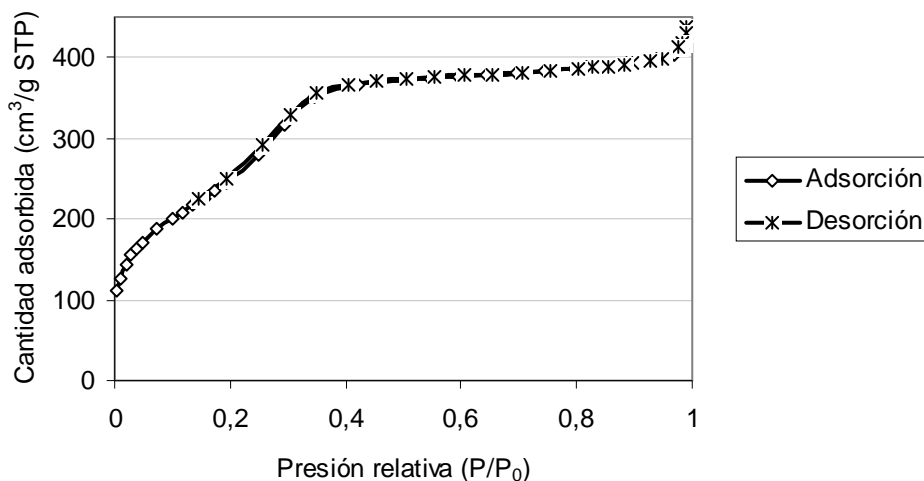


Figura 82. Representación lineal de la isoterma de adsorción-desorción para el material L-P COMS.

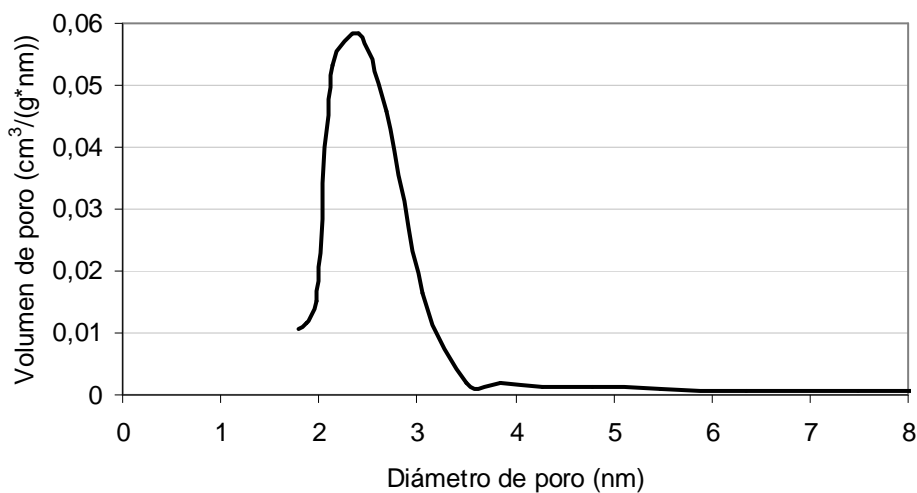


Figura 83. BJH Distribución de tamaño de poro (dV/dD) para adsorción en escala lineal para el material L-P COMS.

Fecha	NaOH	H ₂ O	L-Pro	C ₁₈ TMS	TEOS	pH ₀	pH _f	Producto (g)
15/02/2010	0,198	22,643	0,289	1,304	1,606	---	---	0,961
08/03/2010	0,198	22,794	0,292	1,309	1,594	11,22	11,57	0,945
15/06/2010	0,207	22,868	0,29	1,1316	1,601	11,35	11,44	0,995

Tabla 19. Síntesis realizadas del material L-P COMS para ser empleado en adsorción de aminoácidos.