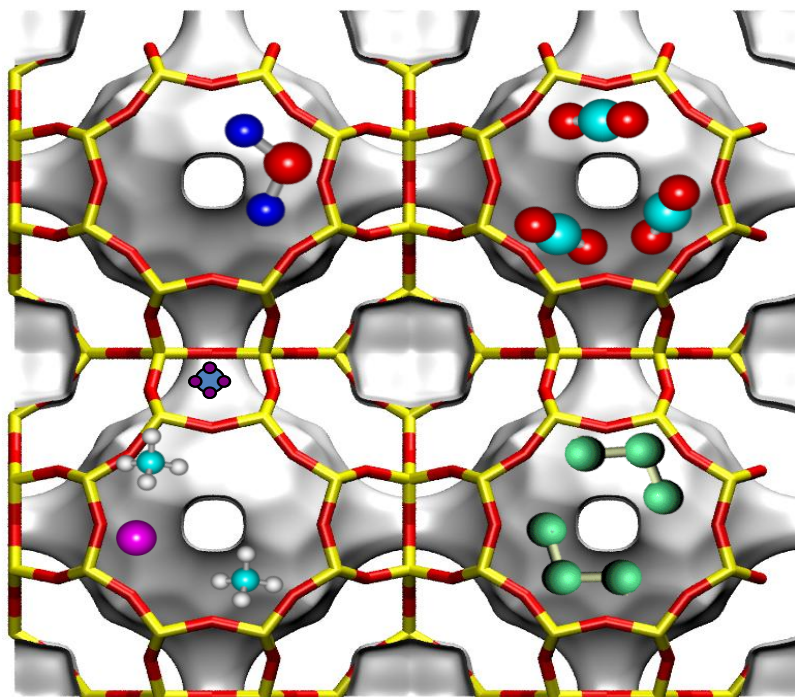


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 1. Febrero 2011

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es

ISSN: 2173-0253



Artículo



Juncal Estella se licencia en Química en la Universidad de Navarra (Pamplona) en 2003. Con beca de investigación de la universidad entra en el Departamento de Química Aplicada en la Universidad Pública de Navarra (Pamplona), donde realiza su tesis doctoral, con mención de doctorado europeo, en 2009. Actualmente desarrolla su actividad en FIDENA. Sus intereses actuales de investigación se centran en el campo de la nanociencia.



Jesús Echeverría en 1988 realizó un máster en Química Analítica Avanzada en la Universidad de Bristol (UK) y en 1995 el doctorado en la Universidad Pública de Navarra. Desde 1992 desarrolla su labor como profesor en el Departamento de Química Aplicada en la Universidad Pública y desde 1998 con la categoría de catedrático de escuela universitaria. Sus intereses de investigación incluyen la adsorción de metales en suelos y en fases de puras, la síntesis y caracterización de materiales de sílice porosa y sensores de fibra óptica.

Julián Garrido, licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Granada (1977). En 1982 se incorpora al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de



Alicante y en 1984 defiende su tesis doctoral sobre métodos experimentales y teóricos para evaluar la porosidad de carbones activos. Desde 1984 hasta 1989, permaneció en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (San Sebastián). En 1989, se incorpora al Departamento de Química de la Universidad Pública de Navarra (Pamplona), donde actualmente es catedrático. El proceso de "adsorción" ha sido el núcleo en el que ha pivotado su investigación. Fundamentalmente

en dos líneas: (a) en el campo del medio ambiente, empleando adsorción en fase líquida, ha desarrollado una línea sobre la retención de metales de transición en suelos y en fases puras de los mismos; y, (b) preparación, mediante el proceso sol-gel, de materiales de diferente porosidad y química superficial con el objetivo de preparar sensores de fibra óptica.

Los diseños factoriales:

Otra forma de planificar la investigación

Juncal Estella, Jesús C. Echeverría, Julián J. Garrido

Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra. Campus
Arrosadia, 31006 Pamplona, España

j.garrido@unavarra.es

1. Introducción

Desde una perspectiva clásica, la metodología empleada en el estudio de un determinado proceso, en el que intervienen varias variables, se basa en fijar todas excepto una y comprobar la modificación que ésta experimenta. Este método proporciona una estimación del efecto de una única variable en las condiciones seleccionadas. Sin embargo, para que esta estimación se generalice, es necesario asumir que ese efecto será el mismo a otros niveles de las otras variables, es decir, que los efectos de las variables sean aditivos. Sin embargo, si los efectos de esas variables no lo son, el método de "uno cada vez" no permite detectar, ni estimar interacciones que determinen la no aditividad de los efectos.¹

La idea fundamental de un diseño factorial es organizar los experimentos de modo que se investiguen, simultáneamente, los efectos de las variables seleccionadas (factores) en el resultado final. Para realizar un diseño factorial global, el investigador selecciona un número fijo de niveles, n , para cada una de las variables, k , de un conjunto Y , después, para estimar los efectos, elabora una matriz de diseño con n^k experimentos elementales, que supone todas las combinaciones posibles. Usualmente, el número de niveles empleado es 2 y se codifican con (-) para el nivel bajo y (+) para el alto. Los diseños experimentales se

utilizan habitualmente para estudiar los efectos cuantitativos de los factores, tanto los efectos principales de cada factor como las interacciones entre ellos. Por efecto de un factor, se entiende el cambio en la respuesta al pasar del nivel (-) al (+) de ese factor. El efecto principal mide el efecto medio de la variable a analizar, para todas las condiciones de las demás variables.²

Los diseños factoriales requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que permiten explorar una reducida región de condiciones experimentales, si pueden indicar tendencias y, determinar una dirección prometedora para futuros experimentos. Otra ventaja fundamental, con respecto al método de estudiar "un factor cada vez", es que detecta y estima interacciones entre factores.¹

En los diseños factoriales completos se combinan todas las variables, k , a todos los niveles elegidos, n , en n^k experimentos. Sin embargo, si el número de variables es elevado, el número de experimentos aumenta exponencialmente. Afortunadamente, resulta que cuando k es grande la información deseada se puede obtener, casi siempre, realizando sólo una parte del diseño factorial completo. Esto es posible porque entre los efectos existe cierta jerarquización. La importancia de los efectos principales tiende a ser mayor que la de las interacciones de dos factores, que es a su vez son mayores que las de tres factores y así

sucesivamente.¹ En estos casos se utilizan diseños factoriales fraccionados, en los que algunas interacciones se confunden intencionadamente para estudiar los factores con menos de n^k experimentos elementales. Los diseños factoriales fraccionados son muy interesantes cuando se desea saber si las variables afectan o no al resultado final, o en el caso de las variables significativas la dirección y magnitud de su influencia.²

Al analizar las variables a dos niveles en un diseño factorial 2^N , es posible estimar los efectos principales (o variables independientes) y las interacciones entre ellos. Esto equivale a medir las pendientes lineales de los efectos de las variables independientes y asumir que la respuesta puede ser aproximada mediante un plano de $N+1$ dimensiones. Un modelo para N variables independientes se expresa con la ecuación:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{i=N} b_i x_i + \sum_{i=1}^{i=N-1} \sum_{j=i+1}^{j=N} b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

donde \hat{y} es la respuesta (p.e., el tamaño medio de poro, el área superficial, el tiempo de gelificación, etc.), x_i es la variable independiente i , b_0 es una constante que corresponde a la respuesta del sistema cuando las variables independientes adquieren los valores del punto central, b_i determina la influencia del término lineal de la variable i en la respuesta, y b_{ij} es el término de los productos cruzados que expresa las interacciones entre las diferentes variables.

Nuestro grupo de investigación ha venido abordando gran parte de la investigación desarrollada en los últimos años, mediante diferentes diseños experimentales (factoriales completos o fraccionados, superficies

de respuesta, etc.). De esta forma, hemos estudiado el mecanismo de retención de metales de transición sobre minerales de arcilla,³⁻⁵ las variables que influyen en la determinación de benceno en orina por SPME/GC-MS,⁶ la preparación de xerogeles silíceos.^{7-9,10}

El proceso sol-gel permite preparar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente matrices inorgánicas porosas de composición similar a las de vidrios y cerámicos. Se ha demostrado que las condiciones experimentales de síntesis afectan a las cinéticas de hidrólisis y condensación de las especies, y condicionan las propiedades texturales del material final (tamaño, distribución o forma de los poros)¹¹⁻¹⁴. Han sido muchos los autores que han estudiado el efecto sobre la estructura porosa de silica geles de variables experimentales de síntesis^{11, 13, 15, 16} tales como, el pH del medio^{11, 17}; la naturaleza del catalizador^{18, 19}, del precursor^{20, 21} o del disolvente^{22, 23}; la temperatura²⁴; o las relaciones molares agua:precursor^{23, 25, 26} y disolvente:precursor^{27, 28}. Sin embargo, la comprensión y control de la influencia de estos parámetros no es, ni mucho menos, una tarea concluida. La mayoría de los trabajos analizan el efecto de cada variable de manera aislada, es decir, emplean la estrategia clásica de asumir que las variables son independientes cuando, en la mayor parte de los casos, las variables no son independientes, interaccionan entre ellas generando sinergismo o efectos competitivos que no se consideran.^{29,30}

El objetivo de este trabajo es ilustrar - con un ejemplo- la potencialidad de los diseños factoriales en la planificación de un trabajo científico. Como ejemplo de referencia tomaremos el diseño factorial empleado en el estudio sobre

la influencia, individual y simultánea, de las relaciones molares etanol:TEOS y agua:TEOS, el pH del medio y la temperatura de síntesis sobre textura porosa de xerogeles síliceos obtenidos por el proceso sol-gel en medio ácido.

2. Diseño Factorial

La investigación se planteó con un diseño factorial 2^4 , se utilizó el programa Statgraphics Plus (versión 4.1)³¹ para analizar el efecto individual y las posibles interacciones de las variables de síntesis sobre la textura porosa de los xerogeles. La Tabla 1 incluye el diseño factorial con los valores codificados de las variables.

Tabla 1. Diseño factorial con valores codificados para 4 variables a 2 niveles (2^4).

Muestra	Relaciones Molares		pH	T síntesis (K)
	Etanol:TEOS	Agua:TEOS		
XG1	1	1	-1	1
XG2	1	-1	1	-1
XG3	-1	1	1	1
XG4	-1	1	-1	1
XG5	1	-1	-1	1
XG6	1	1	-1	-1
XG7	-1	1	-1	-1
XG8	1	1	1	-1
XG9	-1	-1	1	-1
XG10	1	-1	1	1
XG11	-1	1	1	-1
XG12	1	1	1	1
XG13	-1	-1	-1	1
XG14	1	-1	-1	-1
XG15	-1	-1	1	1
XG16	-1	-1	-1	-1

La Tabla 2 muestra los valores experimentales correspondientes a los valores codificados.

Tabla 2. Valores experimentales que corresponden a los valores codificados.

Valores codificados	-1	1
Etanol:TEOS	2.25:1	4.75:1
Agua:TEOS	2.5:1	5.5:1
pH	2.5	4.5
T síntesis (K)	293	333

3. Caracterización de los materiales

Los xerogeles presentaron dos morfologías diferentes condicionadas por la miscibilidad total o parcial de los reactivos. En el caso de la miscibilidad total, se formó un sistema monofásico, y en la parcial se obtuvo un sistema polifásico. Esta última situación se observó en los xerogeles XG3, XG11 y XG15, que presentaron un color blanquecino, fueron opacos y de aspecto pulverulento (Fig. 1(a)). El resto de xerogeles tuvieron una miscibilidad completa y su aspecto fue transparente (Fig. 1 (b)).

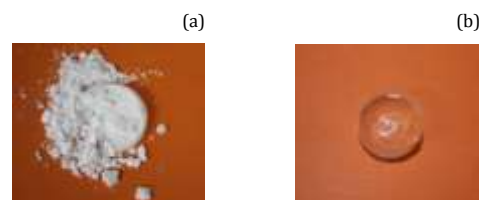


Figura 1. Morfología de los xerogeles: (a) polifásico, opaco y blanquecino y, (b) monofásico y transparente.

La textura porosa de los xerogeles sintetizados fue caracterizada mediante isoterma de adsorción de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K, respectivamente. Las áreas superficiales específicas se calcularon por tres métodos: el método BET, aplicado a los datos de adsorción de N_2 ; el método Dubinin-Radushkevich (DR), aplicado a los datos de adsorción de CO_2 ; y el método α_s , comparando las isoterma de adsorción de N_2 con la isoterma de un material de referencia³⁴ (Tabla 3). El volumen total de poros (V_{total}) se ha calculado a partir de la cantidad adsorbida de N_2 a una presión relativa cercana a 1 (Tabla 4), aceptando que la densidad del adsorbato condensado en los poros es igual a la densidad del adsorbato líquido ($0,808 \text{ g cm}^{-3}$).

Tabla 3. Áreas superficiales específicas calculadas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K (a_{BET} y a_{α}) y CO₂ a 273 K ($a_{DR(CO_2)}$) de los xerogeles del estudio.

Muestras	Áreas superficiales específicas (m ² g ⁻¹)		
	a_{BET}	$a_{DR(CO_2)}$	a_{α}
XG 1	a	478	a
XG 2	b	395	b
XG 3	396	321	291
XG 4	a	319	a
XG 5	a	309	a
XG 6	a	474	a
XG 7	a	460	a
XG 8	578	405	240
XG 9	474	408	256
XG 10	568	422	240
XG 11	706	397	534
XG 12	648	395	513
XG 13	a	405	a
XG 14	a	208	a
XG 15	674	303	648
XG 16	a	230	a

^a Xerogeles sintetizados a pH 2,5 que no adsorbieron N₂ a 77 K.

^b Xerogel sintetizado a pH 4,5 que no adsorbió N₂ a 77 K.

Los volúmenes de microporos (Tabla 4) se calcularon aplicando el método DR a los datos de adsorción de N₂ a 77 K ($V_{mi(DR)N_2}$) y CO₂ a 273 K ($V_{mi(DR)CO_2}$), y el método alfa a los datos de N₂ ($V_{mi(\alpha)}$).

Tabla 4. Áreas superficiales específicas calculadas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K (a_{BET} y a_{α}) y CO₂ a 273 K ($a_{DR(CO_2)}$) de los xerogeles del estudio.

Muestras	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)		$V_{mi(\alpha)}$	V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V_{macro} (cm ³ g ⁻¹)
	V_t	$V_{mi(DR)N_2}$	$V_{mi(DR)CO_2}$		$V_{0.80}-V_{0.30}$	$V_t-V_{0.80}$
XG1	a	a	0,192	a	a	a
XG2	b	b	0,158	b	b	B
XG3	0,691	0,144	0,129	0,046	0,107	0,395
XG4	a	a	0,128	a	a	a
XG5	a	a	0,124	a	a	a
XG6	a	a	0,190	a	a	a
XG7	a	a	0,184	a	a	a
XG8	0,26	0,229	0,162	0,140	0,009	ND
XG9	0,200	0,189	0,163	0,098	0,005	ND
XG10	0,246	0,231	0,169	0,136	0,008	ND
XG11	0,503	0,259	0,159	0,083	0,113	0,046
XG12	0,391	0,240	0,158	0,069	0,070	ND
XG13	a	a	0,162	a	a	a
XG14	a	a	0,083	a	a	a
XG15	0,692	0,231	0,122	0,018	0,165	0,126
XG16	a	a	0,092	a	a	a

^a Xerogeles sintetizados a pH 2,5 que no adsorbieron N₂ a 77 K.

^b Xerogel sintetizado a pH 4,5 que no adsorbió N₂ a 77 K.

ND = valor no detectado.

Los volúmenes de mesoporos (V_{meso}) se calcularon por diferencia entre las cantidades de N₂ adsorbido a presiones relativas 0,80 y 0,30 (Tabla 4). Los volúmenes de macroporos (V_{macro}) se calcularon por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen adsorbido a p/p^0 igual a 0,80.

Las condiciones de síntesis son determinantes en la textura porosa de los xerogeles, siendo el pH la variable con mayor incidencia. Es significativo destacar que los xerogeles sintetizados a pH 2,5 adsorbieron CO₂ a 273 K pero no N₂ a 77 K. En las muestras que adsorbieron tanto N₂ como CO₂, los $V_{mi(DR)N_2}$ fueron mayores que los $V_{mi(DR)CO_2}$. Las diferencias son debidas a las distintas condiciones de adsorción: mientras que el N₂ llena los microporos, algunos de los mesoporos más estrechos, y recubre la superficie externa; el CO₂ cubre las paredes de los microporos, que en el caso de los microporos iguales o inferiores a 0,7 nm puede considerarse equivalente al llenado.^{35, 36} Dado que las dimensiones moleculares del CO₂ y del N₂ son muy similares, puede concluirse que en las muestras que adsorbieron CO₂ pero no

N_2 , el $V_{mi(DR)CO_2}$ contabiliza el volumen de los microporos de 0,7 nm.

Por otro lado, los valores de $V_{mi}(\alpha)$ son claramente inferiores a los obtenidos al aplicar el método DR a los datos de adsorción de N_2 y CO_2 . Esta diferencia se puede atribuir a los diferentes métodos de cálculo. El método α_s no contabiliza la superficie externa y, sin embargo, el método DR contabiliza todo como microporos, incluso la condensación capilar en los mesoporos de tamaño en torno a 2 nm.

Los tamaños medios de poro se calcularon mediante dos métodos: las distribuciones de porosidad (método DFT) y calorimetría de inmersión¹⁰ (Tabla 5).

Tabla 5. Tamaños medios de poro de los xerogeles

Muestras	Tamaño medio (nm)
XG 1	0,42 ^b
XG 2	0,45 ^b
XG 3	15,6 ^a
XG 4	0,42 ^b
XG 5	0,36 ^b
XG 6	0,36 ^b
XG 7	0,36 ^b
XG 8	2,1 ^a
XG 9	1,9 ^a
XG 10	2,1 ^a
XG 11	4,6 ^a
XG 12	3,1 ^a
XG 13	0,36 ^b
XG 14	0,36 ^b
XG 15	8,3 ^a
XG 16	0,36 ^b

^a Obtenidos con el modelo DFT.

^b Obtenidos con calorimetría de inmersión.

4. Influencia de las variables de síntesis y sus interacciones sobre la textura porosa

Con objeto de estudiar el efecto simultáneo de las variables de síntesis en la textura porosa de los xerogeles, se aplicó el diseño factorial a los parámetros texturales presentados en las Tablas 3 y 4. Al aplicar el diseño a

los parámetros obtenidos a partir de la adsorción de N_2 , se obtiene que el pH es la única variable que afecta significativamente a la textura porosa de los xerogeles. Dato esperable, si tenemos en cuenta que en las muestras que no adsorbieron N_2 , es decir, las sintetizadas a pH 2,5 y la XG2 preparada a 4,5, los valores de los parámetros calculados son igual a 0. Sin embargo, se han encontrado más efectos significativos en los parámetros texturales donde teníamos todos los datos, es decir, el área superficial específica $a_{DR(CO_2)}$ y el volumen de microporos $V_{mi(DR)CO_2}$, calculados a partir de los datos de adsorción de CO_2 , y el tamaño medio de poro.

Efecto sobre el área superficial específica $a_{DR(CO_2)}$

El área superficial específica, obtenida al aplicar el método DR a los datos de adsorción de CO_2 , varía en función de las variables de síntesis de igual manera que el volumen de microporos calculado a partir de los mismos datos. La Figura 2 (a) muestra el diagrama de Pareto con los efectos estandarizados de las variables de síntesis sobre el $a_{DR(CO_2)}$. Todas las variables resultan significativas excepto la temperatura de síntesis. Al utilizar una mayor relación molar agua:TEOS, mayor relación etanol:TEOS o mayor pH, el $a_{DR(CO_2)}$ aumenta; es decir, sintetizando los xerogeles con relaciones molares agua:TEOS o etanol:TEOS de 5,5:1 ó 4,75:1, respectivamente, o pH 4,5 se obtienen mayores áreas. También resultan significativas todas las interacciones entre las variables, siendo la interacción entre la relación molar agua:TEOS con el pH la que más afecta. La Figura 2(b) representa la superficie de respuesta de la variación del $a_{DR(CO_2)}$ en función de la relación molar

agua:TEOS y el pH, que son las dos variables que más afectan. El área se hace mayor al aumentar la relación molar agua:TEOS con un pH 2,5; o al aumentar el pH con una relación molar agua:TEOS de 2,5:1. Sin embargo, el área no varía demasiado cuando la relación molar agua:TEOS es 5,5:1, independientemente del pH, o cuando el pH es de 4,5, independientemente de la proporción de agua, obteniéndose en ambas situaciones las áreas superficiales más elevadas.

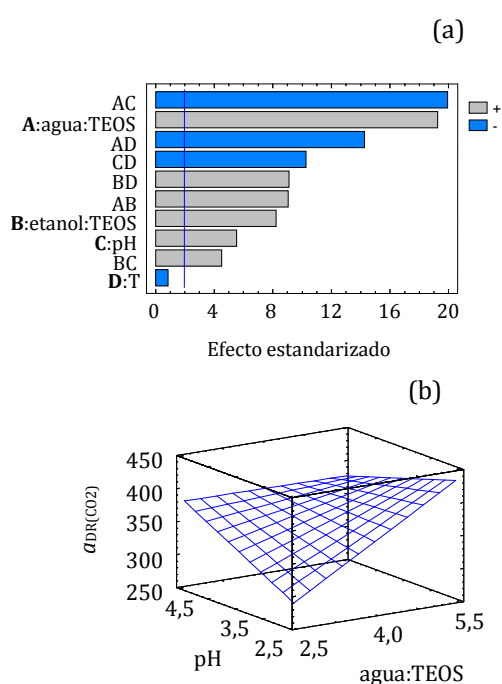


Figura 2. Efecto simultáneo de las variables de síntesis sobre el $a_{DR(CO_2)}$ de los xerogeles: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta de la variación del $a_{DR(CO_2)}$ en función de la relación molar agua:TEOS y el pH.

Efecto sobre el tamaño medio de poro

De igual forma, se aplicó el diseño factorial a los tamaños medios de poro, calculados a partir de las distribuciones de porosidad. En primer lugar, se aplicó el diseño a todos los datos de la Tabla 5, es decir, tanto a los obtenidos al aplicar la DFT como a los obtenidos a partir de la calorimetría de inmersión¹⁰ (Figura 3). En segundo lugar, dado el

condicionamiento que supone el pH, se estudió el efecto de las variables considerando un pH constante de 2,5, para los xerogeles con microporosos menores de 0,7 nm, preparados a pH 2,5 (Figura 4), y 4,5 para los xerogeles sintetizados a pH 4,5 (Figura 5). Se realizó esta distinción para que, eliminando el efecto del pH que anula cualquier otra influencia, tratar de determinar si otras variables también afectan de manera significativa al tamaño medio de poro. La Figura 3(a) muestra el diagrama de Pareto con el efecto estandarizado de las variables de síntesis al aplicar el diseño factorial a todos los xerogeles del estudio. Como era de esperar, el pH es la variable que más afecta ya que al aumentar éste aumenta el tamaño medio de los poros.

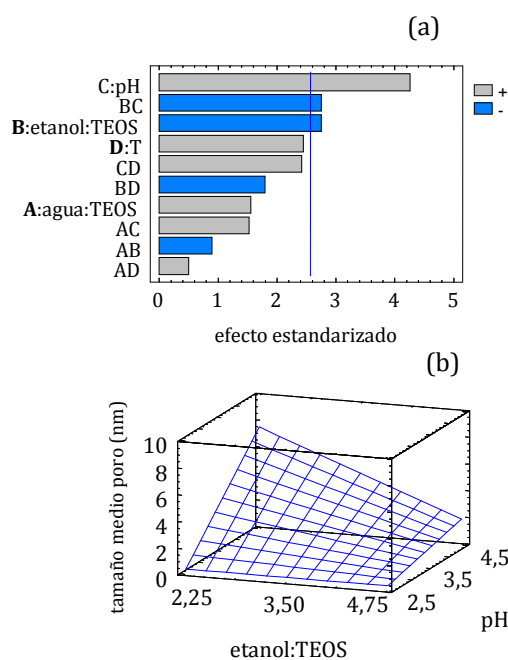


Figura 3. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar etanol:TEOS y pH.

También resulta significativa la relación molar etanol:TEOS, aunque en este caso el tamaño medio de poro

disminuye al aumentar esta relación, además de la interacción entre ambas variables. La Figura 3(b) muestra una superficie de respuesta con la variación del tamaño medio de poro en función de las dos variables significativas. Se observa que a pH 4,5 y relación molar etanol:TEOS de 2,25:1 es cuando se obtiene el mayor tamaño medio de poro. Sin embargo, con pH 4,5 al aumentar la relación etanol:TEOS el tamaño medio de poro disminuye, mientras que a pH 2,5 prácticamente no varía, independientemente de la proporción de etanol utilizado en la síntesis.

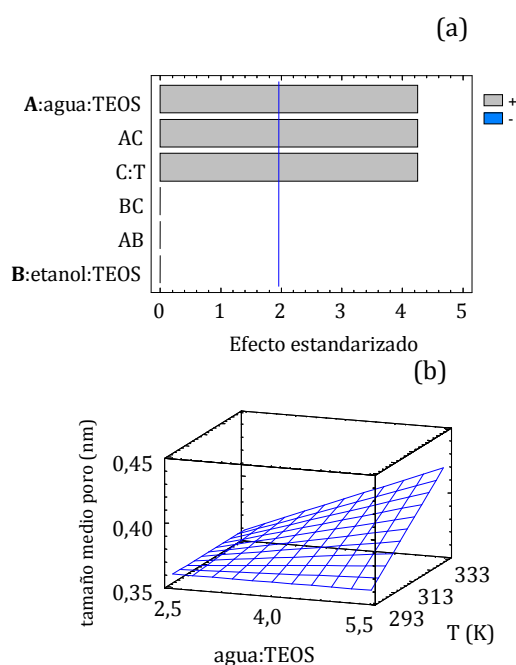
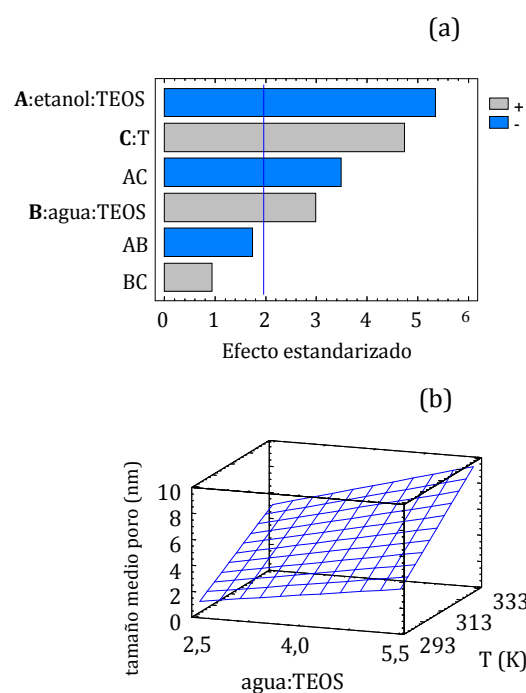


Figura 4. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 2,5: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis.

La Figura 4(a) incluye el diagrama de Pareto obtenido al aplicar el diseño factorial a las muestras sintetizadas a pH 2,5. Se observa que la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis, así como la interacción entre ambas, afectan de manera significativa.

Al aumentar el valor de estas variables, aumenta el tamaño medio de poro. La Figura 4(b) presenta una superficie de respuesta en la que se observa la influencia de estas dos variables. Así, a una temperatura de 333 K y una relación agua:TEOS de 5,5:1 se obtiene los mayores tamaños medios de poro. También aumentan estos tamaños al incrementar la relación molar agua:TEOS con una temperatura de 333 K, o al aumentar la temperatura con una relación agua:TEOS de 5,5:1. Sin embargo, con 293 K el tamaño medio de poro no varía independientemente de la relación agua:TEOS, y tampoco lo hace con una relación agua:TEOS de 2,5:1 independientemente de la



temperatura.

Figura 5. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 4,5: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis.

La Figura 5(a) presenta el diagrama de Pareto obtenido al aplicar el diseño factorial únicamente a las muestras

sintetizadas a pH 4,5. Las variables de síntesis que afectan significativamente son, en primer lugar, la relación molar etanol:TEOS, seguida de la temperatura, y por último la relación agua:TEOS. También es significativa la interacción entre la relación molar etanol:TEOS y la temperatura, las dos variables independientes con mayor influencia en el tamaño medio de poro. El tamaño medio de poro aumenta al disminuir la proporción de etanol, y aumentar la temperatura y la proporción de agua. La Figura 5(b) muestra la superficie de respuesta de la variación del tamaño medio de poro en función de la relación agua:TEOS y la temperatura de síntesis. Se observa que al aumentar la temperatura con una relación de agua:TEOS de 5,5:1 ó 2,5:1, el tamaño medio de poro aumenta, si bien este efecto es más marcado con la mayor proporción de agua. Al aumentar la relación molar agua:TEOS, tanto a 293 K como a 333 K, el tamaño medio de poro también aumenta, siendo en este caso el efecto más marcado a 333 K.

En general, el tamaño medio de poro aumenta al aumentar el pH y disminuir la relación molar de etanol:TEOS. Estas variables interactúan y, como resultado, el efecto del pH sobre el tamaño medio de poro es mucho mayor con una relación etanol:TEOS de 2,25:1. Si consideramos el pH constante, se observa que al aumentar la relación molar agua:TEOS también se obtienen muestras con tamaños medios de poro más anchos. El efecto de la concentración de agua y etanol sobre las propiedades texturales de los xerogeles podría ser explicada por su influencia en la hidrólisis del TEOS y en la formación de las partículas primarias que afectan al área superficial específica y al volumen de poros. Una

relación molar agua:TEOS de 5,5:1, que se encuentra por encima de la relación estequiométrica 4:1, favorece la hidrólisis del TEOS, la condensación de todas las especies hidrolizadas, y el entrecruzamiento. Las proporciones de agua y etanol también afectan a la energía interfacial, γ . El tamaño mínimo de un núcleo estable, o el tamaño crítico de partícula, puede obtenerse teniendo en cuenta la energía libre de Gibbs de formación de partículas esféricas y la energía libre debida a la creación de una nueva superficie, y puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{RT \ln S} \quad (2)$$

donde r_c es el radio crítico de partícula, v_m el volumen molar, R la constante universal, T la temperatura absoluta, y S la saturación. Al disminuir la relación molar etanol:TEOS o aumentar la relación molar agua:TEOS estamos aumentando la polaridad del medio y la energía interfacial con las partículas de sílica. Por tanto, para un pH dado, el tamaño de las partículas primarias aumentará. La gelificación de partículas más grandes para formar xerogeles amorfos dará como resultado tamaños medios de poro mayores.

La hidrólisis ácida implica un intermedio de transición con carga positiva estabilizado por grupos electrodonantes. En la catálisis ácida, el paso inicial de la hidrólisis se produce con rapidez mediante la conversión de las moléculas de precursor en trietoxisilanoles, que también sufren la condensación más rápida. Puesto que uno de los grupos alcóxido electrodonante ha sido eliminado, la protonación de los silanoles estará menos favorecida y, por consiguiente, la segunda hidrólisis será más lenta. En consecuencia, las reacciones de

condensación entre Si-OH y los monómeros parcialmente hidrolizados, jugarán un papel importante en la reacción. Puesto que los grupos Si-OH terminales son más reactivos, tanto estérica como inductivamente, una hidrólisis catalizada en medio ácido conducirá inicialmente a la elongación de las cadenas y, de ese modo, a la formación de polímeros lineales.^{11, 17} El entrecruzamiento de estas cadenas parcialmente entrelazadas conduce a una estructura homogénea, relativamente densa y con microporos más estrechos.^{23,37} La reticulación se producirá predominantemente por enlaces entre cadenas tras la hidrólisis de los grupos Si(OC₂H₅) laterales. Un exceso de agua genera partículas primarias mayores, por lo que se tenderá a distribuciones y tamaños de poros mayores.²³ Una mayor temperatura favorecerá la velocidad de hidrólisis y el entrecruzamiento y, en consecuencia, darán lugar a distribuciones de tamaños de poro más anchas que cuando las reacciones de hidrólisis y condensación sean más lentas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido soportado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (CTQ2005-08099-CO3-02-BQU).

Referencias

1. Box, E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Ed. Reverté: Barcelona, 1986.
2. Morgan, E., Chemometrics: Experimental Design. John Wiley: Chistester, 1991.
3. Echeverría, J.; Indurain, J.; Churio, E.; Garrido, J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 218, (1-3), 175-187.
4. Echeverría, J.C.; Churio, E.; Garrido, J. J., Retention mechanisms of Cd on illite. *Clays and Clay Minerals* 2002, 50, (5), 614-623.
5. Echeverría, J.C.; Zarranz, I.; Estella, J.; Garrido, J.J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science* 2005, 30, (2), 103-115.
6. Prado, C.; Garrido, J.; Periago, J.F., Urinary benzene determination by SPME/GC-MS - A study of variables by fractional factorial design and response surface methodology. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 2004, 804, (2), 255-261.
7. Estella, J.; Echeverría, J.C.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol : TEOS and water : TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007, 353, (3), 286-294.
8. Estella, J.; Echeverría, J.C.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels. *Journal of Porous Materials* 2008, 15, (6), 705-713.
9. Musgo, J.; Echeverría, J.C.; Estella, J.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 118, (1-3), 280-287.
10. Echeverría, J.C.; Estella, J.; Barberia, V.; Musgo, J.; Garrido, J.J., Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010, 356, (6-8), 378-382.
11. Brinker C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press: New York, 1990.
12. Hench, L.L.; West, J.K., The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990, 90, (1), 33-72.
13. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1996, 35, (13-14), 1420-1436.
14. Vasconcelos, D.C.L.; Campos, W.R.; Vasconcelos, V.; Vasconcelos, W.L., Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica particles. *Materials Science and Engineering A* 2002, 334, (1-2), 53-58.

15. Collinson, M.M., Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1999, 29, (4), 289-311.
16. Loy, D.A.; Beach, J.V.; Baugher, B.M.; Assink, R.A.; Shea, K. J.; Tran, J.; Small, J.H., Dialkylene carbonate-bridged polysilsesquioxanes. Hybrid organic-inorganic sol-gels with a thermally labile bridging group. *Chemistry of Materials* 1999, 11, (11), 3333-3341.
17. Margaca, F.M.A.; Miranda Salvado, I. M.; Teixeira, J., Small angle neutron scattering study of silica gels: influence of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999, 258, (1-3), 70-77.
18. Framery, E.; Mutin, P.H., Si-29 MAS-NMR study of silica gels and xerogels: Influence of the catalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2002, 24, (3), 191-195.
19. Khimich, N.N., Dependence of the pore size of silica gels on the acidity of the medium. *Glass Physics and Chemistry* 2003, 29, (6), 596-598.
20. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984, 63, (1-2), 1-11.
21. Alié, C.; Pirard, R.; Pirard, J.-P., The role of the main silica precursor and the additive in the preparation of low-density xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002, 311, (3), 304-313.
22. Hayashi, F.; Takei, K.; Machii, Y.; Shimazaki, T., Effect of solvents on the structure of dried gel prepared from silicon alkoxide. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan* 1990, 98, (7), 663-668.
23. Meixner, D.L.; Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1999, 14, (3), 223-232.
24. Colby, M.W.; Osaka, A.; Mackenzie, J. D., Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 99, (1), 129-139.
25. Okada, K.; Tomita, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Yano, T.; MacKenzie, K. J. D., Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 37, (3), 355-364.
26. Yang, H.; Ding, Z.; Jiang, Z.; Xiaoping, X., Sol-gel process kinetics for $\text{Si}(\text{OEt})_4$. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1989, 112, (1-3), 449-453.
27. Xi, Y.; Liangying, Z.; Sasa, W., Pore size and pore-size distribution control of porous silica. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1995, 25, (1-3), 347-352.
28. Yoldas, B.E., Hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of reaction parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986, 83, (3), 375-390.
29. Fidalgo, A.; Ilharco, L.M., The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 84, (1-3), 229-235.
30. Miller, J.N.; Miller, J.C., Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Prentice Hall: 2002.
31. Manugistics, I., Statgraphics Plus Software, Version 4.1 Professional, Rockville, 1998.
32. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, (4), 603-619.
33. Rodriguez-Reinoso, F.; Garrido, J.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Torregrosa, R., The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon* 1989, 27, (1), 23-32.
34. Jaroniec, M.; Kruk, M.; Olivier, J.P., Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir* 1999, 15, (16), 5410-5413.
35. Cazorla-Amoros, D.; Alcaniz-Monge, J.; Linares-Solano, A., Characterization of activated carbon fibers by CO_2 adsorption. *Langmuir* 1996, 12, (11), 2820-2824.
36. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R., Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987, 3, (1), 76-81.
37. Parakkulam, R.A.; Palantavida, S.S.; Smitha, P.M.; Krishna, G.W., Nonsupercritically dried silica-alumina aerogels. Effect of gelation pH. *Journal of the American Ceramic Society* 2008, 91, (4), 1326-1328.