



UAB
Universitat Autònoma
de Barcelona



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

ENGINYERIA DE MATERIALS

Projecte fi de carrera:

Materials porosos per liofilització (els Liogels)

Directors de projecte: Dr. Lluís Casas i Dra. Eugènia Estop

Tutor: Dr. Elies Molins

Realitzat per: Antoni Pons Ràfols

UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA
INSTITUT DE CIÈNCIA DE MATERIALS (CSIC)

La Dra. Eugènia Estop, Catedràtica del Departament de Geologia de la Facultat de Ciències de la UAB, el Dr. Lluís Casas, Professor Agregat del mateix departament, com a directores del projecte de fi de carrera en Enginyeria de Materials.

I el Dr. Elies Molins, Professor d'Investigació de l'Institut de Ciència de Materials (CSIC), en qualitat de tutor del mateix del projecte.

Certifiquen, que el present treball titulat:

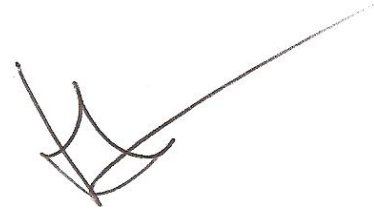
“Materials porosos per liofilització (els liogels)”

Ha estat realitzat pel Sr. Antoni Pons Ràfols al Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) i que constitueix el seu projecte de fi de carrera en Enginyeria de Materials.

Firmen el present certificat en Bellaterra, a 11 de juny del 2009.



Director: Dra. Eugènia Estop



Director: Dr. Lluís Casas



Tutor i representant de l'Institut de Ciència de Materials, Dr. Elies Molins Grau

ÍNDIX:

	Pàg.
1.- Introducció	7
1.1.- Gels, aerogels i xerogels	7
1.2.- Gels, síntesi i conseqüències en la producció d'aerogels	9
1.3.- Aplicacions dels aerogels	10
1.4.- Objectius del projecte	11
2.- Síntesi i preparació de liogels	12
2.1.- Síntesi	12
2.2.- Preparació dels liogels per liofilització	13
2.2.1.- Introducció al procés de liofilització	13
2.2.2.- Descripció de l'equip Lyoquest	14
2.2.3.- Preparació dels liogels	17
2.3.- Preparació de xerogels	20
3.- Tècniques de caracterització	21
3.1.- Porosimetria de nitrogen	21
3.1.1.- Descripció del procés	21
3.1.2.- El mètode BET	23
3.1.3.- Avaluació de la meso-porositat	26
3.1.4.- Dades que s'obtenen de l'anàlisi porosimètrica	27
3.2.- Microscòpia electrònica TEM i SEM	32
4.- Resultats obtinguts i discussió	36
4.1.- Resultats de l'estudi de mesclures sense dilatació	36
4.2.- Sumari dels resultats d'àrea superficial (resultats BET)	37
4.3.- Monocicitat, càlcul de densitats i porositat	38
4.4.- Microscòpia electrònica de rastreig – SEM	40
4.5.- Microscòpia electrònica de transmissió - TEM	46
4.6.- Discussió de resultats	47
5.- Impactes econòmic i ambiental	48
6.- Conclusions	49
Glossari	51
Agraïments i referències	53
Annexos	54
1.- Taula de les dades de porosimetria (BET)	55
2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels	56
3.- Taula dels càlculs de dilatacions	64
4.- Full de característiques del Lyoquest-80	65
5.- Full de seguretat de l'etanol, metanol, acetona i tert-butanol	69

1.- Introducció

1.1.- Gels, aerogels i xerogels

Entre el materials porosos destaquen els **aerogels**¹, formats generalment per **òxid de silici o sílice**, de fórmula **SiO₂**. Tot i que existeixen aerogels de moltes menes, en aquest treball sobre materials porosos, tractarem solament dels formats per aquest òxid.

La història dels **aerogels** va començar l'any 1931 quan el científic californià Samuel S. Kistler, va aconseguir el primer aerogel de sílice quan intentava demostrar que un gel està format per una xarxa sòlida continua. Efectivament, un **gel** és un sistema que prové de la connexió d'unitats col·loïdals en un dissolvent formant una fase continua sòlida i porosa que conté al seu interior una fase líquida (fonamentalment el dissolvent on s'ha produït la gelificació) ocupant-ne la porositat. Els gels presenten una densitat similar als líquids, però la seva consistència s'assembla més a la d'un sòlid. Un exemple comú de gel és la gelatina comestible.

L'**aerogel** és una substància d'origen col·loïdal similar al gel, en el qual el component líquid és substituït per un gas. El resultat d'aquest intercanvi és un sòlid enormement porós, amb propietats molt destacables per a multitud d'usos i aplicacions.

Estructuralment, els **aerogels**, són materials amorfs que estan compostats entre un 80% a un 99,8% per aire, poden arribar a ser mil vegades menys densos que el vidre i només unes tres vegades més densos que l'aire. Posseeixen un índex de refracció lleugerament superior al de l'aire (que és 1), molt baix per ser un sòlid. La velocitat del so a través d'un aerogel pot ser molt baixa, de només 100 m/s. Amb la seva composició a base sílice, són químicament inerts, transparents a la radiació visible i amb una constant dielèctrica molt baixa, són ideals com a aïllament tèrmic, acústic i elèctric, ideals per exemple per a construir peces aïllants permetent-ne la disminució de mida. Un conjunt tan especial de propietats interessants no pot pas quedar lliure d'inconvenients: els seus dos majors problemes són la gran fragilitat i l'elevat cost de fabricació. La taula 1, resumeix les seves excel·lents propietats.

Estructura	amorfa
Densitat	0.003-0.5 g/cm ³
Porositat	80-99.8%
Àrea Superficial	400 - 1600 m ² /g
Conductivitat tèrmica	17 - 21 mW/m.K (a l'aire, a 300K)
Calor Específica	800 J/Kg.K
Transmitància	>90% per $\lambda = 632.8$ nm
Velocitat del so	80 - 800 m/s
Mòdul de Young	0.002 - 400 MPa
Índex de Refracció	1,007 - 1,24
Impedància acústica	103-106 kg m ² /s
Constant dielèctrica	1,02-2,5

Taula 1.- Propietats dels aerogels

¹ Tots els termes subratllats al llarg del text es recullen al glossari (pag. 51). La inclusió del glossari s'ha considerat oportuna atès l'elevat nombre de termes especialitzats que apareixen al text.

Un **xerogel** és el producte que s'obté quan assequem un **alcogel** (és a dir un gel amb la seva fase líquida constituïda per un solvent orgànic, normalment un alcohol o acetona) mitjançant l'evaporació del líquid a temperatura ambient. La gran diferència entre un xerogel i un aerogel, és que el primer acostuma a disgregar-se a l'assecar-se, s'encongeix i es trenca, convertint-se en pols o en petits fragments, en canvi l'aerogel, a través d'un procés anomenat assecat supercrític aconsegueix de preservar intacta l'estructura del gel del qual prové.

Una manera d'evitar la disgregació d'un **xerogel** és obtenir-lo mitjançant l'evaporació molt lenta de la fase líquida del gel. Per exemple, practicant un petit orifici al recipient tancat on tenim el gel, un procés que pot durar diverses setmanes. Malgrat evitar la disgregació macroscòpica del gel, un xerogel sempre disminueix molt notablement de volum, de l'ordre del 90 %, perd porositat i es converteix en una mena de vidre i per tant guanya duresa, però això ja no el fa gaire interessant, ja que les seves propietats d'aïllament ja no són excepcionals. Tot i la disminució de mida els xerogels no eliminen del tot la seva porositat interna, sinó que aquesta es redueix considerablement i passa a ser microporositat. La disgregació (o en el millor dels casos la simple reducció extrema de la mida) del gel quan el convertim en xerogel és deguda a processos de tensió superficial lligats a la coexistència de les fases líquida i gas a l'interior dels porus de l'estructura sòlida, amb la conseqüent formació de meniscs i el trencament de l'estructura.

L'assecat supercrític esquiva el problema de la tensió superficial i es requereix en el procés de fabricació dels aerogels. Aquest assecat consisteix en portar el líquid del gel (ja sigui el dissolvent emprat en la gelificació o bé un líquid diferent si s'ha rentat el gel) a una pressió i temperatura superiors al punt crític: a la taula 2 mostrem els punts crítics dels dissolvents més usuals.

La fase supercrítica (és a dir allò en què es converteix un gas o un líquid per sobre de la pressió i temperatura crítiques), presenta noves propietats. Aquestes propietats són híbrides entre les d'un gas i les d'un líquid: alta densitat, baixa tensió superficial, baixa viscositat o poder de dissolució de sòlids, entre altres.

FLUID - DISSOLVENT	Tc (°C)	Pc (atm)
Metà - CH₄	-82.5	46.4
Etilè - C₂H₄	9.2	50.3
Diòxid de carboni -CO₂	31.0	73.8
Età - C₂H₆	32.2	48.8
Metanol - CH₃OH	240.2	79.9
Etanol - CH₃CH₂OH	243.1	63.1
Aigua - H₂O	374.4	226.8

Taula 2.- Temperatura i pressió crítiques de diversos dissolvents

L'aigua i el CO₂ són els fluids supercrítics més abastament utilitzats. L'ús de l'aigua supercrítica queda restringit, degut a la seva alta capacitat d'oxidació, al tractament de residus. En canvi el CO₂ supercrític es presenta com un dissolvent universal alternatiu als actuals per a tota una sèrie d'aplicacions. El seu baix cost, la seva abundància, el

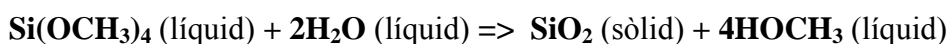
fàcil ús, la seva seguretat, la seva nul·la toxicitat i la no inflamabilitat, fa que sigui un dels fluids supercrítics més prometedors, el més investigat i el més utilitzat.

De totes maneres la producció d'aerogels amb fluids supercrítics és un sistema força car tant per les instal·lacions necessàries, com per l'energia consumida en el procés de fabricació. Recordem que pel fet de treballar a pressions elevades, calen reactors costosos i força energia per aconseguir les pressions i les temperatures requerides.

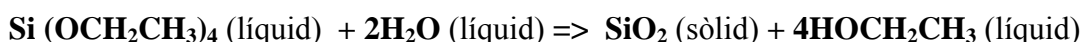
1.2.- Gels, síntesi i conseqüències en la producció d'aerogels

Els **gels** són substàncies que a nivell de determinades propietats mecàniques podríem dir que es troben en un estat intermedi entre sòlid i líquid: tenen una certa duresa i consistència, però són flexibles i transparents i si els toquem mullen. Els gels es formen a partir de la reacció en diferents proporcions entre un alcòxid de silici (**Si(OR)₄**) on R acostuma a ser un grup metil (CH₃) o etil (CH₂CH₃) amb aigua, la reacció acostuma a produir-se en un solvent orgànic (generalment metanol o acetona) amb presència opcional d'una catalitzador àcid o bàsic (com ara l'amoníac).

L'equació química que resumeix la producció d'un gel de sílice a partir de tetrametilortosilicat (TMOS) generant, a més, metanol és:



Utilitzant tetraetilortosilicat (TEOS), la reacció genera etanol d'acord amb l'equació:



La cinètica de les reaccions anteriors de vegades és lenta a temperatura ambient i per tant la reacció esdevé poc pràctica, sovint es necessiten diversos dies per realitzar-la totalment. De vegades, com s'ha dit, per a escurçar el procés s'afegeixen catalitzadors àcids o bàsics a la reacció. Les propietats microestructurals, físiques i òptiques del producte final assecat supercríticament (l'aerogel) dependran de les proporcions i naturalesa dels reactius, la quantitat de solvent i la quantitat i el tipus de catalitzador que s'utilitzin.

La reacció anterior s'efectua en etapes, les reaccions d'hidròlisi i de condensació que es produeixen són les següents:

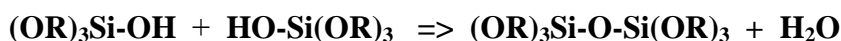
Hidròlisi



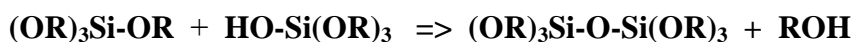
En aquesta reacció es mostra la hidrolització d'una única terminació de les quatre possibles.

Condensació

A partir de la hidròlisi es pot produir la condensació entre dues molècules ja parcialment hidrolitzades produint aigua:



La reacció de condensació també pot esdevenir-se quan algunes molècules encara no s'han hidrolitzat, d'aquesta manera es produeix alcohol en comptes d'aigua:



Si el procés avança suficientment, s'obtenen graus cada cop més elevats d'hidrolització, i per tant de condensació i de polimerització final, creant-se grups d'enllaços del tipusO-Si-O-Si-O-.....; que, però, sempre acumularan un certa quantitat de terminacions OH i també d'OR².

A mesura que progressen les reaccions de condensació, el sol es convertirà en un gel rígid per agregació dels col·loides. És en aquest punt que ja podríem extreure el gel del recipient on s'ha produït la reacció i que actua com a motlle. De tota manera generalment es deixa envellir el gel en el seu recipient mantenint-lo cobert amb solvent en excés per a evitar que s'evapori el líquid contingut dins dels porus del gel. L'evaporació pot danyar sèriament el gel i disminuir la qualitat de l'aerogel resultant.

Les reaccions d'hidròlisi i de condensació del reactiu alcòxid de silici sovint es consideren completes quan el sol arriba al punt de gel. Malgrat tot, això no és estrictament cert. El punt de gel no és altra cosa que el moment en què les espècies de sílice que es troben sota el procés de polimerització abasten el volum del recipient on hi ha el sol. Ara bé, en aquest moment la columna de sílice del gel conté encara una important quantitat de grups alcòxids sense reaccionar. De fet, encara pot donar-se hidròlisi i condensació fins que es completi la gelificació, mentre continua la polimerització es parla d'envelliment del gel. Un dels errors més comuns en la preparació d'aerogels de sílice és ometre aquest envelliment del gel. La solució és fàcil, cal tenir paciència. La xarxa de sílice serà més forta si se li dóna el temps suficient per acabar-se de constituir.

L'assoliment del punt de gel o gelificació, l'envelliment i els posteriors passos de processament, estan controlats per la difusió, és a dir la introducció o extracció de líquid dins o fora del gel no es veu afectada per convecció o mescla (degut a la solidesa de la xarxa de sílice) sinó simplement per processos de difusió. La difusió es veu afectada pel gruix del gel, el temps necessari per a cada pas de processament augmenta de forma radical a mesura que augmenta el gruix del gel. Aquest fet limita la producció pràctica dels aerogels a peces de 1 a 2 centímetres de gruix.

Una vegada madurat el gel i abans de procedir a l'assecat, s'ha d'extreure tota l'aigua que queda dins dels porus. Per aconseguir-ho, cal remullar el gel varies vegades en alcohol pur fins que no hi quedi gens d'aigua. Un cop més, el temps que es necessita per a aquest procés depèn del gruix del gel. Si es deixa aigua dins del gel, aquesta no es podrà extreure mitjançant l'assecat supercrític i en pot resultar un aerogel opac, blanc i molt dens.

1.3.- Aplicacions dels aerogels

Entre les principals aplicacions possibles dels aerogels podem destacar:

² R: CH₃, CH₂-CH₃,

- Aïllants tèrmics i acústics
- Absorbents
- Filtres de contaminants atmosfèrics
- Catàlisi i encapsulació de productes
- Adaptadors d'impedància
- Condensadors de gran capacitat
- Detectores de partícules (comptadors Txerenkov)
- Capturadors de partícules còsmiques (dins del Projecte Stardust de la Nasa)

Una de les últimes aplicacions dels aerogels és el catalitzador per produir hidrogen a partir d'etanol, inventat i patentat l'any 2007 per el Dr. Jordi Llorca i el Prof. Elies Molins. La reacció per a produir hidrogen a partir d'etanol en un medi amb cobalt, era coneguda, però aquesta aplicació amb aerogels permet utilitzar temperatures més baixes i millorar el rendiment de la conversió, permetent avançar en el camí cap a una futura aplicació de la reacció en cotxes elèctrics que constarien de cel·les de combustible sense la necessitat d'emmagatzemar hidrogen que és altament explosiu.

1.4.- Objectius del projecte

L'objectiu d'aquest treball ha estat comprovar les possibilitats d'aconseguir materials semblants als aerogels mitjançant un procés més simple, senzill i econòmic com és la liofilització. El grup de recerca on s'ha realitzat el treball, format pels dos directores del treball i el tutor, tenia prevista la compra d'un equip liofilitzador, que permetria fer nombrosos experiments amb diferents tipus de gels, per esbrinar quines síntesis de gels funcionen millor, sempre amb l'objectiu d'aconseguir materials porosos a base d'òxid de sílice.

A un dels llibre de referència de la química sol-gel (Sol-Gel Science [ref.1] dels autors C. Jeffrey Brinker i George W. Scherer) s'afirma que no es poden produir aerogels monolítics per liofilització, degut a que el creixement de cristalls durant la congelació desplaça el gel fins a destruir-lo. Citem textualment el paràgraf del llibre:

*“Another way of avoiding the presence of the liquid-vapor interface is to freeze the pore liquid and sublime the resulting solid under vacuum. This process of freeze-drying is widely used in the preparation of foods, but does **not permit the preparation of monolithic gels**. The reason is that the growing crystals reject the gel network, pushing it out of the way until it is stretched to the breaking point. It is this phenomenon that allows gels to be used as hosts for crystal growth: the gel is so effectively excluded that crystals nucleated in the pore liquid are not contaminated with the gel phase; the crystals can grow up to a size of a few millimeters before the strain is so great that macroscopic fractures appear in the gel. If a silica sol is frozen, flakes of silica gel (sometimes called lepidoidal silica) are produced; if freezing is done unidirectionally, fibers of gel are obtained. Attempts to freeze-dry gels typically result in flakes or in translucent bodies with large pores that are the “fossils” of the crystals. This approach might work if the pore liquid vitrified, rather than crystallized; however, the glassy solvent might disproportionate during sublimation, and that could lead to reappearance of a liquid that would boil under the reduced pressure and destroy the gel.”*

Ha estat un bon desafiament comprovar si es poden produir o no materials porosos anàlegs als aerogels per liofilització. Dins el grup d'aerogels ja feia temps que es volia esbrinar si això era possible.

En el si del grup ja s'havien obtingut algunes mostres per liofilització a la empresa Telstar (fabricant de l'equip liofilitzador), i altres obtingudes per simple sublimació (a pressió atmosfèrica i a uns 12 °C) de tert-butanol, C₄H₉OH (líquid amb què es van rentar prèviament els gels i que juntament amb ells, es va congelar amb nitrogen líquid). Tant per aquestes mostres com per a les que jo pogués sintetitzar calia que es dugués a terme la caracterització: fonamentalment determinar-ne les diferents àrees superficials i grandària de porus (bàsicament mitjançant porosimetria de N₂) i intentar abordar-ne la visualització de la seva estructura (mitjançant tècniques de microscòpia electrònica).

Com a enginyer em va semblar força interessant el projecte ja que hem permetria de familiaritzar-me amb l'equip liofilitzador que calia instal·lar i posar en funcionament, i amb l'equip BET per caracteritzar la porositat i l'àrea superficial de les mostres. La caracterització es completaria mitjançant microscòpia electrònica de rastreig i de transmissió per estudiar la microestructura dels materials produïts.

També calia buscar un lloc adient per aquest nou equipament. Amb l'ajut dels tècnics de manteniment de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) del CSIC, es va adequar una taula a mida per l'equip que permetés ubicar a sota la nevera ja existent i la bomba rotatòria del liofilitzador.

La liofilització implica un estadi de congelació, un pas nou en aquesta nova exploració de vies d'obtenció de materials anàlegs als aerogels. Un objectiu específic del treball ha estat la recerca de líquids i mescles de líquids adients per amarrar els gels, que al congelar-los no es dilatessin ni s'encongissin. El canvi de volum ha de ser mínim per evitar que el canvi d'estat del líquid a sòlid, faci malbé l'estructura interna del gel.

2.- Síntesi i preparació de liogels

Aquests materials porosos obtinguts per liofilització, els hem denominat liogels, per diferenciar-los dels aerogels obtinguts per assecat supercrític.

2.1.- Síntesi

El projecte es va iniciar amb la síntesi dels diferents gels. Les síntesis tipus A (A2, A3, i A5) s'havien establert molt anteriorment a aquest treball [ref. 4, 6 i 7]. Pel que fa a les síntesis M [ref. 3, 6] i les E6 [ref. 5], també ja estaven establertes des de fa un temps. La síntesi és un procés senzill pel qual cal dosificar amb precisió els diferents components que formaran el gel, i en determinats casos les mescles cal fer-les molt lentament, gota a gota, per homogeneïtzar la barreja de la millor manera possible.

A la taula 3 de la pàgina següent mostrem els reactius i les seves proporcions per sintetitzar els cinc diferents gels que hem estudiat.

Les proporcions estan pensades per obtenir una quantitat de volum aproximat de 25 ml de gel, que ens permetés omplir fins a la meitat quatre tubs de plàstic i un pot petit de vidre. Es van buscar les proporcions que sols impliquessin un decimal per fer més exacte la mescla, ja que més decimals eren impossibles d'obtenir amb les xeringues que dosificàvem els diferents components. A la sexta columna les proporcions es visualitzen percentualment.

Nom	Components	Descripció	Proporció	Unit.	Proporció	Prop. en %
M	CH ₃ OH	Metanol	4,0	ml	16,0	67,80
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	1,2	ml	4,8	20,34
	Solució NH ₃	Solució 18:1 Molar	0,7	ml	2,8	11,86
			5,9	ml	23,6	100
A2	CH ₃ (CO)CH ₃	Propanona (Acetona)	3,6	ml	18,0	73,47
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	0,9	ml	4,5	18,37
	H ₂ O	Aigua destil·lada	0,4	ml	2,0	8,16
			4,9	ml	24,5	100
A3	CH ₃ (CO)CH ₃	Propanona (Acetona)	28,6	ml	14,3	61,06
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	12,24	ml	6,1	26,13
	H ₂ O	Aigua destil·lada	6,0	ml	3,0	12,81
			46,84	ml	23,4	100
A5	CH ₃ (CO)CH ₃	Propanona (Acetona)	2	ml	10	40
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	2	ml	10	40
	H ₂ O	Aigua destil·lada	1	ml	5	20
			5	ml	25	100
E6	CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	3,1	ml	12,4	45,59
	TEOS	Tetraetil-ortosilicat	2,4	ml	9,6	35,29
	H ₂ O	Aigua destil·lada	1,3	ml	5,2	19,12
			6,8	ml	27,2	100

Taula 3.- Taula de proporcions del components dels gels utilitzats

Totes les barreges de reactius es van deixar ben tancades fins a la gelificació (per evitar l'evaporació dels reactius). Assolit el punt de gel es va afegir una petita part del dissolvent associat a la síntesi en qüestió (metanol, acetona o etanol) per evitar l'assecatge del gel i el seu conseqüent deteriorament.

El temps de gelificació dels diferents gels depèn de cada tipus, en el cas del gel de tipus M és pràcticament instantània (de l'ordre de pocs minuts), altres síntesis com les dels tipus A3, A5 i E6 triguen diversos dies i finalment la síntesi A2 és la més lenta a gelificar (tarda varies setmanes).

Aprofitant un error en la preparació d'un gel tipus A2 es va poder comprovar que si en comptes d'aigua destil·lada s'hi afegia la solució d'amoniac 18:1 molar (utilitzada en el gel tipus M), la mescla no arribava a gelificar mai i es mantenia sempre líquida.

2.2.- Preparació dels liogels per liofilització

2.2.1.- Introducció al procés de liofilització

La liofilització es un procés per extreure líquids (generalment aigua) d'un material. El procés consisteix en la congelació del líquid contingut en el material i la seva posterior sublimació forçada mitjançant una cambra de buit; la sublimació és el canvi d'estat de la matèria sòlida a l'estat gasós sense passar per l'estat líquid. D'aquesta manera s'elimina l'aigua o el solvent en qüestió evitant la formació dels meniscs destructius que la

interfase líquid-gas forma en contacte amb el sòlid. Alguns equips moderns permeten congelar i sublimar a la mateixa cambra.

Aplicada als aliments, la liofilització és una tècnica bastant costosa i lenta si se la compara amb els mètodes tradicionals d'assecat, però en contrapartida s'obtenen productes d'una major qualitat, ja que pel fet de no utilitzar calor, s'eviten en gran mesura les pèrdues nutricionals i organolèptiques. Les propietats organolèptiques són el conjunt de les característiques físiques que té la matèria en general, com per exemple el seu sabor, textura, olor i color. La majoria de cafès instantanis o sopes instantànies no són liofilitzades, l'alt cost dels liofilitzadors i la seva relativa baixa capacitat, fan que aquesta tècnica no sigui prou atractiva per a tractar grans quantitats de producte.

Com a procés industrial, la liofilització es va desenvolupar cap als anys 50 del segle passat, però els seus principis eren ja coneguts i utilitzats pels inques. El procediment ancestral consistia en deixar que durant la nit els aliments es congelessin sota l'acció del fred dels Andes i gràcies als primers rajos de sol del matí i la baixa pressió atmosfèrica de les elevades terres andines, es produïa la sublimació de l'aigua que s'havia congelat. Aquest procés es coneix com liofilització natural.

Evaporació versus sublimació

L'assecat és l'eliminació més o menys completa d'un component volàtil contingut en un cos no volàtil. El component volàtil generalment és eliminat per evaporació o per sublimació (podríem afegir-hi l'extracció supercrítica com hem vist en el cas de l'assecat supercrític per produir aerogels).

La diferència entre l'evaporació i la sublimació és ben coneguda: l'evaporació es produeix en tot líquid que mira d'assolir la seva pressió de vapor, ara bé, per pressions o temperatures de saturació inferiors al punt triple, el cos sòlid també emet vapors sense que sigui necessari passar per la fusió. Aquesta propietat és la que utilitza la liofilització.

El que és menys conegut de la liofilització és que la sublimació es pot realitzar en principi a pressió atmosfèrica. N'hi ha prou amb fer baixar la pressió parcial de vapor a un valor inferior al del punt triple. La temperatura del gas també haurà de ser prou baixa per evitar la fusió a la superfície del material congelat. La natura ens proporciona dos exemples d'aquest procés: la roba gelada s'asseca sense mullar-se i la neu pot desaparèixer sense fondre's quant està exposada a l'aire sec i fred.

2.2.2.- Descripció de l'equip Lyoquest

L'equip utilitzat en aquest projecte és un equipament molt flexible i és ideal per a aplicacions molt diverses i per a la recerca.

El fabricant de l'equip, l'empresa Telstar, en fa la següent descripció:

- *El diseño del equipo ofrece las mejores prestaciones en el menor espacio posible. Dimensiones (Ancho x Fondo x Alto): 420x580x400 mm.*
- *Equipo apto para laboratorios: compacto y fácil de instalar.*
- *Fiabilidad técnica y excelentes prestaciones: 8,7 kg de capacidad de condensador.*

- *Flexibilitat de uso, possibilitat de congelació de la mostra en el propi equip. Possibilitat de adaptar manifolds. Possibilitat de adaptar diferents tipus de càmeres.*
- *Robustez: equip de laboratori con un disseny sòlid. A nivell funcional cuida molt la bona ventilació del equip para sacar un óptimo rendimiento del mismo. Fácil de limpiar. Receptáculo en acero inoxidable AISI 316.*
- *Fiabilidad de funcionamiento: sistema de control totalmente renovado con nuevas opciones.*
- *Facilidad de uso: mediante interfaz de usuario por pantalla táctil.*
- *Possibilitat de documentar los trabajos realizados y de exportar datos a otras plataformas (Excel) mediante el software de adquisición de datos LyoLogger.*

El liofilitzador LYOQUEST està construït en versió compacta de sobretaula. La unitat base està integrada en un moble metàl·lic, amb tapes laterals d'accés per a operacions de manteniment. La bomba de buit està separada del moble.

A la figura nº 1 podem veure l'equip que s'ha utilitzat en aquest treball



Fig. 1.- Fotografia de l'equip Lyoquest instal·lat a l'ICMAB

Components del Lyoquest -80:

- La **bomba de buit** és de doble etapa, amb dispositiu de "gas-ballast", que permet disposar d'una entrada complementària d'aire per si és necessari purgar-la. Consta al seu interior d'una vàlvula de tancament que, quant la bomba es para, l'aïlla del conjunt del liofilitzador, mantenint-lo sota buit, a la vegada que restableix la pressió atmosfèrica a l'interior de la bomba, evitant el retrocés d'oli. A la sortida de gasos de la bomba incorpora un filtre d'expulsió.
- El **sistema frigorífic**, refreda el serpentí del condensador fins a la temperatura de treball. Està format per dos compressors hermètics d'una etapa, condensats per aire. La superfície de condensació està dimensionada per assegurar la condensació dels vapors d'aigua despresos pel producte en procés de liofilització, evitant que puguin arribar a la bomba de buit.

- El **condensador** fabricat en acer inoxidable AISI 316L, es troba a l'interior de l'equip. El condensador pot estar tancat mitjançant una tapa de metacrilat que incorpora un *manifold* (un tub que té diverses sortides laterals) de 8 preses, o mitjançant una cambra amb tres safates, que pot estar situada dins el condensador, o, a través d'un cilindre de metacrilat, situar-se sobre l'equip per poder visualitzar el procés de liofilització.

- El **manifold** es l'accessori que tanca el condensador i disposa de 8 preses o connexions, cadascuna d'elles proveïda d'una vàlvula de tres vies, que permet aïllar i restablir la pressió atmosfèrica a cadascun dels envasos de forma independent. Les vàlvules permeten la connexió de recipients de boca esmerilada mitjançant l'adaptador cònic que incorporen de diàmetre 29-32 mm. Si es treu l'adaptador es poden connectar directament vials de 18 mm.

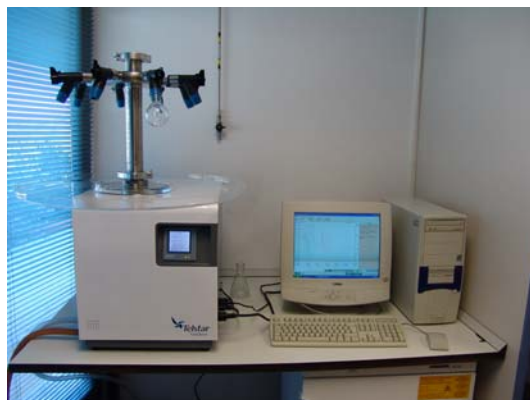


Fig. 2.- Fotografia de l'equip Lyoquest amb el manifold i un recipient de pirex.

- La **cambra** amb tres safates, pot tancar el condensador amb la seva tapa superior, de manera que queda dins el condensador, permetent la congelació de productes, i procedir a continuació a la liofilització sense cap més manipulació, amb l'únic inconvenient de no poder veure el procés. Les safates disposen de resistències calefactores, que permeten escalfar els productes, i de quatre sensors de temperatura per poder controlar la temperatura de les safates i registrar el procés. Els quatre sensors es poden col·locar un per cada safata i l'últim per la mostra que ens interessi.
- El **panell de control** està situat a la part frontal de l'equip, està format per una pantalla tàctil on s'hi visualitza el menú del cicle de liofilització. Durant tot el procés es mostra, en un dels menús, la temperatura del condensador i el nivell de buit. Aquesta pantalla tàctil està gestionada per un PLC que permet realitzar el control de buit i de l'equip frigorífic, i generar programes d'ordres per a tot el procés de liofilització. Aquest panell de control està connectat mitjançant un port sèrie amb un PC que permet emmagatzemar dades i visualitzar les gràfiques del procés, mitjançant un programa d'adquisició de dades.
- El **programa LyoLogger V4.03**, és el software d'adquisició de dades. Ens permet visualitzar a la pantalla del PC les gràfiques de tot el procés. Amb línies de diferents colors podem seguir en tot moment la temperatura del condensador, el nivell de buit i les temperatures dels sensors de la cambra. Les dades queden emmagatzemades en fitxers, i es poden introduir anotacions durant el procés, notes que també queden desades al fitxer. Cal remarcar que el programa no és interactiu, sols recull les dades, tots els paràmetres de funcionament de l'equip cal introduir-los directament pel panell de control. Posteriorment el fabricant Telstar ens va proporcionar un nou programa que es distribueix actualment en aquests equips. El programa és el **LYOQUEST-LOGGER**, versió 2.01_4P, tot i que incorpora algunes millores és bastant semblant a l'anterior. També ens van

substituir el programa que gestiona la pantalla tàctil per un de nou que actualment és el que acompanya els equips que es venen, aquest nou programa ofereix millores com ara la visualització d'una barra que indica el nivell de buit quan està per sobre de 10 mb. o la possibilitat d'accedir a un quadre sinòptic del funcionament de tot l'equip.

2.2.3.- Preparació dels liogels

S'ha efectuat en general (en quasi tots el casos) un rentat de l'alcogel amb un solvent amb millors propietats (temperatura de fusió, pressió de vapor) que les del utilitzat en la síntesi, per procedir posteriorment a la congelació i sublimació, es a dir a la liofilització. Els líquids principals utilitzats pel rentat han estat l'aigua i el tertbutanol, després es van utilitzar una sèrie de mescles: etanol-aigua, metanol-aigua, acetona-aigua i tertbutanol-etanol, per provar solvents que no variessin el volum al congelar, com veurem més endavant.

Els diferents liogels obtinguts s'han etiquetat amb números romans en correspondència amb el seu mètode de preparació (entenen que ens referim al procés posterior a la síntesi del gel) indicant-lo al començament dels noms que se'ls ha donat d'acord amb la següent llegenda:

- I.- UAB, Congelació 13°C; Sublimació 12°C (a pressió atmosfèrica)
- II.- Telstar, Congelació -20°C; Liofilització a 0,05 mb
- III.- UAB, Congelació -196°C Nitrogen líquid; Sublimació 12°C (a pressió atmosfèrica)
- IV.- Icmab, Congelació -196°C Nitrogen líquid, Liofilització a 0,05 mb
- V.- Icmab, Congelació amb cambra a -80°C, Liofilització a 0,05 mb

A continuació del número romà, la lletra i número indiquen el tipus de gel de partida (d'acord amb la taula 3) i després s'indica el líquid utilitzat per al rentat.

A la recerca del líquid de rentat que no variï el volum al congelar

De cara a minimitzar els danys que la congelació del solvent (o el líquid del darrer rentat, pels gels rentats) podria produir en el gel, es va procedir a buscar les mescles de dissolvents que al congelar no es dilatessin ni s'encongissin. Les congelacions les varem fer sempre amb nitrogen líquid i varem preparar un petit mesurador de la dilatació o contracció en passar de líquids a sòlids, que ens permetés valorar aquesta variació amb força sensibilitat. Tot i que partíem dels valors de la densitat de cada component a estudiar tant en forma sòlida com en forma líquida, ben aviat varem observar que les nostres estimacions, no es corresponien exactament amb els experiments.

Primer varem procedir a mesurar la dilatació de l'aigua al congelar, després ens va sorprendre que el tert-butanol també fos un líquid que dilata al congelar-se, per bé que amb molta menor proporció. Finalment varem mesurar la contracció de l'etanol, el metanol i l'acetona al congelar-los. Mostrem a la figura 3, la proveta que varem utilitzar per fer les proves de dilatació. El tipus de plàstic de la proveta utilitzada ens permetia congelar amb nitrogen líquid sense que es modifiqués significativament la seva amplada, varem fer mesures amb el peu de rei digital i no varem detectar cap diferència apreciable, per tant la única expansió en el volum la teníem en la part graduada superior de la petita xeringa amb marques cada mitja dècima de mil·lilitre.

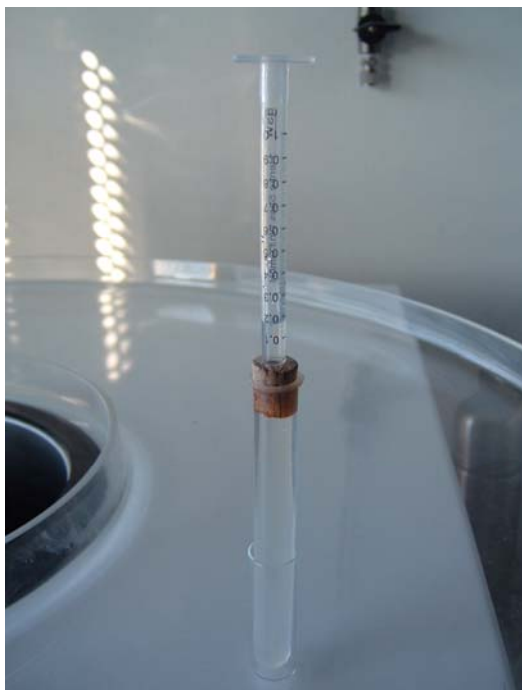
DENSITATS	Líquid g/cm3	Sòlid g/cm3	% Variació	Fusió °C	Ebullició °C
Aigua	0,9982071	0,9167	-8,17	0	100
Tert-butanol	0,804	0,781	-2,86	25,69	82,4
Metanol	0,7918	1,00386	26,78	-97,16	64,7
Etanol	0,81	1,025	26,54	-114,3	78,4
Acetona	0,788	0,9686	22,92	-94,9	56,3

Taula 4.- Taula de densitats de líquids i sòlids i punts de fusió i ebullició

Amb les dades experimentals es van fer els càlculs per trobar la mescla ideal, cal dir que els càlculs teòrics, assumint un comportament lineal per a les barreges, tampoc varen coincidir amb els resultats experimentals.

Proporció teòrica que no dilata			Proporció experimental que no dilata		
Volum	7 ml	100,0%	7 ml	100,0%	Factor
Etanol	2,08	29,8%	2,5	35,7%	1
Aigua	4,92	70,2%	4,5	64,3%	1,8
Etanol	0,86	12,3%	0,05	0,08%	1
Tertbutanol	6,14	87,7%	60	99,92%	1200
			60,05		
Metanol	2,07	29,6%	2,75	39,3%	1
Aigua	4,93	70,4%	4,25	60,7%	1,54
Aigua	4,74	67,7%	3,5	50,0%	1
Acetona	2,26	32,3%	3,5	50,0%	1

Taula 5.- Taula de proporcions de mescles que no varien de volum al congelar



Totes les proves es van fer sobre el volum de 7 ml de la nostra proveta de material plàstic. La congelació es feia submergint la proveta progressivament en nitrogen líquid per evitar taponar la possible dilatació. Els resultats obtinguts es van comprovar per assegurar la seva exactitud.

La proporció d'etanol amb tert-butanol va ser l'única en què varem necessitar un volum més gran: fins a 60 ml (a causa de la poca proporció d'un dels components per assolir la no dilatació).

Fig. 3.- Proveta utilitzada per mesurar les variacions de volum dels líquids al congelar

Liofilització dels gels

Els gels, un cop envellits, es van posar a rentar amb diferents tipus i barreges de dissolvents durant varies setmanes, tot renovant el líquid de rentat cada setmana i fent aquest canvi almenys tres cops. Després del procés de rentat, es va procedir a la liofilització.

Les primeres liofilitzacions es varen fer amb el “manifold”, ja que l’empresa constructora de l’equipament es va endarrerir en la fabricació de la cambra de l’equip i

ens la van fer arribar mesos més tard. El “manifold” té l’avantatge de poder treballar amb un bon buit inicial, ja que quan aconseguim el buit i la temperatura del condensador que desitgem, podem procedir a congelar, per immersió en nitrogen líquid, el gel submergit en una petita part del líquid de l’últim rentat i tot plegat dins d’un petit tub de vidre resistent als canvis de temperatura.



Fig. 4.- Liogel IV-A5 b rentat amb aigua liofilitzat amb manifold el 17-12-08

Tot seguit amb la mostra ben congelada l’introduïm en un envàs de pirex transparent que connectem al “manifold”, i obrint la vàlvula connectem l’envàs de pírex amb el buit, procedint de forma ràpida i immediata a sublimar la mostra. Aquest sistema ens va permetre veure les mostres mentre es liofilitzaven i varem poder comprovar si el dissolvent es fonia o no abans de sublimar, cosa que ens va passar en les barreges d’aigua amb etanol i les d’aigua amb metanol.

L’única barreja que liofilitzava bé va ser la d’acetona amb aigua al 50 %, però el resultat fou un liogel en forma de pols. La barreja de tert-butanol amb una molt petita part d’etanol va resultar en un comportament similar al del tert-butanol 100%.

El procés de sublimació dura varies hores depenent de la quantitat de mostra, i es reconeix la seva finalització quant ha desaparegut tot el líquid de rentat i sols ens queda el liogel.

De cara a minimitzar els temps de rentat i a proposta del Dr. Lluís Casas, co-director del projecte, es va provar de sintetitzar el gel tipus M directament amb tert-butanol com a medi de la reacció en comptes de metanol; si gelificava, tindríem un gel que es podria liofilitzar directament sense passar pel llarg procés de rentat.

El gel que va gelificar més bé va ser el Tm3, ja que quedava molt uniforme i transparent, els Tm1 i Tm2 fets amb diferents proporcions de catalitzador, primer produïen un precipitat i per tant no quedaven tan uniformes.

La síntesi del gel Te6, fet com el tipus E6 amb tert-butanol en comptes d’etanol, no va funcionar: a l’afegir l’aigua destil·lada, aquesta no es diluïa i provocava uns precipitats blancs, que després, amb repòs, semblava que gelifiquessin parcialment.

Mostrem a la taula 6, les composicions d'aquests nous tipus de gels que varem sintetitzar per primera vegada el 15 d'abril de 2009.

Tm1	C ₄ H ₉ OH	Tert-butanol	4 ml	16	67,80
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	1,2 ml	4,8	20,34
	Solució NH ₃	Solució 18:1 Molar	0,7 ml	2,8	11,86
			5,9 ml	23,6	100
Tm2	C ₄ H ₉ OH	Tert-butanol	4 ml	16	72,73
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	1,2 ml	4,8	21,82
	Solució NH ₃	Solució 18:1 Molar	0,3 ml	1,2	5,45
			5,5 ml	22	100
Tm3	C ₄ H ₉ OH	Tert-butanol	4 ml	16	67,80
	TMOS	Tetrametil-ortosilicat	1,2 ml	4,8	20,34
	H ₂ O	Aigua destilada	0,7 ml	2,8	11,86
			5,9 ml	23,6	100
Te6	C ₄ H ₉ OH	Tert-butanol	3,1 ml	12,4	45,59
	TEOS	Tetraetil-ortosilicat	2,4 ml	9,6	35,29
	H ₂ O	Aigua destilada	1,3 ml	5,2	19,12
			6,8 ml	27,2	100

Taula 6.- Taula de les proporcions dels gels fets amb tert-butanol

2.3.- Preparació de xerogels

S'han produït diversos tipus de xerogels aconseguint peces monolítiques que ens han permès mesurar la reducció de volum. La idea de produir també els xerogels era de poder comparar les diferents estructures, entre els xerogels, els liogels i els aerogels.

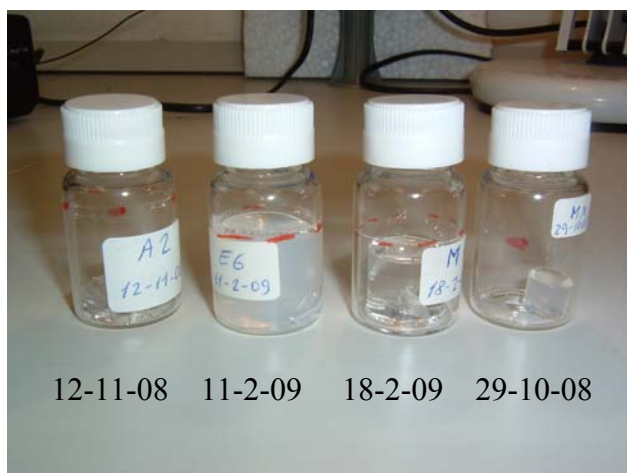


Fig. 5.- Fotografia del 4-3-09 dels gels convertint-se en xerogels amb indicació de la data de síntesi.

La forma de produir els xerogels va ser la següent: quan sintetitzàvem un gel normalment fèiem cinc parts de la barreja de reactius, una de les quals la reservàvem per a fabricar el xerogel abocant-la a dins d'una ampolla de vidre amb un tap de rosca. Tancàvem l'ampolla per permetre la gelificació sense evaporació dels reactius i després d'un cert temps d'envelliment del gel afluixàvem lleugerament el tap per permetre que es pogués assecar molt

lentament a través d'aquest petit pas. Gairebé tots els xerogels fets amb aquest procés ens van quedar perfectament monolítics, amb alguna petita esquerda, excepte l'A2 que es va disgregar en trossos.

3.- Tècniques de caracterització

Les tècniques emprades per a l'estudi dels liogels obtinguts han estat: l'anàlisi BET per conèixer l'àrea superficial i mida de porus, el SEM (microscopi electrònic de rastreig), per poder determinar la microestructura, el TEM (microscopi electrònic de transmissió), per poder visualitzar amb més augments l'estructura interna, i en el cas dels monolítics i dels xerogels s'ha procedit a pesar-los i mesurar les seves dimensions per obtenir-ne la densitat, avaluar la porositat i valorar les variacions de volum respecte a l'alcogel original.

3.1.- Porosimetria de nitrogen

3.1.1.- Descripció del procés

L'equip de porosimetria de nitrogen utilitzat per analitzar les mostres d'aquest treball és el model: ASAP 2000 de la marca Micromeritics Instrument Corporation, la versió del software de control és la 2.04 i és de la pròpia empresa. Tot i ser un equip una mica desfasat (n'hi ha prou a pensar que utilitza un software que funciona amb l'antic sistema operatiu DOS), funciona força bé i supera els controls periòdics de calibració que se li fan. Mostrem a la figura 6, una fotografia de l'equip utilitzat.



Fig. 6.- Fotografia de l'equip de porosimetria de nitrogen (BET)

L'equip de porosimetria permet l'obtenció de dades sobre la porositat mitjançant dos mètodes: el mètode BET (el nom prové de les inicials dels seus inventors Brunauer–Emmett–Teller) que utilitza les mesures d'adsorció de gasos per a la determinació de l'àrea superficial i el mètode BJH (també dels seus inventors Barrett–Joyner–Halenda) que permet accedir a la distribució de grandària de porus.

L'equip consta d'una part que permet desgasificar les mostres aplicant buit al tub allargat que les conté. Un cop aquest buit baixa per sota de 0,5 mmHg s'escalfa la mostra mitjançant unes resistències elèctriques per aconseguir una millor desgasificació. Inicialment a l'escalfar és normal que la mostra perdi una mica el nivell de buit però mantenint el bombeig el nivell de buit assolit al final és d'uns 0,001 mmHg. Aquest procés pot durar força hores o fins i tot dies, depenent del tipus de mostra i de la quantitat que se'n fa servir.

Per verificar que la mostra ha estat ben desgasificada l'equip disposa d'una funció (anomenada check), que en activar-la tanca una vàlvula aïllant el recipient de la mostra i per tant deixa d'aplicar-li el buit. Es controla que el nivell de buit dins el recipient no variï; si no és així, significa que cal desgasificar encara més la mostra. Aquest sistema disposa d'una trampa de nitrogen líquid per fer-hi condensar el productes emesos i evitar que es perdin o deteriorin la bomba de buit.

Les mostres es pesen amb una balança amb precisió de dècima de mil·ligram, abans i després de l'etapa de desgasificació, així podem comprovar la contribució al pes inicial de les substàncies desgasificades i quin és el pes de la mostra per analitzar. Atès que les mostres es pesen dins de tubs de vidre, per evitar variacions de pes degudes a electricitat estàtica hem utilitzat una pistola piezoelèctrica antiestàtica (recomanació del tècnic de l'equip de porosimetria) amb la que aplicàvem guspires elèctriques que ajudaven a descarregar d'estàtica tant el vidre com la mostra del seu interior. La balança utilitzada és de la marca METTLER TOLEDO, model AB 104-S. A la figura nº 7 podem veure una fotografia de la balança juntament amb la pistola antiestàtica.



Fig. 7.- Fotografia de la balança utilitzada, instal·lada a l'ICMAB

A continuació el tub desgasificat amb la mostra ja es pot col·locar a la segona part de l'equip BET, l'anomenada zona d'anàlisi. En aquest punt introduïrem una sèrie de paràmetres al programa d'anàlisi, entre ells el pes de la mostra desgasificada. A la zona d'anàlisi, l'equip procedeix de forma automàtica: a fer el buit, a mesurar l'espai lliure dins el tub (introduint-hi heli gas), i posteriorment mesura a diferents valors estipulats de pressió, l'adsorció (fins a la pressió atmosfèrica) i posteriorment la desorció de nitrogen obtenint les isoterms corresponents. Es parla d'isoterms perquè tot el procés s'efectua a temperatura constant: la de l'ebullició del nitrogen líquid ja que el tub es troba submergit en un recipient o *dewar* ple d'aquest gas líquid on la temperatura es manté a -196°C (ó 77 K).

La isoterma d'adsorció és la relació a temperatura constant entre la quantitat adsorbida i la pressió d'equilibri del gas. Aquesta isoterma d'adsorció es construeix punt a punt, mitjançant la introducció de càrregues successives de gas dins el tub que conté la mostra, amb l'ajuda d'una tècnica volumètrica de dosificació i l'aplicació de les lleis dels gasos.

Per poder conèixer la quantitat de gas adsorbit per la mostra existeixen principalment dos mètodes: els volumètrics que mesuren la quantitat de gas eliminat de la fase gasosa, que correspondrà al gas adsorbit per la mostra i els mètodes gravimètrics que mesuren l'augment de massa de la mostra per determinar el gas que hi ha quedat retintut. L'equip que utilitzem només utilitza els mètodes volumètrics per realitzar aquestes mesures, tot i que com és lògic, per poder fer l'anàlisi, cal proporcionar el pes exacte de la mostra.

En la determinació volumètrica estàtica, s'introdueix una quantitat coneguda de gas nitrogen pur a dins del volum tancat que conté la mostra, tot mantingut a la temperatura constant mencionada (77 K). A mesura que l'adsorció progressa, la pressió en el volum tancat va disminuint fins que s'estableix l'equilibri.

La quantitat de gas adsorbida a la pressió d'equilibri ve donada per la diferència entre la quantitat de gas introduïda i la requerida per omplir l'espai al voltant de la mostra, és a dir, el volum mort, a la pressió d'equilibri. Com és lògic el volum mort cal conèixer-lo amb precisió i això ho fem amb l'admissió de gas heli pur, l'adsorció del qual és menyspreable.

3.1.2.- El mètode BET

El mètode BET d'adsorció de gasos s'ha convertit en el procediment estàndard més utilitzat per a la determinació de l'àrea superficial de materials finament dividits i porosos.

Quan l'equació BET s'aplica en la forma lineal, el valor de la **quantitat adsorbida** és:

$$B_1 = \frac{P_{rel}}{V_{adl} \cdot (1,0 - P_{rel})} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

on tenim que:

- B_1 = Quantitat adsorbida.
- P_{rel} = Pressió relativa del gas (nitrogen).
- V_{adl} = Volum adsorbit.

El rang de linealitat d'aquesta equació, sols abasta una part limitada de la isoterma, generalment dins l'interval de pressió relativa (P_{rel}) entre 0,05 i 0,3.

El càlcul de l'àrea superficial, o àrea BET es fa a partir de la capacitat de la monocapa (capa que recobriria la superfície disponible amb un gruix d'una única molècula de gas). Això requereix el coneixement de l'àrea mitja, és a dir l'àrea per molècula adsorbida ocupada per la molècula de absorbent en la monocapa completa.

L'equació que ens permet conèixer **l'àrea superficial BET en (m^2/g)** és:

$$SA_{bet} = \frac{[(CSA) \cdot (6,023 \times 10^{23})]}{[(22414 \text{ cm}^3) \cdot (10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2) \cdot (S + Y_{INT})]}$$

$CSA = \text{Tall transversal molecular} = 0,162 \text{ nm}^2$

Mínims quadrats adaptats (B_1 ; P_{rel}):

- S = Pendent (g/cm^3 STP).
- Y_{INT} = Intersecció amb l'eix Y (g/cm^3 STP).
- S_{err} = Error del pendent.
- Y_{Ierr} = Error de la intersecció amb l'eix Y.
- C_C = Coeficient de Correlació.

L'anomenat **paràmetre C** [$C = (S + Y_{INT}) / Y_{INT}$], com veurem, és un indicador de bondat de l'aplicació del mètode BET.

Volum de la monocapa (cm³/g STP):

$$VM = 1 / [C \cdot Y_{INT}]$$

L'error del BET en el càlcul de l'àrea superficial ve determinat per:

$$BET_{err} = \frac{SA_{bet} \cdot \sqrt{(S_{err}^2 + Y_{err}^2)}}{(Y_{INT} + S)}$$

Tipus d'isotermes d'adsorció.- La majoria de les isotermes de fisisorció poden agrupar-se en els sis tipus de la figura 8.

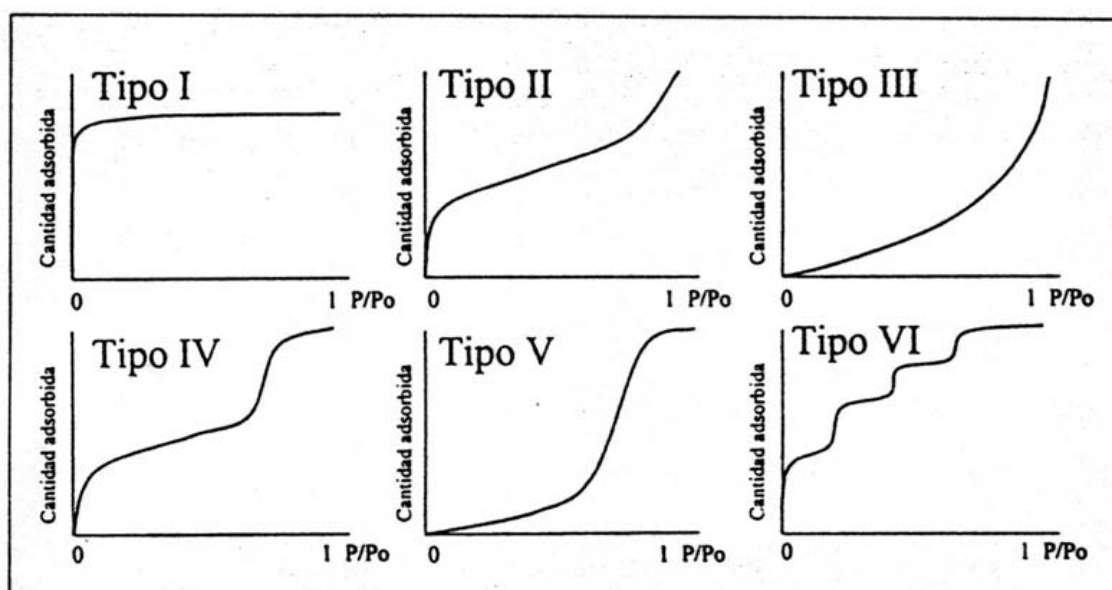


Fig. 8.- Tipus d'isotermes de fisisorció

- **La isoterma de tipus I** es caracteritza perquè la adsorció es produeix a pressions relatives baixes. Característica dels sòlids microporosos, l'adsorció límit està determinada pel volum accessible de microporus, més que per l'àrea superficial interna.

- **La isoterma de tipus II** és característica de sòlids macroporosos o no porosos, com per exemple els pigments anomenats negres de carbó. El colze de la gràfica a la part baixa de la isoterma es designa com a **Punt "B"**, la quantitat adsorbida en aquest punt normalment concorda amb la capacitat de la monocapa (VM). La isoterma tipus II representa una adsorció en monocapa-multicapa sense restriccions. Frequentment s'admet que el Punt "B", situat al principi de la part central, quasi lineal, de la isoterma, assenyalava el moment en què el recobriment de la monocapa està complet i està a punt de començar l'adsorció en multicapa.

- **La isoterma de tipus III** succeeix quan la interacció adsorbat-adsorbent és feble, com per exemple l'adsorció d'aigua en negres de carbó grafititzats. La isoterma és convexa cap a l'eix de pressió relativa en tot el seu curs i, per tant, no presenta Punt "B". Les isotermes d'aquest tipus no són gaire corrents.

- **La isoterma de tipus IV** és característica de sòlids mesoporosos. Presenta un increment de la quantitat adsorbida important a pressions relatives intermèdies, i s'esdevé mitjançant un mecanisme d'ompliment en multicapes. Es troben isoterms tipus IV en molts adsorbents mesoporosos industrials.

- **La isoterma de tipus V**, igual que la isoterma de tipus III, és característica d'interaccions adsorbat-adsorbent febles, però es diferencia de la precedent pel fet que el tram final no és asimptòtic. És una isoterma poc corrent.

- **La isoterma tipus VI** també és poc freqüent. Aquest tipus d'adsorció en esglaons ocorre només per sòlids amb una superfície no porosa molt uniforme, per exemple en l'adsorció de gasos nobles en carbó grafititzat.

Tipus de cicles d'histeresi. Mostrem a la figura 9 els quatre principals tipus d'histeresi que ens poden aparèixer entre la corba d'adsorció i la de desorció. La histeresi generalment s'associa a la condensació capil·lar en materials mesoporosos.

Cicle d'histeresis tipus H1.- Correspon a materials porosos, aglomerats o amb empaquetaments compactes d'esferes uniformes. Existeix una distribució estreta de mida de porus.

Cicle d'histeresis tipus H2.- És de difícil interpretació, distribució de mida i forma de porus no definida.

Cicle d'histeresis tipus H3.- S'associa a agregats de partícules en forma de plaques, porus en forma d'esclètxes.

Cicle d'histeresis tipus H4.- És el que correspon quan tenim porus en forma d'esclètxes i existència de microporositat.

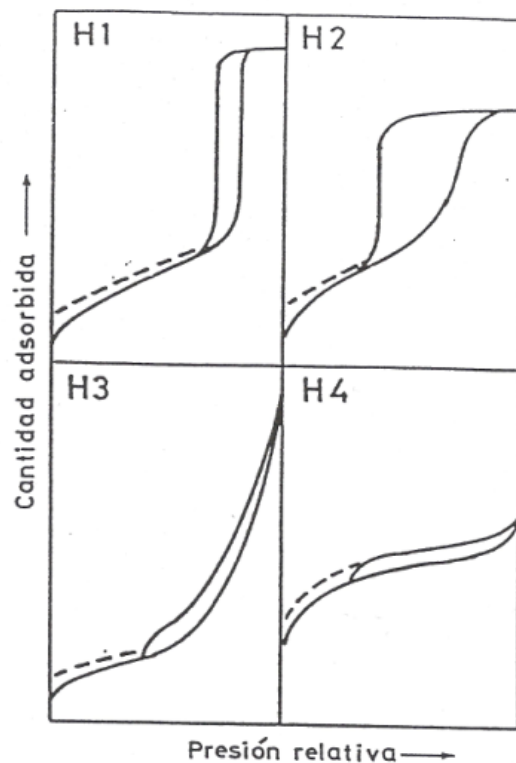


Fig. 9.- Tipus de cicles d'histeresi en fisorció

El valor del **paràmetre "C"**, d'acord amb la teoria BET, es relaciona exponencialment amb l'entalpia (calor) d'adsorció de la primera capa adsorbida. De totes maneres, ara s'accepta generalment que, tot i que el valor de "C" pugui utilitzar-se per caracteritzar la forma de la isoterma en l'interval BET, no proporciona una mesura quantitativa de l'entalpia d'adsorció, sinó una simple indicació de la magnitud de l'energia d'interacció adsorbent-adsorbat. Per tant al presentar dades BET d'adsorció, es recomana especificar el valor de "C", però sense convertir-lo en entalpies d'adsorció.

Un valor elevat de “C” (proper a 100) s’associa amb un colze ben definit de la isoterma, que permet, per simple inspecció visual, obtenir la quantitat adsorbida en el Punt “B”, que generalment concorda amb el valor de la capacitat de la monocapa (VM). Si “C” és petit, per sota de 20, el Punt “B” no pot identificar-se com un punt concret de la isoterma. Atès que en si mateix el Punt “B” no és susceptible d’una descripció matemàtica precisa, el significat teòric de la quantitat adsorbida en el Punt “B” és incert.

L’equació BET requereix una relació lineal entre l’equació B_1 (quantitat adsorbida) i la pressió relativa del gas, la gràfica de representació BET. El rang de linealitat sols abasta una part limitada de la isoterma, generalment dins l’interval de pressió relativa entre 0.05 i 0.30. El procediment BET estàndard requereix la mesura d’almenys 3, i preferiblement 5 ó més, punts en aquest interval. És en aquest interval on programem que es realitzin més de 5 mesures per després trobar la recta de regressió lineal que ens permetrà calcular B_1 i el paràmetre “C”

Actualment es considera el nitrogen com el gas absorbible més adequat per a la determinació de l’àrea superficial i se suposa generalment que la monocapa BET té un empaquetament compacte amb un tall transversal molecular (CSA) de $0,162 \text{ nm}^2$ a 77 K. Amb un ampli espectre d’adsorbents, sembla comprovat que l’ús d’aquest valor ens porta a àrees BET amb desviacions menors del 20 % respecte a les àrees superficials veritables. Amb altres absorbibles, es requereixen ajustos arbitraris del valor CSA, per fer coincidir l’àrea BET amb el valor obtingut amb nitrogen. Atès que a 77 K es poden mesurar convenientment isoterms de nitrogen completes, es recomana seguir utilitzant el nitrogen per a la determinació tant de l’àrea superficial com de la distribució de mida de mesoporus, és a dir, porus de mida compresa entre 2 nm i 50 nm.

En el procediment BET estàndard cal comprovar que el procés no estigui acompanyat per la saturació de microporus, porus de mida inferior a 2 nm, que generalment va associat amb un valor elevat del paràmetre “C” (amb valors superiors a 200). Cal tenir en compte que l’anàlisi BET no contempla aquesta possibilitat d’omplir els microporus o la penetració en cavitats de mida molecular.

3.1.3.- Avaluació de la mesoporositat

En el context de la fisisorció, convé classificar els porus d’acord amb les seves mides.

La IUPAC reconeix tres tipus de porus atenent a la seva mida:

- **Macroporus:** són els porus d’amplada més gran de 50 nm (500 \AA).
- **Mesoporus:** són els porus que tenen l’amplada compresa entre 2 nm i 50 nm (o bé entre 20 \AA i 500 \AA).
- **Microporus:** són el porus que la seva amplada no excedeix els 2 nm (20 \AA).

La textura dels materials porosos es defineix per la geometria detallada de l’espai ocupat per forats i porus. La porositat és un concepte relacionat amb la textura i es refereix al volum dels porus en un material. Un porus obert és una cavitat o canal en comunicació amb la superfície d’una partícula, si no existeix aquesta comunicació parlarem de porus tancat. S’anomena forat a l’espai o interstici entre partícules.

En el context de l'adsorció i la penetració de fluids, la porositat d'una mostra de pols és la relació entre el volum dels forats més el volum dels porus oberts i el volum total ocupat per la pols. La porositat d'una partícula és la relació entre el volum de porus oberts i el volum total de la partícula. Cal observar que aquestes definicions es recolzen en l'accessibilitat del volum del porus per part de la substància adsorbible.

El **volum total de porus** s'obté normalment de la quantitat de vapor adsorbida a una pressió relativa propera a la unitat, en el supòsit que els porus estiguin plens d'adsorbible condensat en estat líquid normal.

Si el sòlid no conté macroporus, la isoterma és gairebé horitzontal en l'interval de pressió relativa proper a la unitat i el volum total de porus queda ben definit. En presència de macroporus, la isoterma creix ràpidament a prop de $P_{rel} = 1$, i si els macroporus són molt amples, pot presentar una pujada pràcticament vertical. L'adsorció límit al final de la pujada ràpida i el volum total de porus sols poden identificar-se amb seguretat si la temperatura de la mostra està controlada amb molta cura i no hi ha punts freds en l'aparell que originin una condensació massiva del gas i una mesura falsa de l'adsorció.

El **radi hidràulic** mitjà, r_h , d'un grup de mesoporus es defineix com la relació entre el volum i l'àrea de les parets del grup. Si els porus tenen una forma ben definida, existeix una relació senzilla entre r_h i el radi mitjà de porus r_p . En el cas de capil·lars cilíndrics que no es creuen és:

$$r_p = 2 \times r_h$$

Per a un porus en forma d'esclatxa amb parets paral·leles, r_h és igual a la meitat de l'amplada de l'esclatxa.

La **distribució de mida de porus** és la distribució dels volums de porus respecte a la seva mida. El càlcul de la distribució de mida de porus requereix un cert nombre d'hipòtesis: forma dels porus, mecanismes d'ompliment de porus, validesa de l'equació de Kelvin, etc.

3.1.4.- Dades que s'obtenen de l'anàlisi porosimètrica

Per mostrar millor les dades que hem obtingut amb el porosímetre, posarem un exemple i mostrarem les gràfiques i les dades d'una mostra determinada. Hem escollit la mesura nº 81 (2009), corresponent a la mostra: IV-Tm3, sublimada amb el "manifold" després de congelar-la amb nitrogen líquid, ja que es un gel original dels sintetitzats per nosaltres i que presenta forces trossos monolítics.

Observem a la figura nº 10, la isoterma d'adsorció-desorció, que és del tipus II i pràcticament no té cicle d'histeresi. Tot i que el Punt "B" queda poc definit, es pot veure que es troba aproximadament sobre el valor 0.1 de pressió relativa, que implica un volum adsorbit de uns 130 cc/g, que correspon al valor de $VM = 132,4$ cc/g de la taula de resultats (volum de la monocapa). Cada punt del gràfic és un punt trobat experimentalment per l'equip BET. El programa també ens facilita un llistat, que no mostrarem, de tots aquest punts.

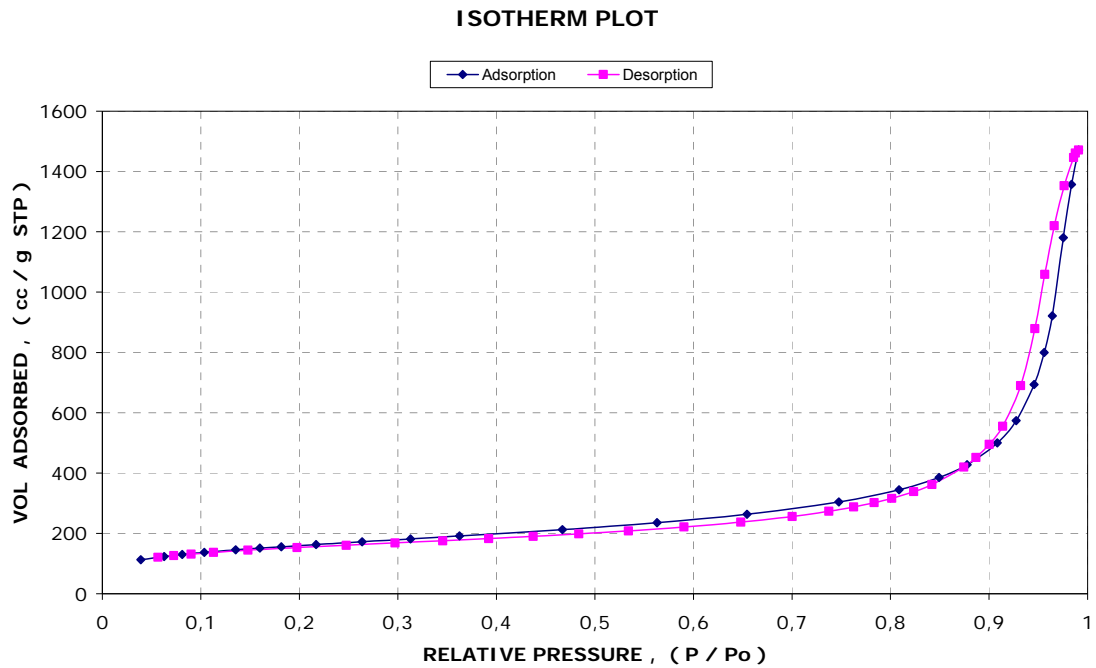


Fig. 10.- Isoterma del liogel IV-Tm3

El software també proporciona les gràfiques BJH d'adsorció i de desorció. En aquestes gràfiques podem veure el volum de porus en funció del seu diàmetre.

A la gràfica de la figura 11, corresponent a l'adsorció, podem veure un pic al voltant de diàmetres de porus de 600 Å, d'això se'n dedueix que tenim principalment mesoporus i part de macroporus.

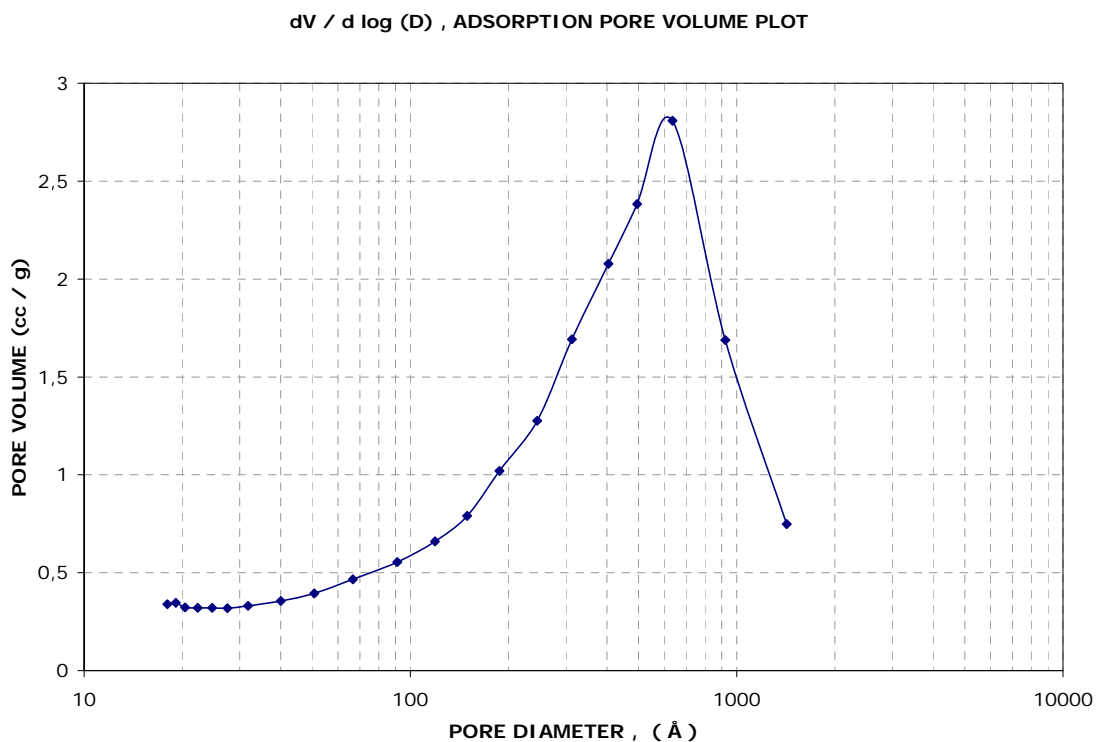


Fig. 11.- Gràfica BJH, del volum de porus en funció del seu diàmetre

La gràfica de la desorció de la figura 12, ens confirma l'existència principalment de mesoporus, amb un pic cap als 400 Å. A partir dels 500 Å, on podríem considerar la presència de macroporus, veiem que el valor del volum de porus cau progressivament a valors més baixos.

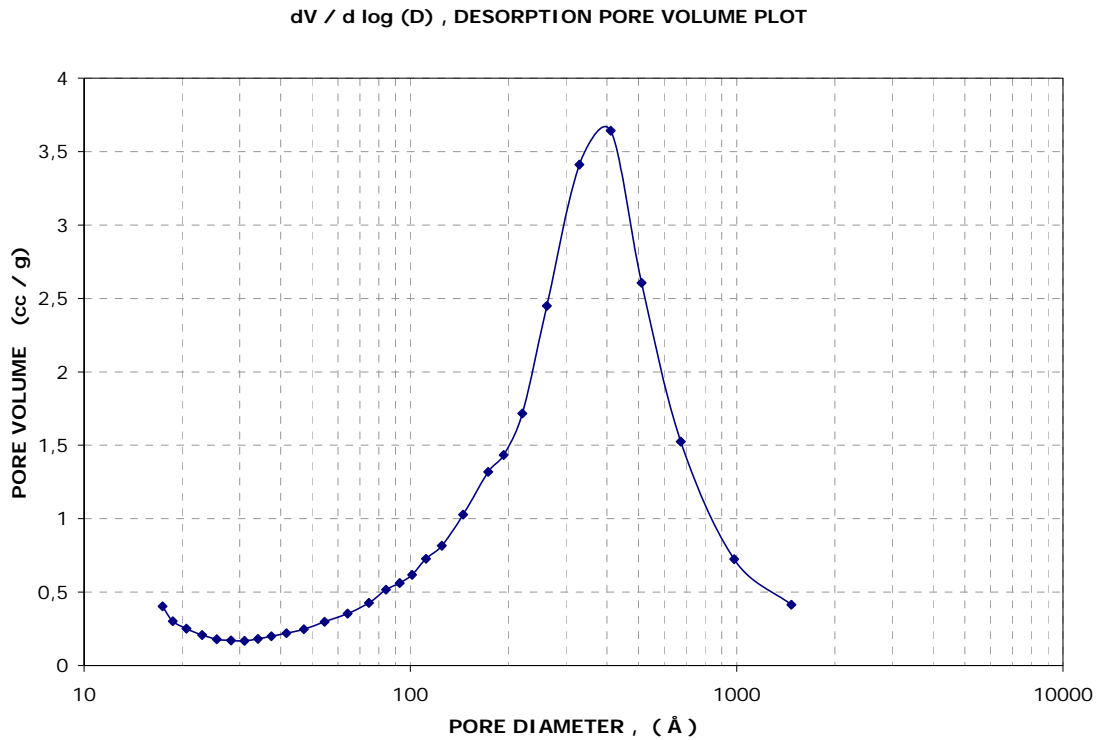


Fig. 12.- Gràfica BJH, de desorció

Les altres dades numèriques que ens proporciona el BET són les següents:

Dades sobre l'àrea superficial:

Micromeritics Instrument Corporation

ASAP 2000 V2.04

PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DT2009 /81

START 09:04:20 05/13/09

SAMPLE ID: IV-Tm3

COMPL 04:27:01 05/14/09

SUBMITTER: Lluís Casas

REPT 08:50:58 05/15/09

OPERATOR: Toni Pons

SAMPLE WT: 0.1435 g

UNIT NUMBER: 1

FREE SPACE: 54.7995 cc

ANALYSIS GAS: Nitrogen

EQUIL INTRVL: 15 sec

BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA:

576.3749 +/- 3.8057 sq. m/g

SLOPE:

0.007484 +/- 0.000049

Y-INTERCEPT:

0.000069 +/- 0.000007

C:

110,196671

VM:

132.402618 cc/g STP

CORRELATION COEFFICIENT:

0,999935

Els cinc punts de la isoterma en que es basen els càlculs anteriors estan agafats en l'interval de pressions relatives comprès entre 0,05 i 0,3 i són els següents:

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/[VA(Po/P - 1)]
0,0628	123,6701	0,000542
0,0810	130,2430	0,000676
0,1353	145,4076	0,001076
0,1598	151,1430	0,001259
0,2170	163,1670	0,001699

Dades o report sobre l'anàlisi de microporus:

MICROPORE ANALYSIS REPORT

MICROPORE VOLUME:	0.034642 cc/g
MICROPORE AREA:	93.1498 sq. m/g
EXTERNAL SURFACE AREA:	483.2251 sq. m/g
SLOPE:	31.240309 +/- 0.571791
Y-INTERCEPT:	22.396154 +/- 2.586461
CORRELATION COEFFICIENT:	0,999331

RELATIVE PRESSURE	STATISTICAL THICKNESS,(A)	VOL ADSORBED (cc/g STP)
0,1034	3,7040	137,0842
0,1353	3,9370	145,4076
0,1816	4,2490	155,8920
0,2170	4,4790	163,1670
0,3128	5,0960	181,7101
0,3625	5,428	191,2644

Dades sobre el volum de porus:

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 2150.3359 A DIAMETER AT P/Po 0.9909:	2.275656 cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	2.235087 cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	2.258024 cc/g
MICROPORE VOLUME:	0.034642 cc/g

De les dades anteriors sobre el volum de porus, la primera, el "single point" a una pressió relativa propera a la unitat (es a dir a pressió atmosfèrica), ens indica el volum de porus específic per a porus de diàmetres menors de 2.150,3 Å.

Dades sobre la mida de porus:

PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	157.9288	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	176.0266	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	184.6167	A

També ens proporciona un resum de les dades obtingudes:

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	576.3749	sq. m/g
LANGMUIR SURFACE AREA:	814.2369	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.2170:	556.1391	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	507.8976	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	489.2350	sq. m/g
MICROPORE AREA:	93.1498	sq. m/g

De totes aquestes dades proporcionades pel programa informàtic, podem treure les següents valoracions:

- L'àrea superficial BET de valor $576 \pm 3.8 \text{ m}^2/\text{g}$, i l'àrea corresponent al "Single point" (a la pressió relativa de 0.2170), de valor $556 \text{ m}^2/\text{g}$, tenen valors propers, el que ens confirma la validesa del resultat.
- Tenim un bon coeficient de correlació de l'ajust de la recta, de 0,999977, això ens indica que els cinc punts triats per calcular el pendent de la recta, entre els valors de 0.05 i 0.30 de pressió relativa, estan força alineats.
- El "paràmetre C" amb un valor de 110,2, és a dir relativament proper a 100, indica un colze ben definit de la isoterma que permet visualment valorar la quantitat absorbida en el punt "B" que concorda amb la capacitat o volum de la monocapa $VM = 132,4 \text{ cc/g}$.
- L'àrea de microporus amb $93,1 \text{ m}^2/\text{g}$, ens confirma un baix valor respecte l'àrea total de porus, tal com podem preveure amb les gràfiques BJH.
- El promig de la mida de porus de 158 \AA , també és proper als promitjos de BJH tant en absorció com en desorció, això ens aporta confiança en els resultats.

3.2.- Microscòpia electrònica TEM i SEM

Hi ha dos tipus bàsics de microscopis electrònics: el microscopi electrònic de transmissió (TEM) i el microscopi electrònic de rastreig (SEM). Un microscopi electrònic de transmissió dirigeix un feix d'electrons de forma que travessa l'objecte que es desitja augmentar, el qual forma una imatge augmentada de la mostra. Els microscopis electrònics de transmissió poden augmentar un objecte fins a un milió de vegades, és a dir, la seva magnificació pot arribar a 10^6 x, i la seva resolució fins a 0,5 nm. En canvi, un microscopi electrònic de rastreig crea una imatge ampliada de la superfície d'un objecte, la seva magnificació és com a màxim de 10^5 x és a dir poden ampliar els objectes 100.000 vegades, i la seva resolució és de l'ordre de 5 a 10 nm. El seu funcionament es basa a recórrer la mostra amb un feix molt concentrat d'electrons (raigs catòdics), de forma semblant a l'escombrat d'un feix d'electrons de la pantalla d'un televisor. Cada punt llegit de la mostra correspon a un píxel en un monitor.

Microscopi electrònic de transmissió (TEM).

El primer microscopi electrònic de transmissió va ser construït en el laboratori d'Ernest Ruska l'any 1933. És un microscopi que utilitza un feix d'electrons per a visualitzar un objecte degut al fet que la potència amplificadora d'un microscopi òptic està limitada per la longitud d'ona de la llum visible. Com que els electrons tenen una longitud d'ona molt menor que la de la llum poden mostrar estructures molt més petites.

En principi, en un TEM, els electrons que emet el càtode d'incandescència són accelerats i reunits a través del condensador sobre l'objecte que s'ha d'examinar, el qual descansa al seu torn sobre una pel·lícula de col·lodió sumament prima. Al travessar la mostra, els raigs electrònics s'afebleixen més o menys, d'acord amb el gruix i la composició de la mostra, i a continuació l'objectiu els reuneix en la imatge intermèdia, ja ampliada; a partir d'aquesta, el sistema òptic de projecció passa a generar-ne un altra més ampliada encara, que es fa visible sobre una pantalla fluorescent o una placa fotogràfica sensible als raigs electrònics.

Prenent com a referència la llum verda, la longitud d'ona de la qual és d'uns 1/2.000 mm, la longitud d'ona corresponent als electrons que hagin estat accelerats amb una tensió de 50.000 volts resulta 100.000 vegades menor. L'obertura de l'aparell és 1.000 vegades més petita que la del microscopi òptic i per tant l'índex de difracció és 1.000 vegades major, tot i així es té un augment del poder separador de factor igual a 100. Inclosa l'ampliació que es pot fer posteriorment de la placa fotogràfica, amb els microscopis electrònics s'arriba a augments entre 1:100.000 fins a 1:500.000. Una part dels electrons reboten o són absorbits per l'objecte mentre que altres el travessen formant una imatge augmentada de la mostra. Per a utilitzar un microscopi electrònic de transmissió cal tallar la mostra en capes molt fines, no majors d'un parell de milers de angstroms.

Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

El primer microscopi electrònic de rastreig el varen construir a Cambridge el 1952 C.W. Oatley i el seu ajudant D. McMullan. El Microscopi electrònic de rastreig (SEM, de l'anglès Scanning Electron Microscope) amb integració de tècniques de microanàlisi de dispersió d'energia de raigs X (EDX) i de dispersió de longitud d'ona

de raigs X (WDX), s'ha convertit en una eina molt útil en la investigació en ciència de materials.

El SEM consta de dues parts principals: **i)** d'una banda una consola electrònica amb els interruptors i botons per a ajustar la intensitat de la imatge a la pantalla, enfocar i prendre'n la fotografia (últimament aquest procés es fa directament a través de l'ordinador de control); **ii)** d'altra banda una columna tancada al buit per on circulen els electrons que impactaran contra la mostra, és la part principal del SEM, on es crea el feix d'electrons, s'enfoca en una àrea petita, i es fa un escombrat a través de la mostra per a generar els senyals que controlen la intensitat local de la imatge en la pantalla.



Fig. 13.- Fotografia del SEM de l'Icmab

El Microscopi Electrònic de Rastreig és un dels instruments més versàtils que existeixen per l'observació i l'anàlisi dels detalls microestructurals de mostres molt diverses. Una de les seves principals característiques és l'alta resolució que pot aconseguir de la superfície de l'objecte: entre 0.6 i 6 nm. Un altre aspecte important és l'aparença tridimensional de les seves imatges, deguda sobre tot a la seva gran profunditat de focus i al contrast topogràfic. A més a més cal afegir que també tenim la possibilitat d'obtenir imatges a molts pocs augments.

En el SEM un fi pinzell d'electrons, focalitzat sobre la mostra que volem visualitzar, explora la seva superfície en un moviment d'escombrada segons línies i quadres, semblant al del tub de raig catòdics dels televisors.

Cal tenir present que en el SEM, tota l'energia del feix, que oscil·la entre 0.2 i 40 keV, quedarà dipositada a la mostra. Quan el feix hi impacta els electrons interactuen amb els àtoms de la mostra, definint un volum d'interacció. La forma i la mida d'aquest volum (de fins alguns micròmetres cúbics) dependran de l'energia de la sonda incident, de la naturalesa de la mostra i de la seva densitat. És en aquest volum on es produiran les diferents senyals que donen gran versatilitat al instrument, ja que ens proporcionaran informació sobre la composició del material, la topografia, la cristal·lografia, l'estructura magnètica, característiques elèctriques i altres propietats. La forma i mida d'aquest volum seran un factor determinant de la resolució horitzontal i vertical del SEM, segons el senyal que s'estigui aprofitant.

Les interaccions electró-matèria es poden dividir en dos grups:

-Fenòmens de dispersió elàstica.- Són els que afecten a la direcció de la trajectòria de l'electró sense modificar la seva energia cinètica. Aquest tipus d'interacció provoca l'engrandiment lateral del volum d'interacció i és el responsable de la retrodifusió d'electrons cap a l'exterior de la mostra, un senyal important en el SEM.

-Fenòmens de dispersió inelàstica.- En aquests l'electró cedeix part de la seva energia als àtoms de la mostra, sense afectar apreciablement a la seva trajectòria. Aquest tipus de fenòmens són els responsables del creixement en profunditat del volum d'interacció i donen lloc a la generació d'electrons secundaris, electrons Auger, raigs X característics i del continu, catodoluminescència, generació de parells electró-forat i d'altres.

Entre els senyals generats en un SEM els que tenen més interès són:

■ **-1.- Electrons Retrodispersats.**

Són electrons de la sonda electrònica (feix primari) que s'escapen a través de la superfície de la mostra després d'haver tingut algun xoc elàstic o d'haver patit alguna interacció inelàstica. Són electrons d'alta energia, similar a la del feix primari i les seves trajectòries dins de la càmera del microscopi són rectilínies.

El coeficient entre el nombre d'electrons que presenten retrodispersió i els que arriben del feix, s'anomena coeficient de retrodispersió. Aquest coeficient és directament proporcional al número atòmic de la mostra.

El nombre d'electrons retrodispersats augmenta a l'augmentar la inclinació de la mostra, i arriba a ser quasi la unitat quant la incidència del feix es pràcticament rasant. La seva emissió és per tant sensible als canvis topogràfics de la mostra i aquests afecten també a la distribució espacial d'aquesta emissió. El nombre i la direcció d'aquests electrons estan afectats per la cristallinitat de la mostra i per la seva estructura magnètica (si en té).

■ **-2.- Electrons Secundaris.**

Són electrons de la mostra que resulten expulsats durant els xocs inelàstics del feix incident accelerat. Es defineixen per conveni sobre la base de la seva energia cinètica: són secundaris tots els emesos amb una energia inferior a 50 eV.

El coeficient d'electrons secundaris és la raó entre el nombre dels electrons secundaris emesos per la mostra i el nombre d'electrons que ha rebut del feix primari.

L'origen d'aquests electrons està a les bandes de conducció i de valència, on les energies d'enllaç són molt baixes. També és cert que es produeixen electrons secundaris de més alta energia en les interaccions inelàstiques, però el seu nombre és comparativament molt baix respecte dels de baixa energia cinètica. Els electrons secundaris no depenen de la composició de la mostra, i el seu coeficient augmenta a l'augmentar l'angle d'inclinació de la mostra. Atès que són electrons de baixa energia, abandonen la mostra descrivint trajectòries no rectilínies, i poden ser reabsorbits per la mateixa mostra.

■ **-3.- Raig X.**

Durant les dispersions inelàstiques poden generar-se raigs X segons dos processos diferents:

a) Mitjançant un procés continu d'emissió de raigs X.

b) Per ionització de les capes internes de l'àtom, donant lloc a l'emissió de raigs X característics.

Per tant en un espectre de raigs X d'una mostra trobarem sempre el component del continu, donant un fons d'intensitat en totes les energies i el component característic que identifica els àtoms presents dins el volum d'interacció. El continu es genera per la desacceleració dels electrons del feix al passar a prop del nucli dels àtoms. Aquesta desacceleració és un fenomen atzarós i qualsevol electró pot perdre qualsevol quantitat d'energia en cada interacció. L'energia màxima del continu espectral coincidirà amb la del feix d'electrons incident. Aquest component continu acompanya i es confon amb les emissions característiques. Un cop alliberat un fotó és impossible saber si és característic o bé si forma part del fons continu i això suposa un límit a la mínima concentració que es pot detectar d'un element.

En el segon procés enunciat un electró del feix pot interactuar amb un electró d'una òrbita interna, amb gran energia d'enllaç, expulsant-lo i deixant una vacants. L'àtom queda ionitzat. Aquest àtom tendeix a relaxar-se arribant al seu nivell d'energia més baix a través de transicions d'electrons d'òrbites més externes que ocuparan la vacants. La diferència d'energia de la transició té un valor característic.

S'anomenen raigs X característics a aquestes emissions radioactives, perquè les seves energies específiques, i les seves longituds d'ona, són característiques de l'element químic que ha estat excitat, ja que segons Moseley (1914) la diferència d'energia entre òrbites canvia notablement d'un element a un altre, fins i tot quan la diferència de nombre atòmic és mínima. Això forma la base de l'anàlisi qualitativa: la identificació dels components elementals de la mostra. La intensitat de cada emissió característica serà el punt de partida per a la quantificació de l'element en qüestió.

La formació de la imatge en el SEM

El generador de rastreig, a través de les bobines deflectores, fa que el feix d'electrons efectui un moviment d'escombrat sobre la mostra. Aquest mateix generador és el que controla les bobines deflectores del tub de raigs catòdics del monitor. La mostra i la pantalla d'observació són per tant, escombrades d'una forma sincrònica i cada punt explorat pel feix sobre la mostra té el seu corresponent punt a la pantalla d'observació.

El senyal generat a cada punt pel feix electrònic sobre la mostra (electrons secundaris, electrons retrodispersats, fotons, ...), és recollida pel corresponent detector, amplificada i injectada a la reixa de control del tub d'observació. Com més gran és el senyal, més brillantor hi ha i menys fons continu. D'aquesta manera, a mode de "mapejat", es va construir la imatge, un mapa de nivells de senyal directament proporcionals al nombre d'electrons secundaris produïts.

Una altra característica notable del SEM és la profunditat de focus. El fet que el feix s'enfoqui, entrecruant-se en un punt, dóna lloc a una divergència dels raigs que constitueixen el pinzell d'electrons. Aquesta divergència fa que la sonda electrònica s'exempli per damunt i per sota del pla focal òptim. Si aquest feix explora una superfície de topografia més o menys complicada, hi haurà zones que estaran contingudes en el pla focal òptim i la resta estaran per damunt o per sota del mateix, però encara es veuran enfocades perquè el diàmetre de la sonda és suficientment petit. La distància entre aquestes situacions límit és la profunditat de focus, zones més

allunyades ja es veuran desenfocades. Per augmentar la profunditat de focus utilitzarem diafragmes d'objectiu més estrets, o distàncies de treball més llargues, és a dir, reduïrem l'angle de convergència del feix.

En l'estudi de la microestructura superficial de les mostres: rugositat, acabats, defectes, fractures, etc., la imatge d'electrons secundaris és la que ens donarà més resolució i una informació més precisa de la topografia ja que solament es detecten els electrons secundaris generats a pocs nanòmetres de profunditat, per tant la seva informació serà molt superficial. La diferent intensitat de generació d'electrons secundaris, segons l'angle d'incidència del feix sobre la mostra, entre altres paràmetres, dona lloc al contrast topogràfic.

Les imatges d'electrons retrodispersats, atesa la seva propagació més rectilínia, donen un contrast topogràfic molt més elevat, interessant en alguns aspectes però, pot ser, les seves aplicacions més importants estiguin en el estudi de variacions de densitat, de nombre atòmic promig, en definitiva, de contrast químic i estructural. La seva informació és més precisa quan la mostra està polida.

4.- Resultats obtinguts i discussió

4.1.- Resultats de l'estudi de mesclades sense dilatació.

La idea de les barreges era tractar de minimitzar tensions a la xarxa polimèrica dels gels durant el procés de congelació. La temperatura del condensador és $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, aquesta és la temperatura més baixa a la qual es pot realitzar el procés en aquest equip. Pel que fa a la pressió, normalment utilitzàvem 0,05 mb, tot i així s'han fet proves fins a 0.01 mb, i el buit més baix aconseguit al liofilitzador ha estat de 0,007 mb. Per comprovar la idoneïtat de les barreges varem sublimar peces congelades de barreges sense gel per provar si es liofilitzaven i, més endavant, varem fer algunes proves amb gels.

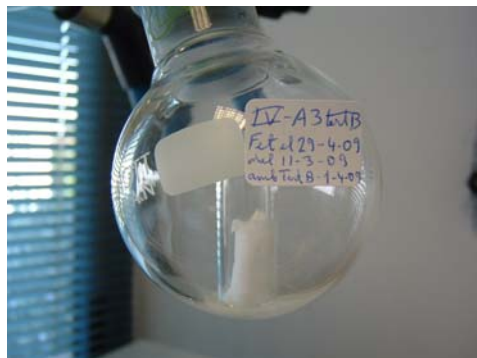


Fig. 14.- Liogel IV-A3-TertB



Fig. 15.- Liogels IV-M TertB, IV-A2-TertB, IV-A5-TertB i IV-E6-TertB

Les barreges d'aigua amb metanol i d'aigua amb etanol no han donat bon resultat ja que al liofilitzar es fonien abans de sublimar-se completament. Això no obstant, la mescla d'acetona i aigua (al 50 %, no canvia de volum al congelar-se) sí que sublima correctament però no produeix liogels monolítics. Com que la mostra queda en forma de pols, això ens dóna la possibilitat d'utilitzar el material obtingut en pols, per fer altres aplicacions com pot ser alguns tipus de recobriments o pintures aïllants.

D'altra banda, la mescla de tert-butanol amb etanol (la barreja que no dilata conté una petitíssima proporció d'etanol, de 1 part sobre 1200), sembla que no afecten de forma significativa sobre el resultat que s'obté fent el rentat amb tert-butanol solament.

L'última prova amb èxit va ser produir nous gels canviant el dissolvent, metanol per tert-butanol amb les mateixes proporcions de TMOS (vegeu síntesi Tm3 de la taula 6) que ens podia permetre liofilitzar el gel directament sense el procés de rentat, reduint significativament el temps de fabricació. En la preparació d'aquests liogels varem poder comprovar la influència del temps d'envelliment del gel, ja que els productes liofilitzats amb més d'una setmana d'envelliment varen quedar més monolítics que els liofilitzats als pocs dies, com podem veure a la fig.16. Els tres de la dreta tenien 12, 12 i 8 dies d'envelliment, mentre els tres de l'esquerra només en tenien 6, 7 i 2.



Fig. 16.- Liogels fets a partir de gels en tert-butanol amb diferent temps d'envelliment

4.2.- Sumari dels resultats d'àrea superficial (resultats BET).

Els resultats d'àrea superficial de les mostres produïdes mitjançant els sistemes I, II i III, analitzades amb el porosímetre els mostrem a continuació a la taula nº 7.

Taula de resultats de mostres de porosimetria

Mostra	nº BET	g. Pes m.	% Reduc.	m ² /g A.Sing.	m ² /g Area Bet	m ² /g Micropor
I-M-TertB	24	0,1568	14,5%	725	759	---
II- M Aigua tub 1	53			536	557	43
II- M Aigua tub 2	64	0,0292	9,3%	483	500	27
II- M Tert B	54			797	821	---
II- M Tert-B	63	0,0592	2,6%	736	766	---
II- A2 Aigua	87	0,0465	13,9%	585	605	---
II- A2 Tert-B	84	0,1609	14,3%	714	734	183
II- A5 Aigua	86	0,1935	12,1%	826	856	---
II- A5 Tert-B	83	0,2706	14,1%	873	893	297
II- E6 Aigua	68	0,0952	1,7%	751	777	52
II- E6 Tert-B	66	0,1174	17,3%	805	830	133
III- M Tub V TerB	74	0,0851	15,0%	730	758	---
III- M Tub P TerB	62	0,0845	56,0%	777	809	10
III- A2 - V TerB	88	0,0832	19,0%	585	599	136
III- A2 - P TerB	92	0,0888	22,6%	825	848	258
III- A5 - V TerB	89	0,1800	20,0%	638	650	289
III- A5 - P TerB	90	0,1643	29,4%	1.022	1.045	426
III- E6 - V TerB	82	0,1022	19,1%	735	755	147
III- E6 - P TerB	67	0,0948	49,4%	981	1.021	64

Taula 7.- Taula de resultats d'àrees superficials dels liogels I, II i III

A la taula n° 8 mostrem els resultats d'àrea superficial mitjançant BET dels liogels (produïts amb el liofilitzador de l'ICMAB), de xerogels i d'un aerogel.

A les taules n° 7 i 8, es pot comprovar que els liogels que han donat una àrea superficial més elevada han estat els fets a partir de gels tipus A3, A5 i E6, amb àrees superfícials superiors als 1.000 m²/g. Curiosament també ha estat un liogel el IV-E6-TertB el que ha mostrat l'àrea superficial més baixa d'uns 230 m²/g. Va ser per aquest motiu, que per verificar la reproductibilitat del equip BET, es va tornar a analitzar la mateixa mostra (BET's n° 25 i 39) i els valors varen ser molt similars, 234 i 231 m²/g.

Taula de resultats de mostres de porosimetria

Mostra	n° BET	g. Pes m.	% Reduc.	m²/g A.Sing.	m²/g Area Bet	m²/g Micropor
IV-M-TertB	34	0,0584	17,4%	486	511	20
IV-A2-TertB	38	0,1094	4,3%	424	449	---
IV-A2 - Ter-Et	36	0,0572	33,9%	903	932	278
IV-A2 - Ai9-Et5	37	0,2204	33,6%	915	942	191
IV-A3-TertB	79	0,2069	41,1%	1.013	1.049	162
IV-A5-Aigua	105	0,1557	3,2%	787	816	6
IV-A5-Aigua	28	0,2368	24,3%	751	781	43
IV-A5-TertB	27	0,3057	7,1%	893	929	137
IV-A5 - Ai-Ac	35	0,2785	10,7%	860	884	328
IV-E6-Aigua	26	0,0253	78,9%	607	631	37
IV-E6-TertB	25	0,1829	5,6%	234	248	---
IV-E6-TertB	39	0,1771	1,9%	231	245	---
IV-Tm3	81	0,1435	2,6%	556	576	93
V-M-TertB	78	0,1041	43,7%	880	921	14
V-A5-TertB	82	0,2702	63,5%	1.138	1.187	105
Xerogel M 18-2-09	85	0,5166	12,6%	522	544	---
Xerogel A2	77	0,6724	16,3%	523	527	355
Aerogel M	86	0,1347	3,9%	509	535	28

Taula 8.- Taula de resultats d'àrees superfícials dels liogels IV i V, xerogels M, A2, i aerogel M

4.3.- Monocicitat, càlcul de densitats i porositat.

S'han fabricat nombrosos liogels, la majoria amb una àrea superficial molt alta. Tot i la seva fragilitat, alguns han quedat monolítics cosa que ens ha permès de mesurar-los i calcular-ne la densitat i la porositat, és el cas dels liogels IV-E6-TertB, el IV-M-TertB i el V-Tm3, tot i que el primer es va esquerdar i finalment disgregar, el segon (Fig.17) i tercer s'han mantingut monolítics. La taula n° 9 ens mostra el càlcul de les seves densitats.



Fig. 17.- Liogel monolític IV-M-TertB

Recordem que els números romans al començament de la denominació del liogel indiquen quin procés s'ha seguit per obtenir el producte final, tal com s'indica al començament de l'apartat 2.2.3.

Nom	Densitat (g/cm³)	Error +/-	% Silice	% Aire	Porositat (cm³/g)
Sílice amorfa	2,19		100,00%	0%	
IV-M-TertB	0,133	-0,0073	6,09%	93,91%	7,047
IV-E6-TertB	0,203	-0,0122	9,26%	90,74%	4,474
V-Tm3	0,116	-0,0062	5,31%	94,69%	8,139

Taula 9.- Taula de densitats dels liogels monolítics

En el cas dels xerogels monolítics obtinguts, també es poden fer aquesta mena de càlculs, taula n° 10, en aquest cas els identifiquem només pel tipus de gel i la data de síntesi. El promig de les reduccions de volum que han experimentat aquest xerogels al assecar-se dona un valor de 90,24 %.

Nom	Densitat (g/cm³)	Error +/-	% Silice	% Aire	Volum inicial (ml)	Volum final (cm³)	% Reducció Volum
Sílice amorfa	2,19		100,00%	0%			
M (29-10-08)	1,03	-0,082	47,04%	52,96%	6	0,53	91,23%
M (18-2-09)	1,10	-0,087	50,12%	49,88%	6	0,54	91,06%
A2 (12-11-08)	1,72	-0,139	78,45%	21,55%	7,5	0,48	93,58%
A3 (11-3-09)	1,65	-0,124	75,52%	24,48%	7	0,63	90,95%
A5 (25-2-09)	1,62	-0,113	73,97%	26,03%	6	0,79	86,84%
E6 (11-2-09)	1,18	-0,082	53,93%	46,07%	6,5	0,79	87,80%

Taula 10.- Taula de densitats i reducció de volum dels xerogels

En els resultats del BET hem pogut observar que el xerogel encara manté una àrea superficial important, de poc més de 500 m²/g, i que aquesta es deguda als microporus que han quedat, és a dir, en els xerogels desapareix la gran mesoporositat dels aerogels o liogels i solament s'observa microporositat. Degut a que el porosímetre de nitrogen no és l'equipament ideal per mesurar microporositat, potser que en el resultat hi hagi un error important, ja l'equip que no és tan fiable com quant tenim mesoporus.

A continuació compararem les dades obtingudes mesurant i pesant els liogels monolítics, les dels xerogels també monolítics, amb les d'aerogels provinents de treballs anteriors. En la mateixa taula també comparem els resultats de densitat i porositat obtingudes segons les mesures de pes i dimensions amb les obtingudes de les mesures fetes amb el porosímetre (BET).

Podem observar en la taula n° 11, que el volum específic de la porositat mesurat en cm³/g, no coincideix entre les mesures manuals (de pes i peu de rei) i les de BET, però si manté una tendència. En general en el BET obtenim una porositat més baixa que la total mesurada segons les densitats dels productes i la de la sílice amorfa. Això podria ser degut a que el porosímetre no mesura correctament els microporus i macroporus de les mostres, en canvi, on no tenim macroporus com es el cas dels xerogels les mesures coincideixen més.

Comparativa de porositats

	Per mesures de pes i dimensions			Per mesures BET		
	<u>Densitat</u> (g/cm ³)	<u>Porositat</u> (fracció)	<u>Porositat</u> (volum) (cm ³ /g)	<u>Area BET</u> (m ² /g)	<u>Volum de porus</u> (cm ³ /g)	<u>Diàmetre de porus</u> (Å)
LIOGELS						
IV-M-TertB	0,13 (1)	0,94 (1)	7,0 (6)	511 (51)	1,91	150 (15)
IV-E6-TertB	0,20 (1)	0,91 (1)	4,5 (3)	245 (25)	0,56	91 (9)
IV-Tm3	No s'ha pogut mesurar, està a trossos			576 (58)	2,28	158 (16)
V-Tm3	0,12 (1)	0,95 (1)	8,1 (7)	No s'ha pogut analitzar (avaria BET)		
AEROGELS						
A2	0,14 (1)	0,94 (1)	6,7 (6)	538 (54)	4,2	310 (30)
A3	0,22 (2)	0,90 (1)	4,1 (4)	419 (42)	2	200 (20)
A5	0,45 (5)	0,80 (2)	1,8 (2)	446 (45)	1,6	150 (20)
M	0,048 (5)	0,978 (5)	20,4 (1,4)	535 (54)	4,98	372 (37)
XEROGELS						
M (18-2-09)	1,10 (9)	0,50 (4)	0,46 (7)	544 (54)	0,49	36 (4)
A2 (12-11-08)	1,72 (14)	0,22 (6)	0,13 (5)	527 (53)	0,26	20 (2)

Taula 11.- Taula comparativa de porositats.

També observem a la taula 11 que el diàmetre de porus varia considerablement entre els liogels, els aerogels i els xerogels. A l'annex 1, on mostrem tots el resultats de porosimetria, podem comparar i veure com els liogels que ens han quedat més monolítics, són els que tenen de diàmetre de porus més gran. Els aerogels tenen el diàmetre de porus bastant més gran. La mida de porus i la porositat del xerogel són les més petites.

Les formules emprades en la taula 11 són:

A la tercera columna tenim que:

$$\text{Fracció de porositat} = 1 - \frac{\rho \text{ liogel}}{\rho \text{ SiO}_2}$$

A la quarta:

$$\text{Volum de la porositat} = \frac{1}{\rho \text{ liogel}} - \frac{1}{\rho \text{ SiO}_2}$$

A la setena columna la fórmula emprada pel mètode BET és:

$$\text{Diàmetre de porus} = \frac{4 \cdot \text{Porositat BET}}{\text{Area BET}}$$

La densitat de l'òxid de silici es pren: $\rho \text{ SiO}_2 = 2,19 \text{ g / cm}^3$

4.4.- Microscòpia electrònica de rastreig - SEM.

Les sessions de microscòpia electrònica de rastreig amb el SEM de l'ICMAB (CSIC), ens van permetre d'accedir a la microestructura del liogels, i comparar-los amb les d'un aerogel i un xerogel.

El microscopi SEM utilitzat és de la marca: FEI, model: QUANTA 200 ESEM FEG. Totes les imatges que es mostren han estat adquirides amb el detector d'electrons secundaris.

Com que els materials estudiats són molt aïllants, en les sessions de microscòpia electrònica amb SEM, hem observat moltes dificultats per visualitzar i estabilitzar les imatges. Aquest motiu en va fer considerar la necessitat de procedir a un recobriment d'or a les mostres de aerogels, liogels o xerogels analitzades. Les mostres amb el recobriment d'or també presentaven imatges diferents depenent del temps de deposició. Mostrem en les figures 18 (a, b, c) tres imatges del mateix material, amb la mateixa magnificació de 120.000 augments, un aerogel del tipus A5, a la figura 18a sense recobriment, a la figura 18b amb el recobriment mitjà de 4 min fet a l'ICMAB, i a la figura 18c amb un doble recobriment de més de 10 min realitzat als serveis de microscòpia de la UAB.

Amb aquestes tres microfotografies queda palès que allò que veiem està molt influenciat pel tipus de recobriment escollit. Atès que per visualitzar les mostres al SEM necessitem que siguin conductores i l'aerogel és un material molt aïllant, deduïm que a la figura 18a (sense recobriment) potser no s'aprecia amb claredat la microestructura. De forma similar però a l'altra extrem, podem dir de la microfotografia de la figura 18c que potser presenta un excés de recobriment d'or de manera que no ens mostren la microestructura real, és per això que després de diverses proves varem considerar que un recobriment mitjà de 4 minuts amb l'equip de l'ICMAB, era el millor per analitzar aquests tipus de materials (o en tot, a l'hora d'extreure conclusions comparariem sempre imatges de mostres amb el mateix tipus de recobriment).

Aerogel A5

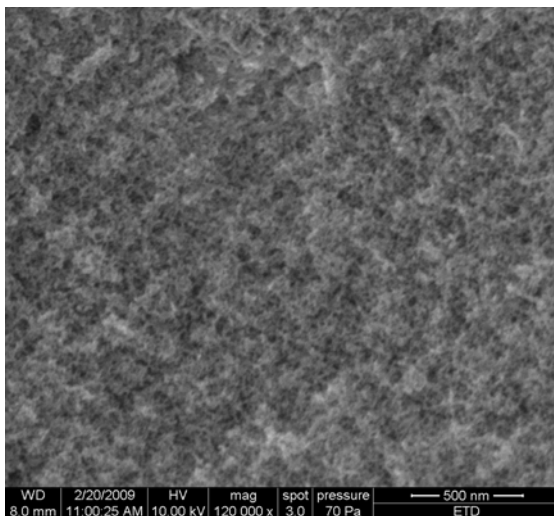


Fig. 18a- Microfotografia d'un aerogel A5 sense recobriment.

Aerogel A5

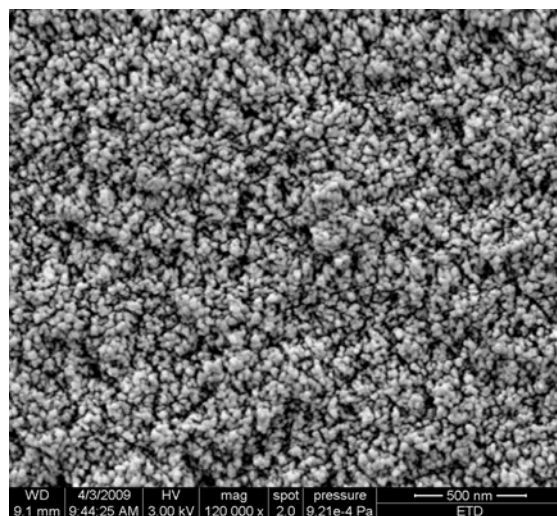


Fig. 18b- Microfotografia d'un aerogel A5 amb recobriment de 4 min a l'Icmab.

Tot seguit compararem la microestructura d'un aerogel i un liogel, ambdós del tipus A5 (Fig. 18c i 19). Les mostrem amb igualtat d'augments (120.000) i mateix tipus de recobriments d'or, el de 10 min de la UAB.

Aerogel A5

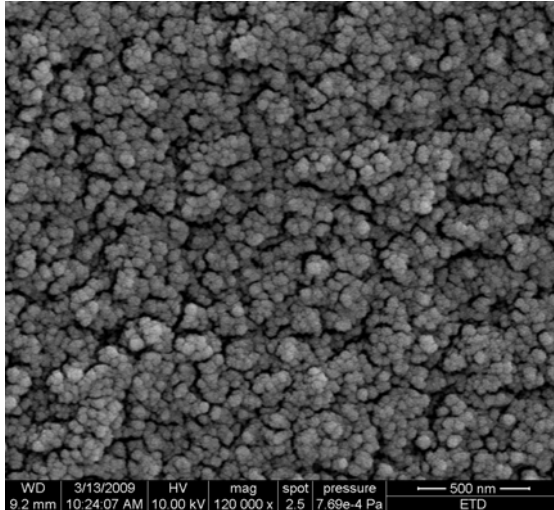


Fig. 18c- Microfotografia d'un aerogel A5 amb recobriments de 10 min a la UAB.

Liogel: IV-A5 TertB

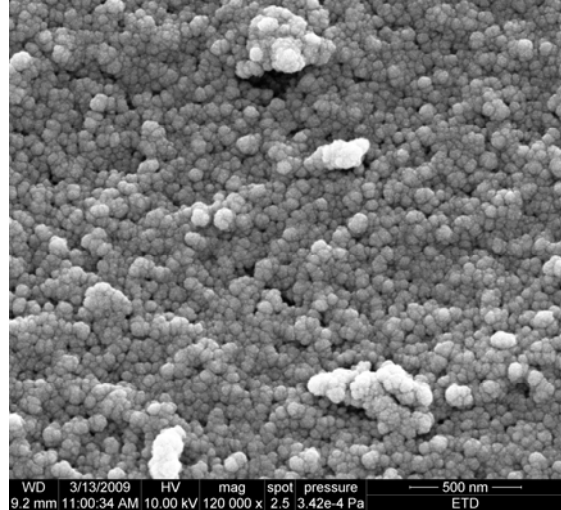


Fig. 19- Microfotografia d'un liogel A5, a 120.000 augments i amb recobriments de 10 min a la UAB

Comparant la microfotografia de la figura 18c (aerogel A5), amb la del liogel IV-A5-TertB de la figura 19, podem veure certes similituds estructurals en els dos materials. En la de l'aerogel es pot observar més porositat, més zones negres entre els grans de microestructura, però la mida de les esferes de la xarxa de sílice, és molt similar, lleugerament més gran en el liogel.

A la microfotografia de la figura 20 podem observar un detall de la superfície del liogel IV-E6-TertB. Al gel liofilitzat s'ha format una espècie de crosta de uns 13 nm de gruix que envolta tota la peça del liogel. És a través d'aquesta superfície que s'ha sublimat el dissolvent amb el qual s'havia rentat el gel.

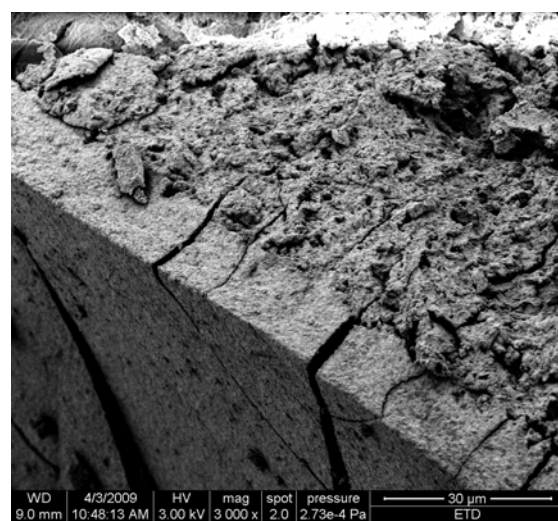
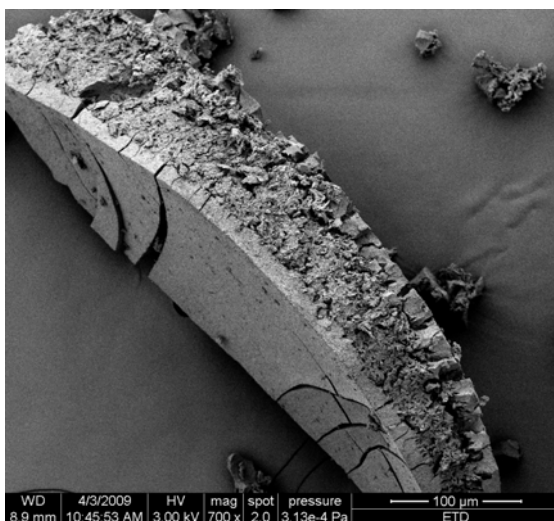


Fig. 20.- Detalls de la superfície del Liogel IV-E6-TertB

Mostrem tot seguit (Fig.21 a, b, c) les fotografies fetes amb diferents augments del liogel IV-M-TertB, amb un recobriment de 8 min. (fet a l'ICMAB). Com que varem fer

diferents mostres variant els temps de recobriment d'or, això ens va permetre obtenir més imatges.

Destaquem aquestes fotografies per la seva qualitat.

Hem de fer constar que aquest recobriment és força inferior al de 10 min. de la UAB. A part del temps de recobriment cal tenir present que els equips per a recobrir són força diferents.

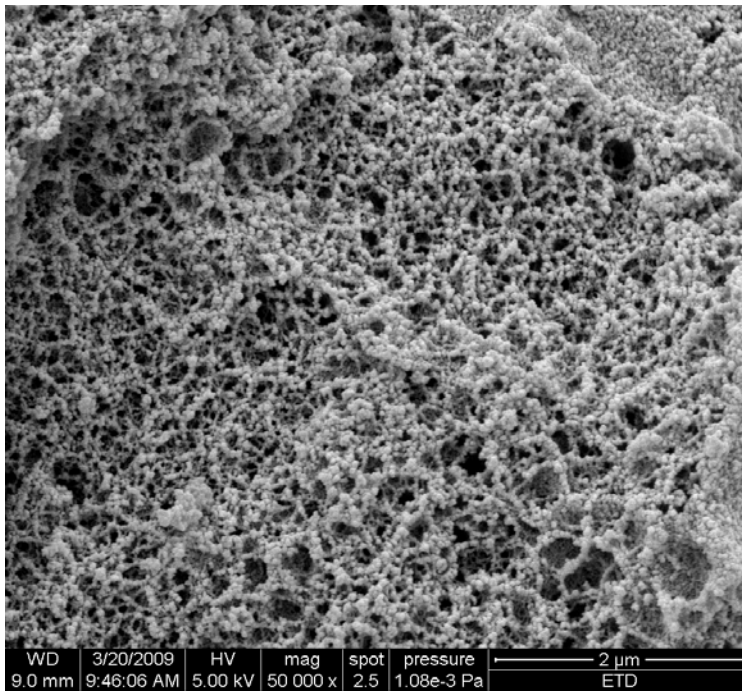


Fig.21a.- Microfotografia del liogel IV-M-TertB a 50.000 augments.

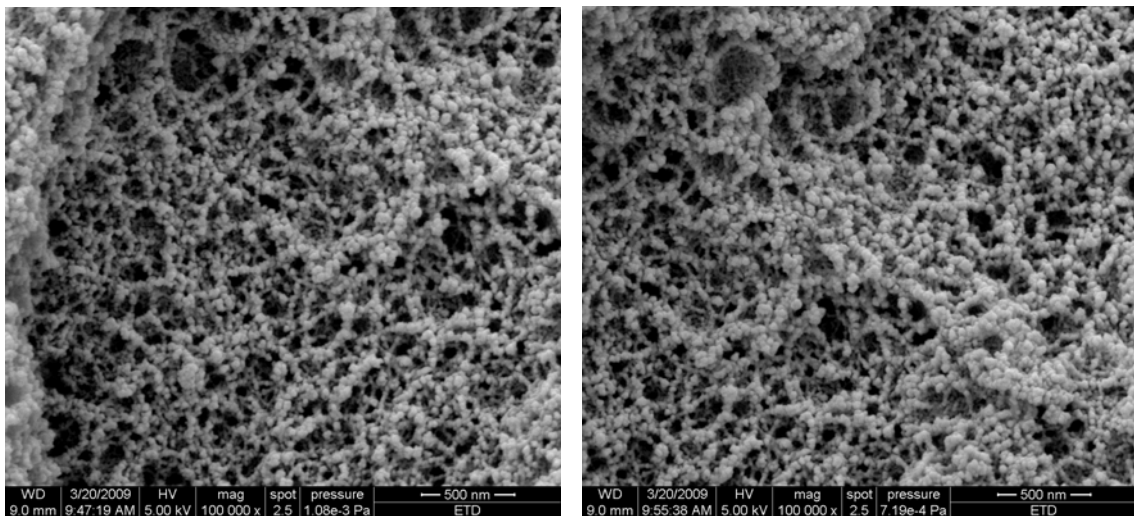


Fig.21b.- Microfotografies del liogel IV-M-TertB a 100.000 augments.

A les microfotografies nº 21 (a, b, c), podem visualitzar la superfície molt porosa del liogel, amb un aspecte esponjós. Es poden observar perfectament els porus i la xarxa d'òxid de silici que forma l'estructura en forma de rosaris de partícules esfèriques.

En la figura 21c mostrem un detall ampliat de la microfotografia a 200 augments

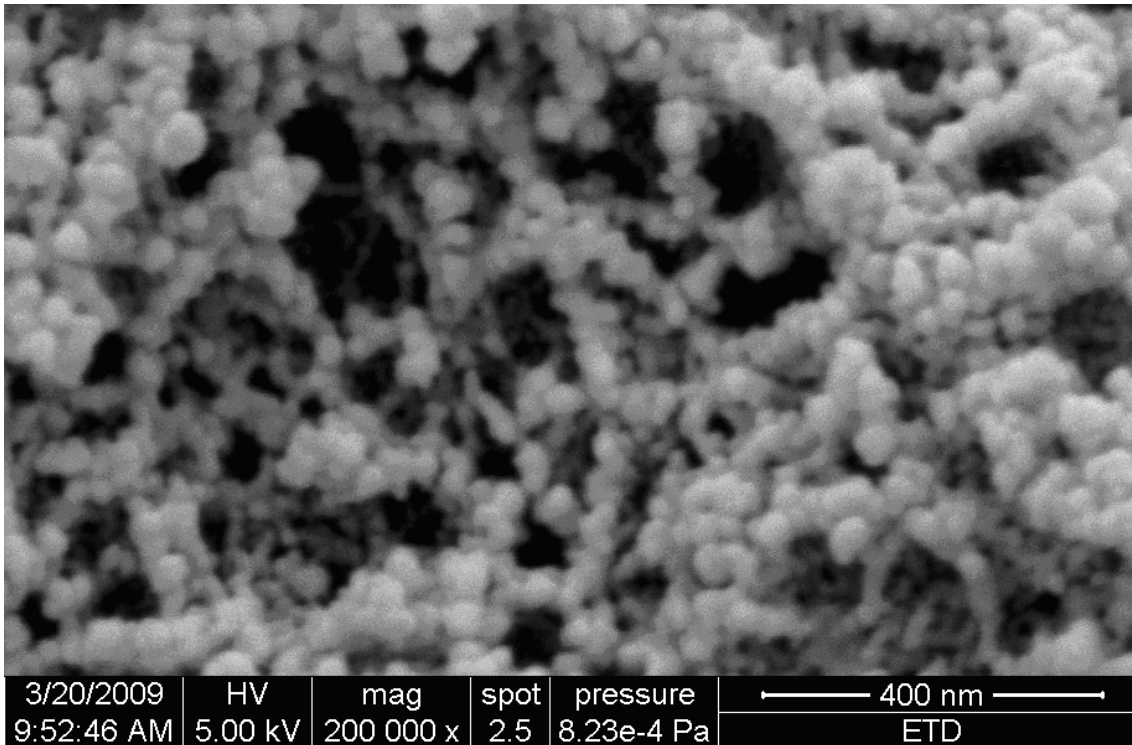


Fig.21c.- Microfotografia del liogel IV-M-TertB a 200.000 augments.

A la figura 22 a i b, comparem les microestructures del xerogel M amb la de l'aerogel M. L'aerogel tipus M ja s'havia obtingut anteriorment a la planta de fluids supercrítics de Matgas a partir de gels sintetitzats pels directors d'aquest projecte (Dr. Lluís Casas i Dra Eugènia Estop), a l'igual que l'aerogel A5 mostrat en fotos anteriors. En aquest treball hem preparat i recobert els aerogels per abordar-ne la microscòpia electrònica i ens han servit per poder comparar les estructures amb els nostres liogels i xerogels. Els recobriments d'or han estat de 4 minuts i s'han fet a l'ICMAB.

Xerogel M

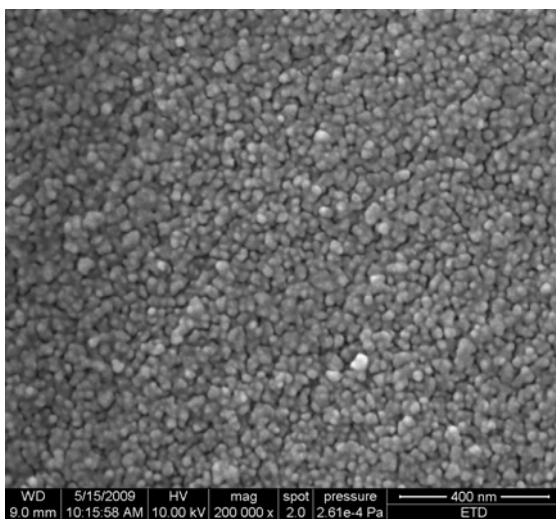


Fig.22a.- Microfotografies del Xerogel M a 200.000 augments.

Aerogel M

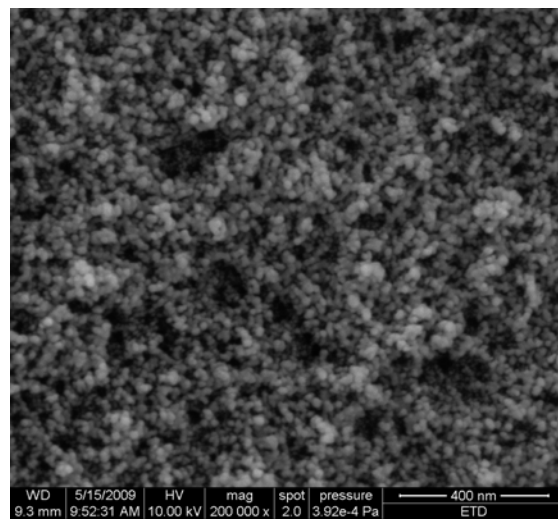


Fig.22b.-Microfotografia i del Aerogel M a 200.000 augments.

Es pot observar (fig.22 i 23) que el xerogel presenta una estructura compacta, després d'haver experimentat una reducció de volum del 90 %, sols ens queden microporus entre les esferes de l'estructura de sílice, en canvi l'aerogel presenta una estructura molt porosa, i les esferes estan unides entre si de una forma esponjosa.

Xerogel M

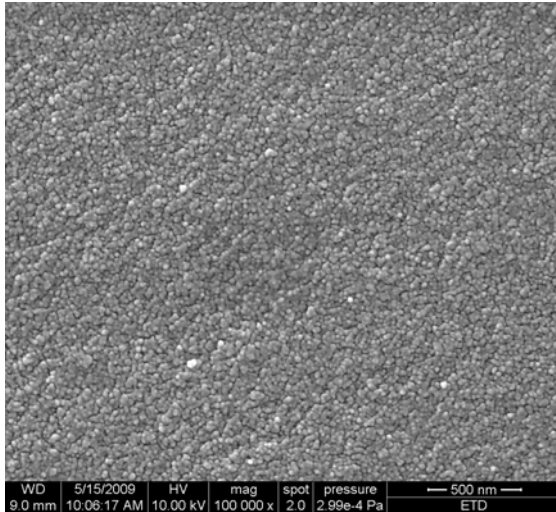


Fig.23a.- Microfotografies del Xerogel M a 100.000 augments.

Aerogel M

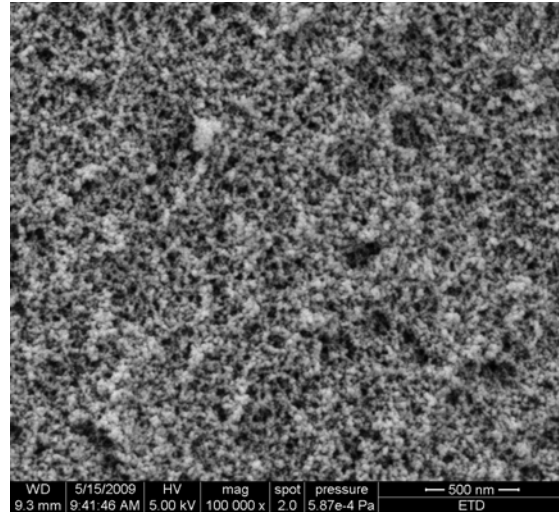
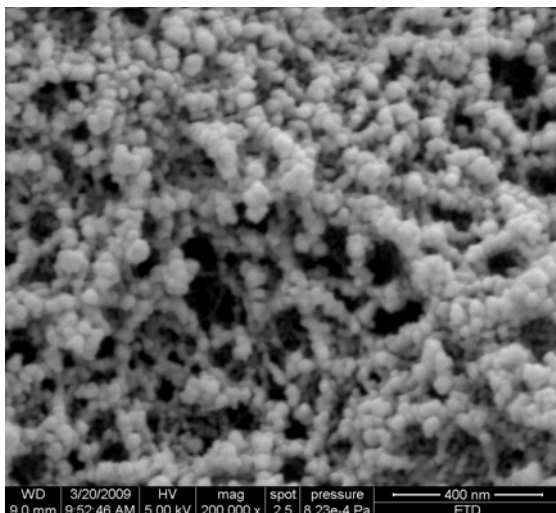


Fig.23b.-Microfotografia i del Aerogel M a 100.000 augments.

Comparant totes les imatges anteriors podem veure forces similituds estructurals entre l'aerogel M (Fig.23) i el liogel IV-M-TertB (Fig.21b) a 100.000 augments. Per poder fer la mateixa comparació a 200.000 augments, mostrem en la figura 24, la microfotografia del liogel IV-M-TertB, que podem comparar amb la de l'aerogel M de la figura 22b de la pàgina anterior. És poden veure similituds, sobre tot a nivell de porositat, però la mida de les esferes de la xarxa és clarament més gran en el liogel. Cal fer constar que el recobriment d'or del liogel IV-M-TertB va ser de 8 minuts en front del de 4 minuts de l'aerogel M.

Liogel IV-M-TertB



També notem força diferencia entre la microestructura dels liogels i la dels xerogels.

Fig.24.- Microfotografia del liogel IV-M_TertB a 200.000 augments.

Per finalitzar, mostrem dues microfotografies a la figura 25 el liogel IV-Tm3 produït a partir del nou gel Tm3 amb tertbutanol en lloc de metanol. El temps de recobriment ha estat de 4 minuts (a l'ICMAB). Comparant la Fig.25 dreta (liogel IV-Tm3) amb la Fig.24 esquerra amb el mateix recobriment, podem veure més semblances en la mida de les esferes, tot i que la porositat es veu més elevada en l'aerogel.

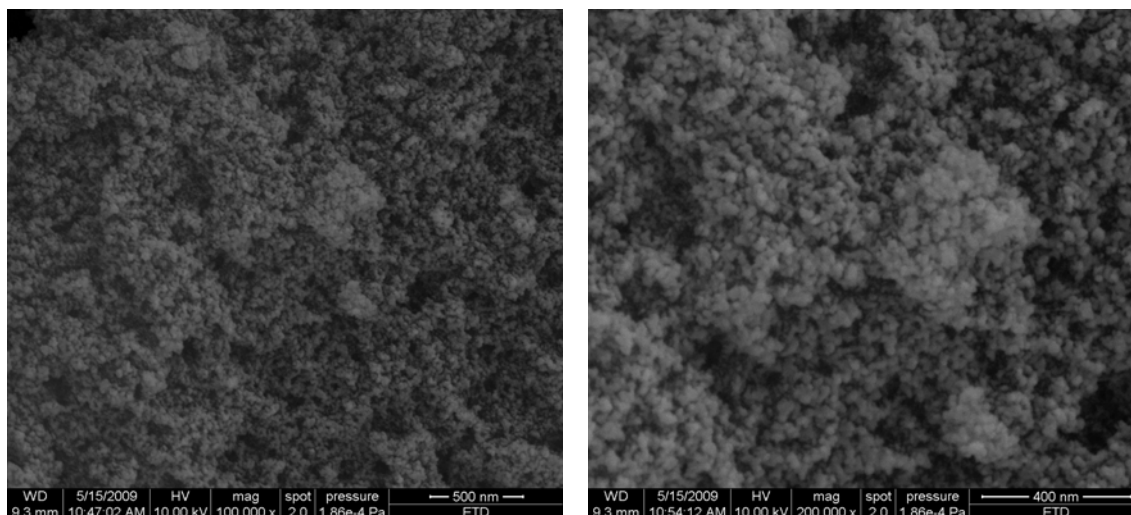


Fig.25.- Microfotografies del liogel IV-Tm3, a la mateixa zona, a 100.000 i a 200.000 augments.

4.5.- Microscòpia electrònica de transmissió - TEM

El microscopi TEM utilitzat és de la marca: JEOL, model: JEM 1210 de 120 kV. Tal com hem comentat anteriorment en la microscòpia TEM cal dispersar les mostres i dipositar-les sobre una pel·lícula de col·lodió summament prima.

Els nostres liogels, de la mateixa manera que passaria amb els aerogels, no es poden mullar amb cap tipus de líquid ja que la formació de meniscos provocaria la destrucció de l'estructura. Dit això podríem preveure que no és possible visualitzar aquests tipus de mostres amb un TEM, però amb l'ajuda de la Dra. Judith Oró, responsable del TEM de l'ICMAB, varem provar de posar una mica de mostra del liogel IV-A5-Tert-B, i del IV-A5-Aigua al portamostres sense mullar-lo en absolut.

Per procedir varem triturar la mostra en un petit morter, per aconseguir que la pols fos ben fina, i a continuació, la varem deixar caure sobre una reixeta de coure recoberta per una pel·lícula de carbó, amb l'esperança que part de la mostra quedés retinguda entre les esclertes.

Tot i que a la vista pràcticament no es veia, sí que varem poder obtenir fotografies de la mostra on s'hi veuen les seves petites esferes de sílice amorfa que formen la seva microestructura.

Mostrem a les microfotografies de les figures 26 i 27 dues imatges d'aquesta estructura en forma d'agrupament d'esferes microscòpiques. Les fotografies ens podien donar una idea del diàmetre de les esferes que varem estimar en un valor mig aproximat d'uns 35 nm. Aquesta dada addicional és comparable amb les microfotografies SEM i té l'avantatge d'esquivar el problema de la transformació de les imatges a causa del recobriment amb or.

Microfotografies obtingudes amb el microscopi TEM de l'ICMAB.

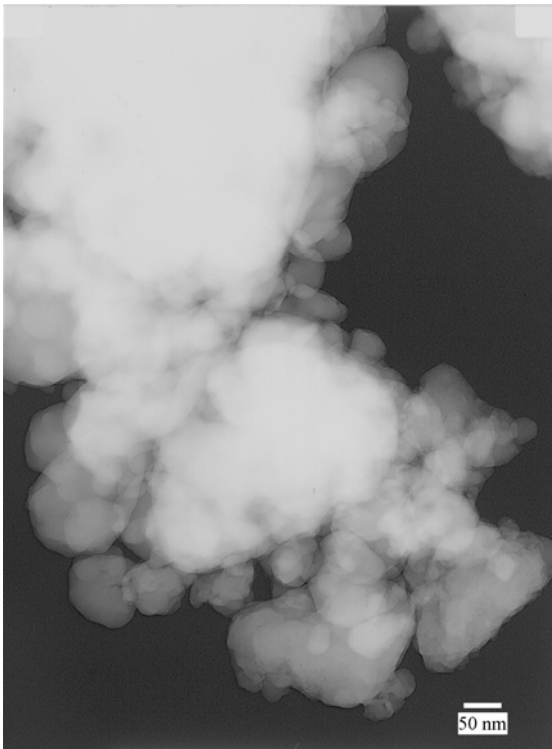


Fig.26.- Microfotografia del liogel III-A5-Tert-B

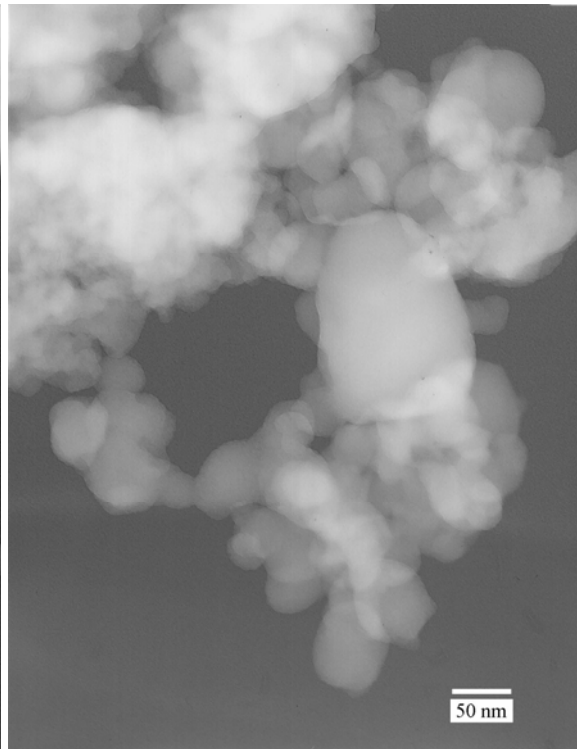


Fig.27.- Microfotografia del liogel IV-A5-Aigua

4.6.- Discussió de resultats

Tot i les diferències observades entre els liogels i els aerogels, els resultats obtinguts fan preveure la possible utilització dels liogels en aplicacions similars a les dels aerogels.

A diferència del aerogels, que acostumen a ser transparents o translúcids, tots el liogels (obtinguts a partir dels mateixos gels que, per assecat supercrític, són aerogels), són de color blanc. El motiu l'intentem esbrinar i probablement està relacionat amb la mida de porus i la interferència entre la llum i l'estructura de la sílice, tot i que a les fotografies de microscòpia electrònica hem pogut observar certa similitud microestructural entre el liogel i l'aerogel.



Fig. 27.- Liogels, a partir de gels rentats amb tert-butanol, al davant, i amb aigua al darrera

Els liogels que han quedat més monolítics han estat els rentats amb tert-butanol. Mostrem a la fig.27 una fotografia on podem veure els mateixos liogels procedents de gels amb diferent rentat, uns amb aigua i altres amb tert-butanol. Es pot observar que els de la fila del davant (rentats amb tert-butanol) han quedat més monolítics que els de la fila del darrera (rentats amb aigua).

També s'ha comprovat la necessitat d'un temps mínim d'envelliment abans de procedir a la liofilització del gel, mostres que varem liofilitzar als pocs dies de gelificar, no varen quedar tant monolítiques com les que es van fer amb més d'una setmana envelliment.

Paradoxalment, en un altre experiment per avaluar l'efecte de l'envelliment, varem liofilitzar a la vegada tres gels Tm3 amb tres, quatre i cinc setmanes des de la gelificació, i no varem observar cap diferència, van quedar tots semi-monolítics però amb moltes esquerdes i molt fràgils, i tots tres presentaven la mateixa aparença.

També ens va interessar mesurar el temps que tarda en gelificar el gel Tm3, i varem poder comprovar que depenia de la quantitat de sol i de l'envàs on gelificava, si és de plàstic (polipropilè) ho feia al cap de tres dies, en canvi si l'envàs és de vidre ho feia als dos dies o menys. Probablement la major afinitat química entre la sílice del gel i el vidre afavoreix el procés de gelificació.

Les elevades àrees superficials fan preveure interessants aplicacions als liogels, en general les seves àrees superficials són fins i tot més elevades que les dels seus equivalents aerogels. Per obtenir liogels monolítics cal seguir investigant de cara a obtenir estructures més sòlides.

A les microfotografies de la figura 20, en què veiem amb detall la "crosta" del liogel, es pot observar que aquesta és més densa i compacta que no pas l'interior, el perquè d'aquesta crosta és difícil d'explicar, semblaria com si el pas del gas sublimat cap a l'exterior del gel en produís l'esfondrament només a la superfície del gel (potser es produeix condensació per sobresaturació localitzada a la superfície, relacionada amb la dificultat d'evacuar el gas sublimat a través de la complexa xarxa de porus).

El nou gel Tm3 sintetitzat amb tert-butanol en comptes de metanol, funciona força bé, el gel és molt uniforme, i gelifica tot alhora, permet poder liofilitzar sense haver de fer diferents rentats al gel, i a més a més el liogel que se'n obté V-Tm3 ha presentat una monoliticitat que ens ha permès de mesurar-ne la porositat total.

A les fotografies de microscòpia electrònica ja varem valorar l'efecte del recobriment, tot i que varem optar pel de 4 minuts, les imatges del liogel IV-M-TertB de la figura 21 fetes amb una durada de recobriment d'or de 8 minuts, ens fan replantejar si aquest últim temps no hagués estat millor per obtenir imatges més nítides.

5.- Impactes econòmic i ambiental

Si per una mateixa aplicació, podem utilitzar un liogel en comptes de l'aerogel equivalent produït per extracció supercrítica, podem considerar un impacte econòmic important en el canvi de mètode de producció del material porós.

Per posar un exemple la planta de fluids supercrítics experimental que es va construir a l'ICMAB amb conveni amb l'empresa Carbueros Metálicos l'any 1995 va costar uns 100 milions de pessetes, el que ara serien uns 600 mil euros de fa 14 anys. El liofilitzador utilitzat en aquest treball ha costat uns 12.000 €, tot i que els reactors de la planta d'altres pressions són quelcom més grans, la diferència en preu de l'equipament és molt elevada.

Per altra banda també ho podem valorar en termes de consum energètic: la despesa d'electricitat realitzant l'extracció supercrítica, que inclou els consums de la bomba d'alta pressió, de les resistències escalfadores i de tot el sistema electrònic de control, és al voltant de 3 a 4 vegades superior al de la liofilització.

L'impacte ambiental produït en la fabricació de liogels per liofilització, es pot considerar mínim, pràcticament només el derivat del consum elèctric, molt inferior que el produït en l'extracció supercrítica, amb la qual a més acabem evacuant CO₂ a l'atmosfera cosa que en la liofilització no es produeix. Cal aclarir de totes maneres, que en la extracció supercrítica no es genera CO₂, sinó que utilitzem aquest gas envasat per aconseguir el fluid supercrític, però si que després del procés aquest gas normalment torna a l'atmosfera.

En quant a la generació de residus, en el liofilitzador sols caldria parlar de l'oli brut de la bomba de buit que cal canviar cada 300 hores de funcionament. Si el producte a liofilitzar està banyat amb aigua, a l'acabar el procés tindrem gel (aigua congelada) al condensador, que al descongelar-se serà aigua líquida. Si el producte a liofilitzar està banyat amb tert-butanol, llavors sí que haurem de recuperar aquest dissolvent un cop finalitzat el procés per al seu tractament. A escala industrial aquest dissolvent seria en bona part recuperable, i molt probablement es podria reciclar.

Tot allò que pugui representar una disminució en la despesa d'energia comporta una millora ambiental. Si a més a més els liogels es poguessin utilitzar substituint els aerogels en el nou catalitzador [ref.-8] inventat i patentat fa poc pel Dr. Jordi Llorca i el Prof. Elies Molins, seria un bon pas en l'abaratiment d'aquest catalitzador, amb les interessants perspectives econòmiques i ambientals de l'aplicació que ja s'han esmentat a l'apartat 1.3.

6.- Conclusions

Les principals conclusions que es deriven d'aquest treball són:

- a) Es poden obtenir liogels monolítics, és a dir, materials molt porosos amb unes certes analogies amb els aerogels són efectivament produïbles mitjançant liofilització.
- b) Els liogels no són transparents com ho són molts aerogels (supercrítics) i tots els gels produïts. Tots els liogels obtinguts a partir d'un gel transparent són de color blanc.
- c) Les àrees superficials són sorprenentment molt altes, en alguns casos més grans que les dels mateixos aerogels. Serveixi d'exemple que en l'última comparació de resultats de BET tenim que l'àrea d'un liogel V-M-TertB es de 921 m²/g i la de l'aerogel M és de 535 m²/g.

- d) La seva fragilitat és tant o més gran que la dels aerogels. S'hauria de continuar treballant per a millorar aquest aspecte dels liogels si es considera que és important per a les seves aplicacions.
- e) S'ha sintetitzat un nou gel, el Tm3, que no estava descrit i que no necessita rentats, es pot liofilitzar directament ja que la temperatura de fusió del tertbutanol és de 25,7 °C.
- f) Tot i que al llibre Sol-Gel Science [ref.-1] s'indica tal com hem vist a la introducció que no es poden produir aerogels monolítics per liofilització, en aquest treball hem pogut demostrar el contrari. Es poden produir liogels monolítics per liofilització d'un alcogel malgrat que efectivament la seva fragilitat és gran. Això no obstant hem encetat una línia de recerca que sembla indicar-nos que podrem trobar vies de preparació de liogels cada cop més similars als seus equivalents com a aerogels.
- g) El millor líquid per als rentats dels gels ha resultat ser el tert-butanol de cara a obtenir liofilitzacions més monolítiques. Va ser curiós observar que el tert-butanol al congelar-lo dilatava una mica, molt poc, aquesta propietat és probable que sigui un dels motius dels bons resultats, però segur que hi ha quelcom més, probablement lligat a l'estructura química del tert-butanol, ja que al provar altres barreges que no dilatessin els resultats obtinguts no han estat mai tan bons pel que fa a monoliticitat.

Malgrat que en el treball buscàvem la forma de produir liogels monolítics, no es descarta que els liogels en forma de pols puguin tenir altres aplicacions com per exemple en el camp dels additius per a recobriments aïllants o bé fins i tot inclús en els catalitzadors esmentats, de manera que els processos en que s'han obtingut liogels en forma de pols podrien servir de base per al perfeccionament de futures síntesis de pols.

Cal seguir investigant, ja que és molt probable que es puguin aplicar altres tipus de gels, amb una preparació que permeti que puguin ser liofilitzats fàcilment i permetre la eliminació dels rentats, que és una simplificació molt important en el procés de fabricació del liogels. Cal perfeccionar tècniques per augmentar la duresa dels liogels i poder-ne comprovar les seves propietats mecàniques. Cal estudiar els liogels per avaluar-ne correctament les seves propietats i poder-les comparar amb les dels aerogels. En aquest treball crec que s'ha obert una petita porta que podria permetre abaratir el cost d'aquest materials similars als aerogels, fins ara considerats uns materials extremadament cars i difícils d'obtenir, però amb unes propietats extraordinàries.

Per últim, a nivell personal i com a futur Enginyer de Materials, aquest treball m'ha permès ampliar els coneixements, col·laborar en el desenvolupament de nous productes i utilitzar els coneixements adquirits en els estudis d'Enginyeria per entendre millor els resultats obtinguts. El fet de poder habitar-me a les tècniques de liofilització i d'anàlisi de porosimetria ha estat molt satisfactori i enriquidor.

Bellaterra a 11 de juny de 2009

Firmat: Antoni Pons Ràfols

Glossari

Adsorció:

Procés d'equilibri consistent en l'adhesió dels àtoms o molècules d'un material (adsorbat) damunt de la superfície d'un altre (adsorbent)", ben diferent del mot "absorció" que té múltiples significats.

Aerogel:

És allò que queda d'un alcogel quan se l'hi extreu la part líquida sense danyar la part sòlida (això s'aconsegueix normalment mitjançant l'extracció supercrítica). Si es fa correctament, l'aerogel conserva la forma original de l'alcogel i com a mínim un 50% (normalment >85%) del volum de l'alcogel.

Alcogel (gel humit):

Quan s'aconsegueix el punt de gel o gelificació, la mescla forma una substància rígida anomenada alcogel. L'alcogel es pot extreure del contenidor original on es troba, i mantenir-se fora d'aquest. Un alcogel consta de dues parts, una sòlida i una altra líquida. La part sòlida és la xarxa tridimensional de partícules d'òxid unides. La part líquida (el solvent original del sol) reomple l'espai lliure que queda al voltant de la part sòlida. Aparentment ambdues parts d'un alcogel ocupen el mateix volum.

Catalitzador:

És una substància que incrementa la velocitat d'una reacció química, però que no es consumeix en la reacció. A nivell energètic la funció del catalitzador és reduir l'energia de l'estat de transició i per tant l'energia d'activació de la reacció. Algunes gelificacions requereixen catalitzadors.

Condensació:

És la reacció que té lloc quan dos hidròxids metàl·lics ($M-OH + HO-M$) es combinen per a produir una espècie d'òxid metàl·lic ($M-O-M$) i una molècula d'aigua (H_2O). És un tipus de reacció que forma part del procés de gelificació d'una solució col·loïdal.

Fluid supercrític:

Substància que es troba per damunt de la seva pressió i temperatura crítiques. Un fluid supercrític té algunes propietats en comú amb els líquids (densitat i conductivitat tèrmica) i altres amb els gasos (abasta tot el volum del contenidor on es troba i no té tensió superficial). Utilitzar el CO_2 com a fluid supercrític és la manera habitual de produir els aerogels de sílice.

Gel:

A part de fer referència a l'estat sòlid de l'aigua, en aquest context un **gel** és un sistema que prové del creixement d'unitats col·loïdals en un dissolvent formant una fase continua sòlida i porosa que conté al seu interior una fase líquida, formada fonamentalment pel dissolvent on s'ha produït la gelificació, que ocupa la porositat.

Gelificació o punt de gel:

Moment en que la xarxa de col·loides d'òxid units abasta tot el volum del contenidor on es troba el sol. Quant s'aconsegueix el punt de gel, es produeix la gelificació i el sol s'ha convertit en alcogel.

Hidròlisi:

Reacció d'un alcoxil metàl·lic (M-OR) amb l'aigua, formant-se un hidròxid metàl·lic (M-OH) i un alcohol. És un tipus de reacció que forma part del procés de gelificació d'una solució col·loidal.

Liofilització:

La liofilització consisteix en fer desaparèixer l'aigua dels productes, que hauran d'estar en un recipient al buit. És una tècnica de preu accessible que s'utilitza en l'indústria d'alimentació i farmacèutica. S'aplica a productes d'alt valor afegit. L'avantatge respecte de la deshidratació tradicional és que la recuperació d'aigua és instantània. La liofilització es va desenvolupar, com a procés industrial, a mitjans del segle XX, però el seu origen ve de lluny.

Liogel:

Aquest és el nom que proposem per anomenar els alcogels liofilitzats, és a dir, el material que obtenim després del procés de congelar l'alcogel i sublimar-ne la fase congelada posteriorment.

Sol:

Solució de varis reactius que experimenten reaccions d'hidròlisis i de condensació. El pes molecular del tipus d'òxid que es produeix no deixa d'augmentar. A mesura que creixen, aquestes espècies van formant col·loides que acaben unint-se els uns amb els altres formant una xarxa tridimensional.

Sublimació:

La sublimació és un canvi d'estat consistent en el pas directe d'estat sòlid a gasós. S'anomena sublimació regressiva o deposició al pas directe d'estat gasós a sòlid.

Xerogel:

És allò que queda quan s'extreu la part líquida d'un alcogel mitjançant evaporació o per mètodes similars. Els xerogels poden conservar la seva forma original, encara que molt sovint s'esquerden. Normalment, en el cas dels xerogels, la reducció de grandària que es produeix durant l'assecat és extrema (~90%).

Agraïments, referències i annexos

Voldria en aquest apartat agrair les facilitats proporcionades per la direcció i la gerència de l'ICMAB en la realització d'aquest treball i en una perspectiva de més gran abast en la flexibilitat horària que m'han permès durant el desenvolupament dels meus estudis d'enginyeria.

També voldria agrair a tots els companys de l'ICMAB que han col·laborat en la realització d'aquest treball, en especial el tècnic de l'equip de porosimetria, en Julio Fraile, per tot el suport i ensenyaments aportats. Als tècnics que porten el servei de microscòpia electrònica: Anna Esther Carrillo i a la Dra. Judit Oró per la seva paciència i dedicació en les sessions de treball. A la Susana Garelik pels suggeriments en l'escriptura. Al personal tècnic de manteniment, per habilitar un espai de treball en un racó del laboratori, on abans sols hi havia una nevera, i a tots els companys del grup d'aerogels per tot el suport prestat.

El més gran agraïment als dos directors del treball i al tutor, per tota la seva ajuda en la realització d'aquest projecte, sense el seu ajut i suggeriments aquest treball no s'hagués pogut dur a terme.

Per finalitzar, també vull expressar l'agraïment a la meva família en especial a la meva muller per tota la càrrega que aquest treball i els meus estudis li han representat.

Referències

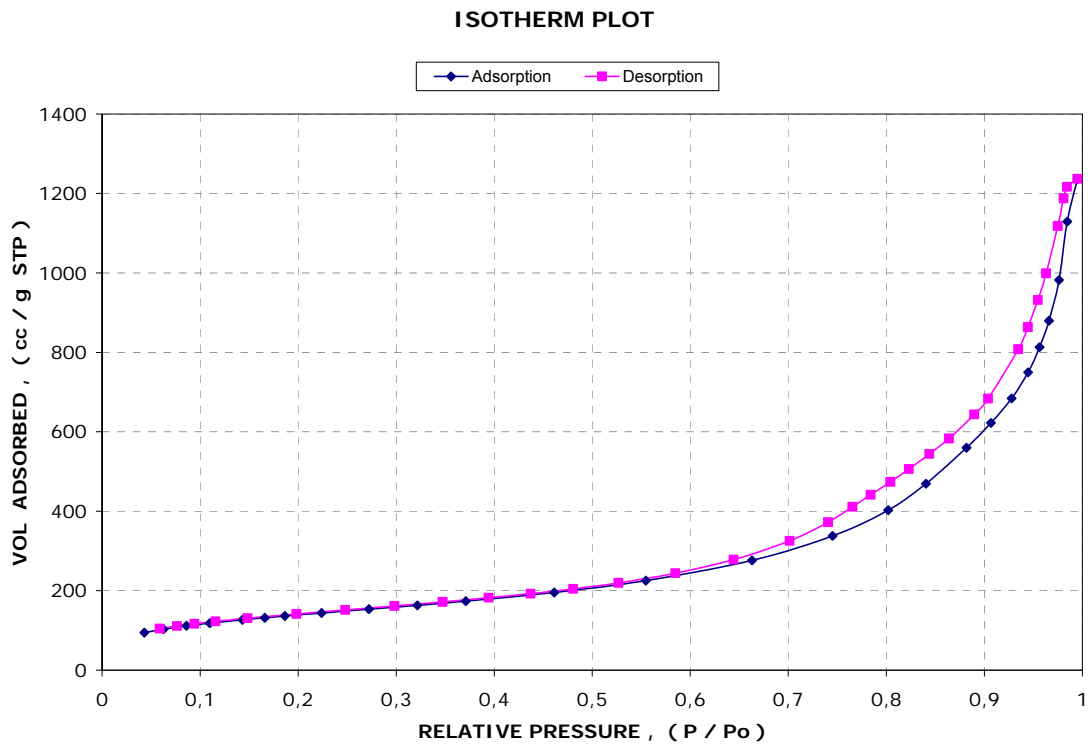
- 1.- SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.
Autors: C. Jeffrey Brinker i George W. Scherer. Editorial: Academic Press.
- 2.- Títol: Aerogel Supported Nanoparticles in Catalysis.
Autors: A.Vallribera, E. Molins. Llibre: "Nanoparticles and Catalysis" Chap 5, pp 161-194. Data: 2007. Editor: D.Astruc. Weinheim. Wiley-VCH.
- 3.- Títol: Effect of solvents and catalysts on monolithicity and physical properties of silica aerogels.
Autors: A. Venkateswara Rao, G. M. Pajonk, N. N. Parvathy.
Revista: J. Mat. Sci., **29**, 1807-1817 (1994).
- 4.-Títol: Silica aerogels elaborated by hypercritical acetone evacuation.
Autors: M. Pauthe, J. Phalippou.
Revista: Rev. Phys. Appl., **C4(4)**, 215-220 (1989).
- 5.- Títol: Influence of molar ratios of precursor, solvent and water on physical properties of citric acid catalyzed TEOS silica aerogels.
Autors: P.B.Wagh, A. Venkateswara Rao, D. Haranath.
Revista: Materials Chemistry and Physics 53 (1998) pag. 41-47
- 6.- Títol: Silica Aerogels by Supercritical Extraction.
Autors: A.Roig, I.Mata, E.Molins, C.Miravittles, J.Torras, J.Llibre.
Revista: J. Eur. Ceramic Soc. **18**, 1141-1143 (1998).

- 7.- Títol: Micromechanical Properties of Silica Aerogels.
 Autors: M.Moner, A.Roig, E.Molins, E.Martinez, J.Esteve.
 Revista: Applied Physics Letters, **75**, 653-655 (1999).
- 8.- Títol: Co-SiO₂ Aerogel-coated Catalytic Walls for the Generation of Hydrogen.
 Autors: M.Domínguez, E.Taboada, E.Molins, J.Llorca.
 Revista: Catalysis Today **138**, 193-197 (2008).
- 9.- Títol: Presentación de datos de fisisorción en sistemas de gas/sólido, Versión española por A. Ruiz Paniago, Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química Vol. **85**. Núm. 3. Septiembre-Diciembre 1989
- 10.- Títol: A DILATOMETRIC STUDY OF SOLID METHANOL-d.
 Autor: D. W. Davidson. Manuscript received June 5, 1956. Contribution from the Division of Applied Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada. Issued as N.R.C. No. 4037.
- 11.- Títol: Breve Historia de los Aerogels de Sílice, per Arlon Hunt y Michael Ayers del Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory
- 12.- Advances in Freeze-Drying Lyophilisation, recherches et applications nouvelles, diversos autors sota la direcció de Louis Rey
- 13.- Web del Institut de Ciència de Materials, departament de cristal·lografia.
- 14.- Web de Wikipedia.
- 15.- Web de Telstar.

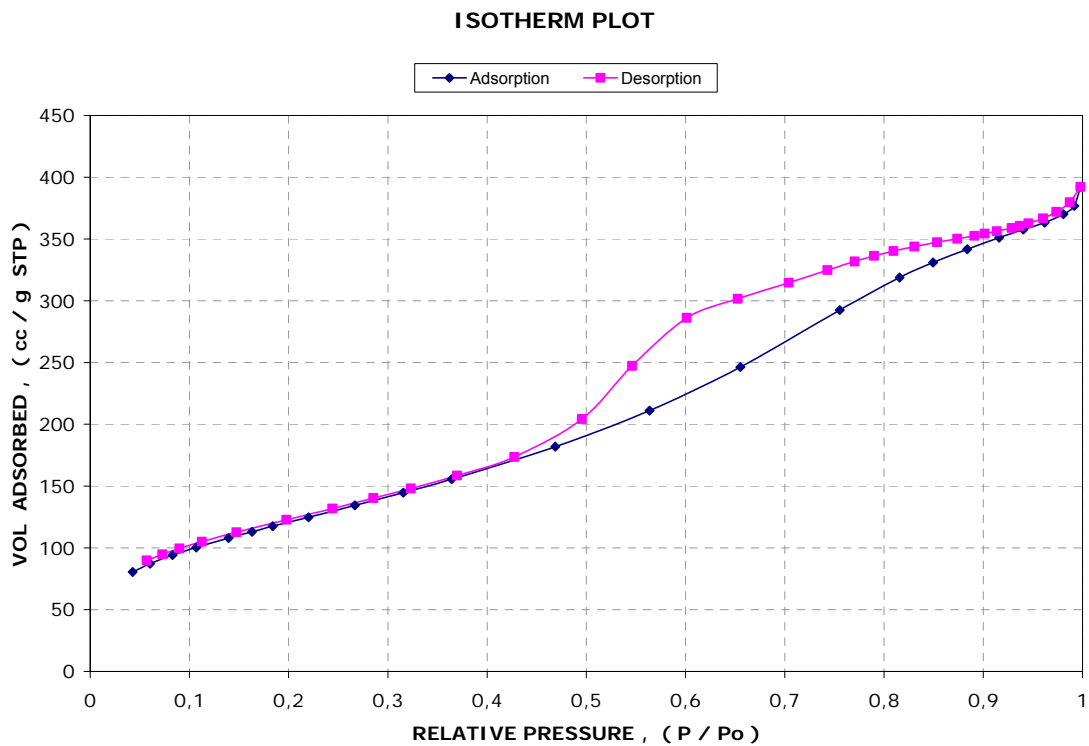
Annexos

- 1.- Taula de les dades de porosimetria (BET).
- 2.- Gràfiques de fisisorcio dels liogels.
- 3.- Taula dels càlculs de dilatacions.
- 4.- Fulls de característiques del Lyoquest -80.
- 5.- Fulls de seguretat de l'etanol, metanol, acetona i tertbutanol.

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

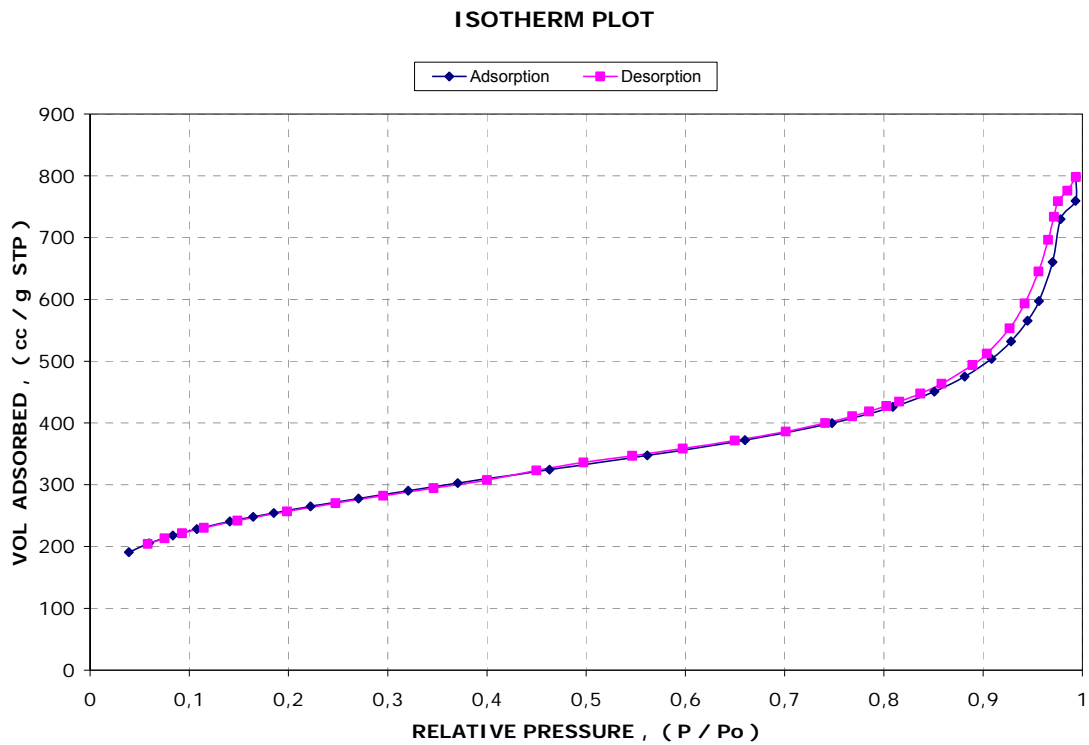


Isoterma tipus II del Liogel IV-M-TertB, cicle d'histeresis H-4, BET n° 34

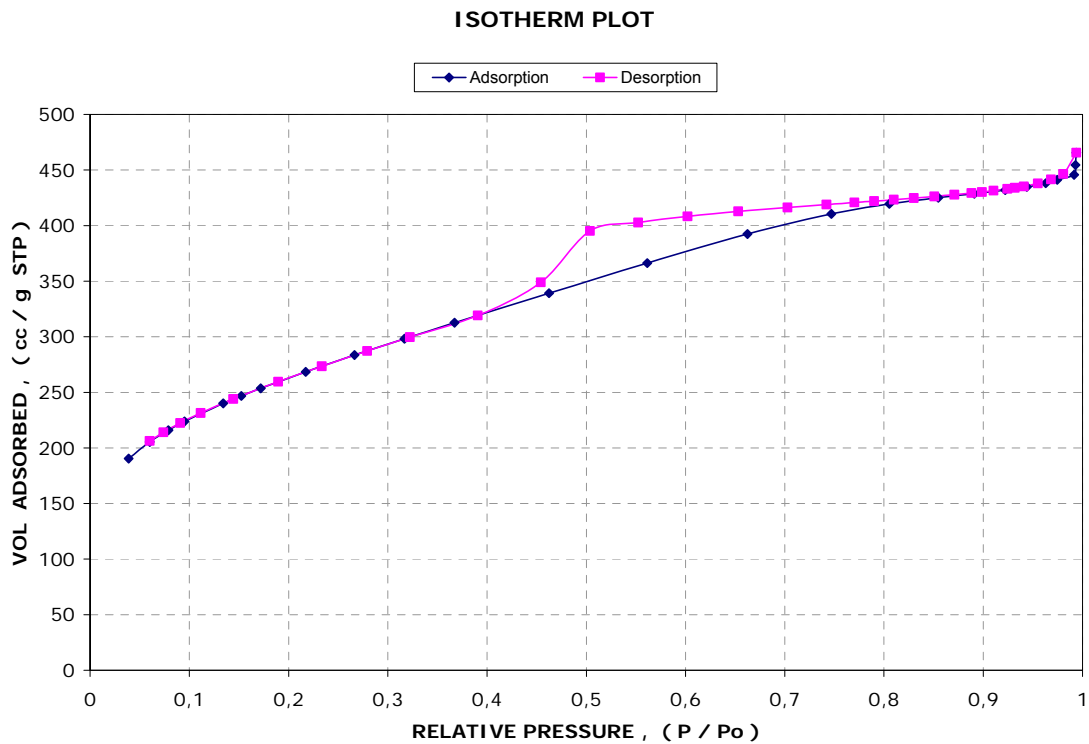


Isoterma tipus IV del Liogel IV-A2-TertB, cicle d'histeresis H-2, BET n° 38

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

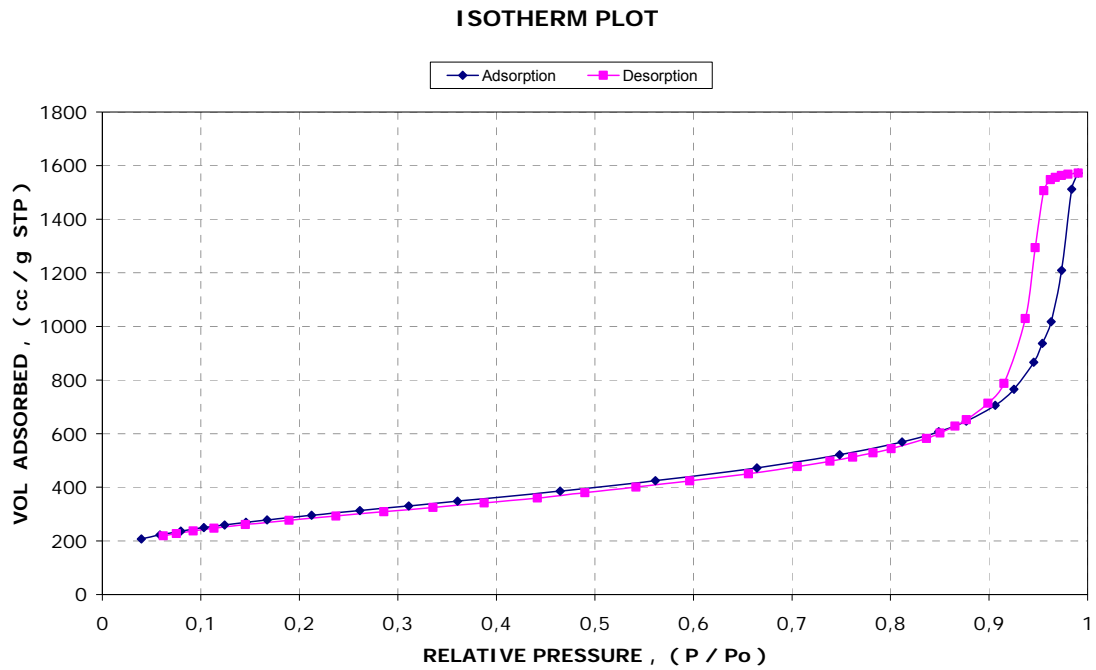


Isoterma tipus IV del Liogel IV-A2-Ter·Et, cicle d'histeresis H-1, BET n° 36

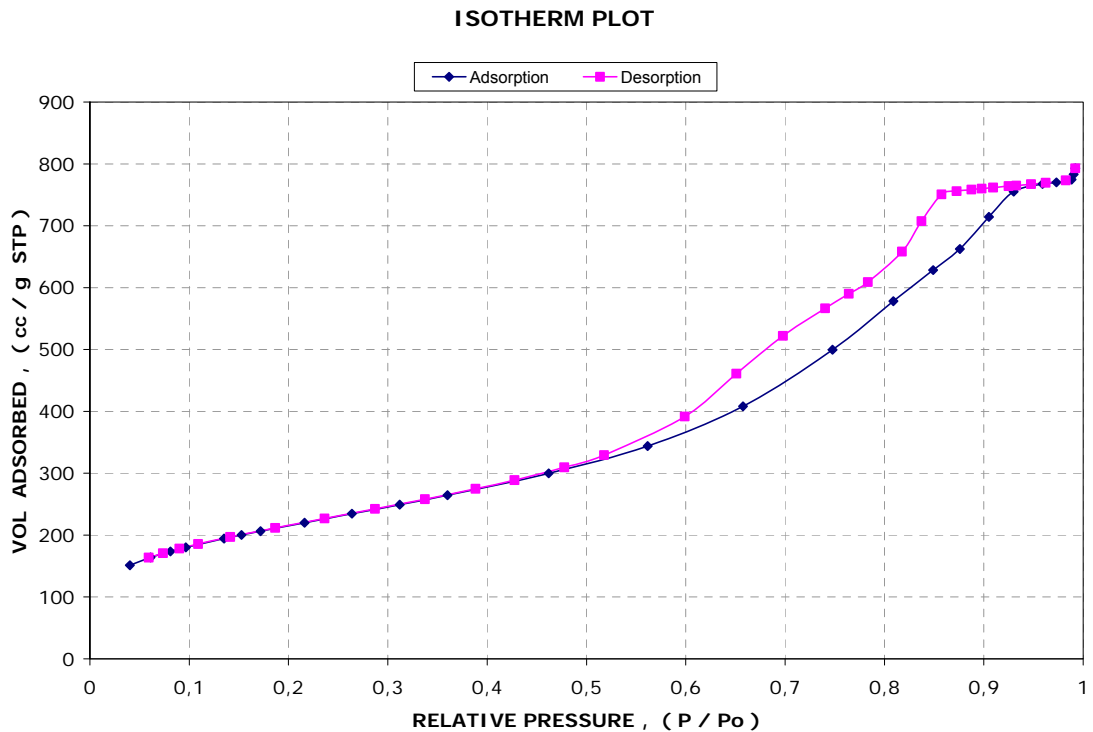


Isoterma tipus IV del Liogel IV-A2-Ai9·Et5, cicle d'histeresis H-2, BET n° 37

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

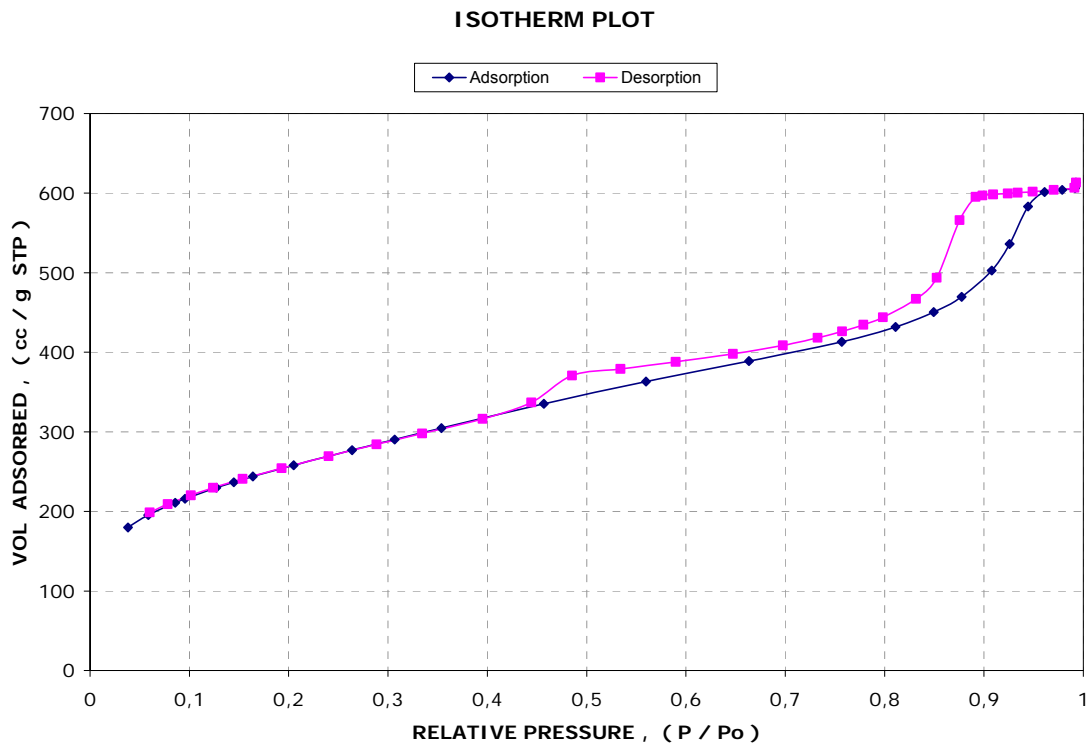


Isoterma tipus II del Liogel IV-A3-TertB, cicle d'histeresis H-1, BET n° 79

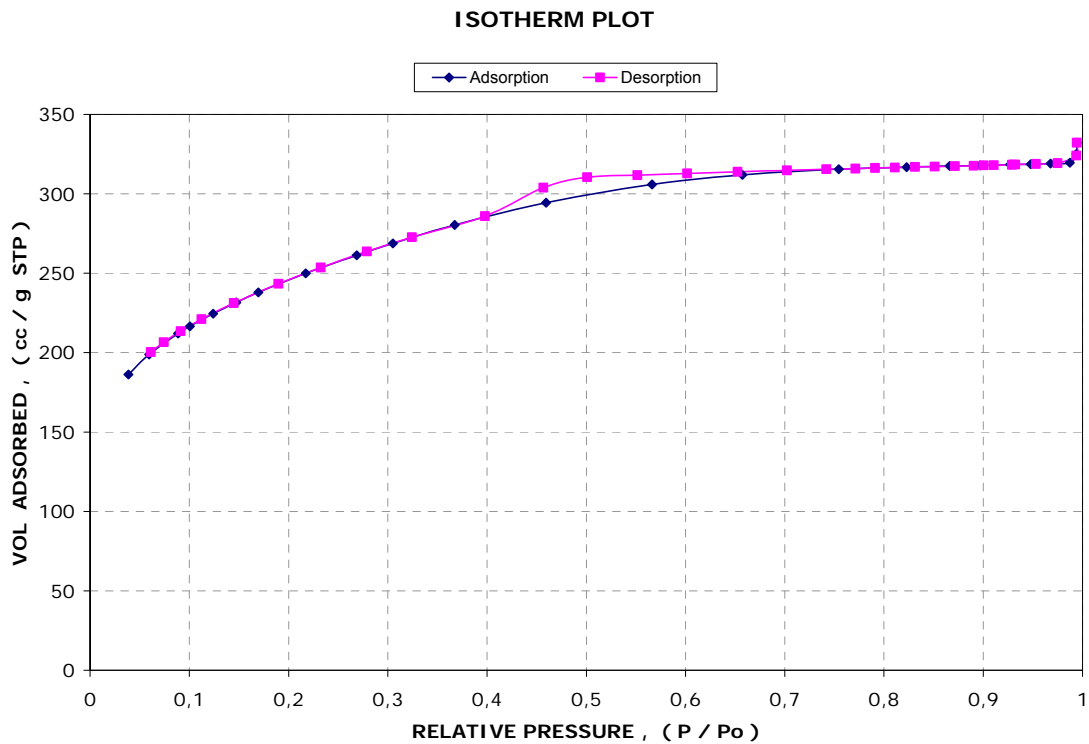


Isoterma tipus IV del Liogel IV-A5-Aigua, cicle d'histeresis H-2, BET n° 28

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

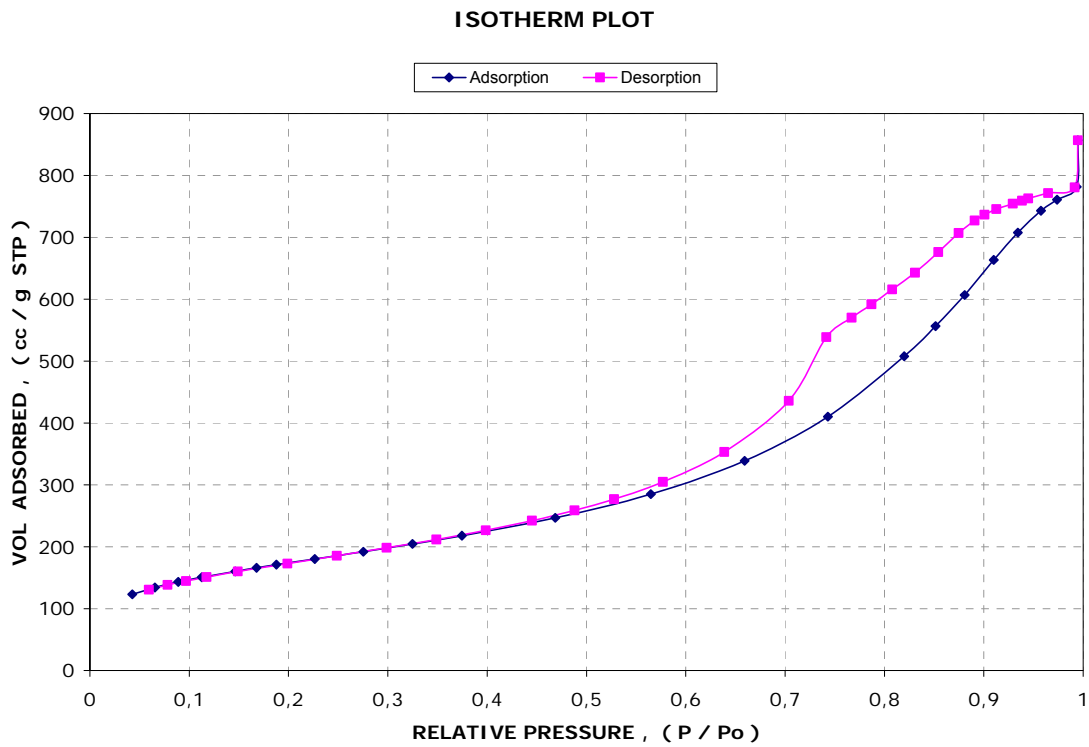


Isoterma tipus IV del Liogel IV-A5-TertB, cicle d'histeresis H-2, BET n° 27

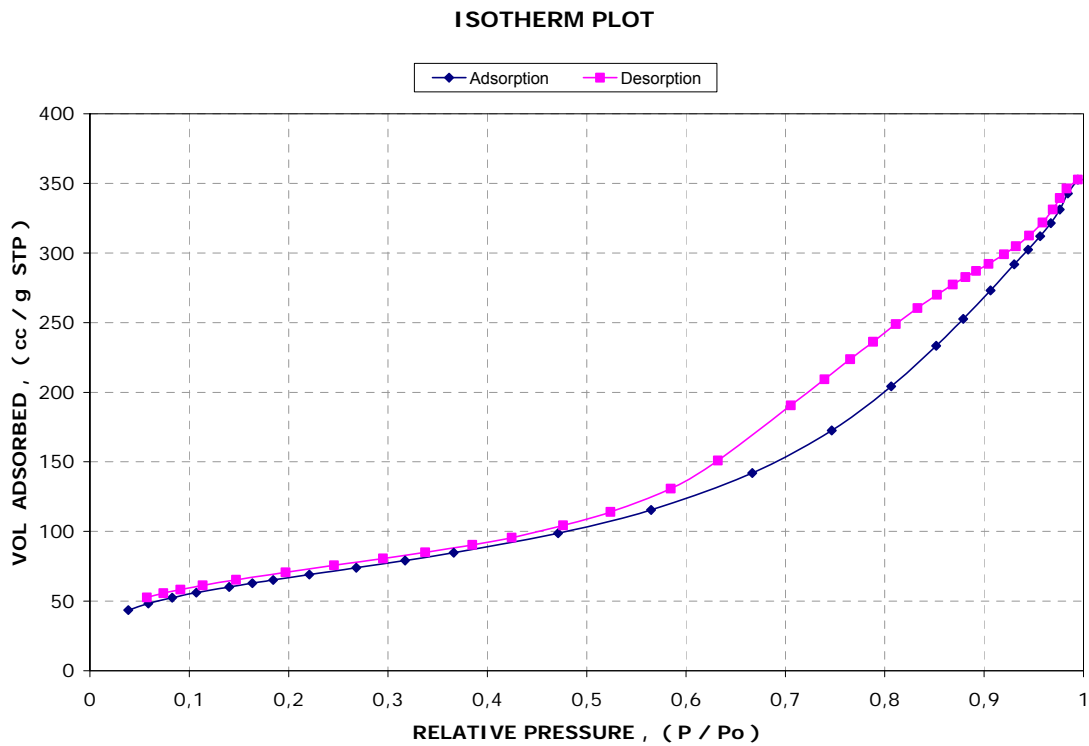


Isoterma tipus I del Liogel IV-A5-Ai-Ac, quasi sense histeresis, BET n° 35

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

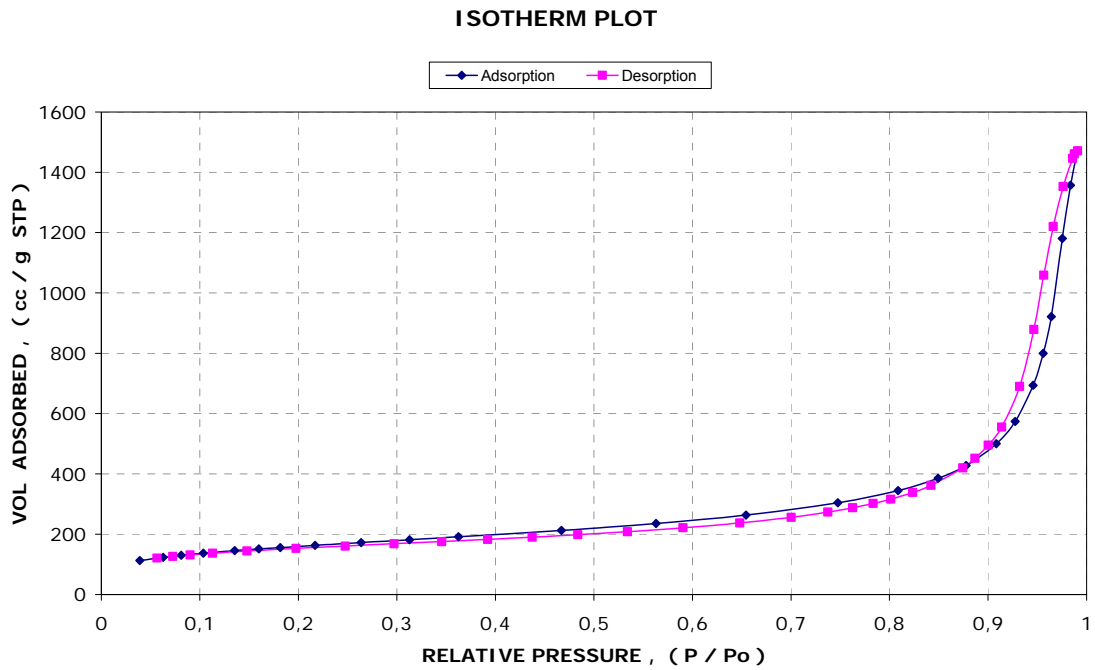


Isoterma tipus IV del Liogel IV-E6-Aigua, cicle d'histeresis H-2, BET n° 26

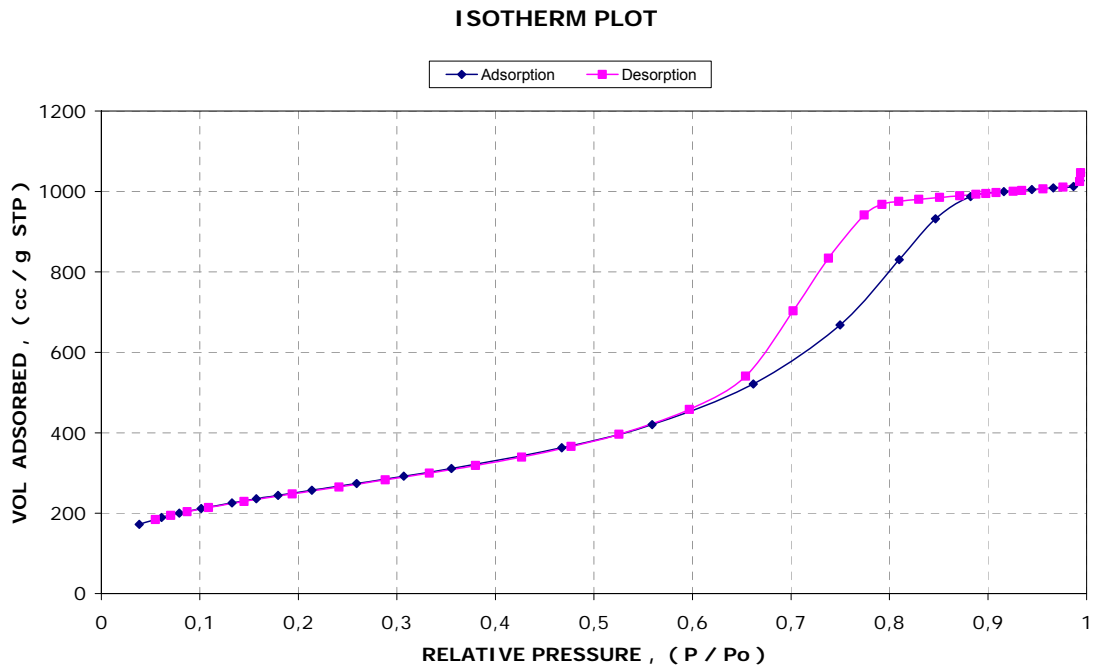


Isoterma tipus IV del Liogel IV-E6-TertB, cicle d'histeresis H-4, BET n° 25

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels.

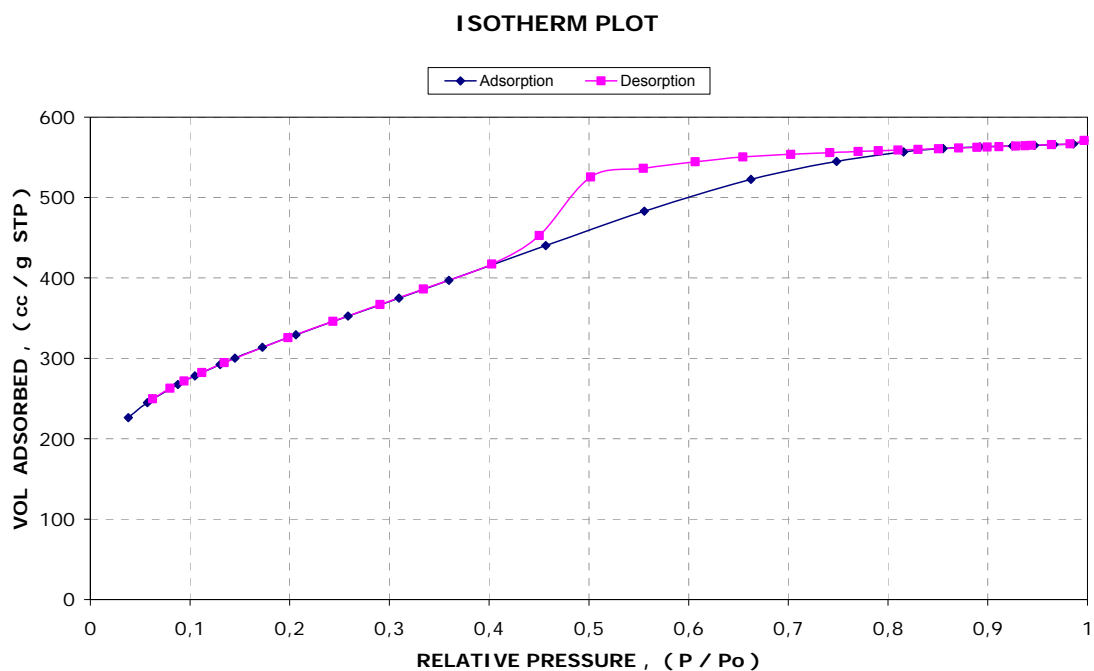


Isoterma tipus II del Liogel IV-Tm3, cicle d'histeresis H-1, BET n° 81

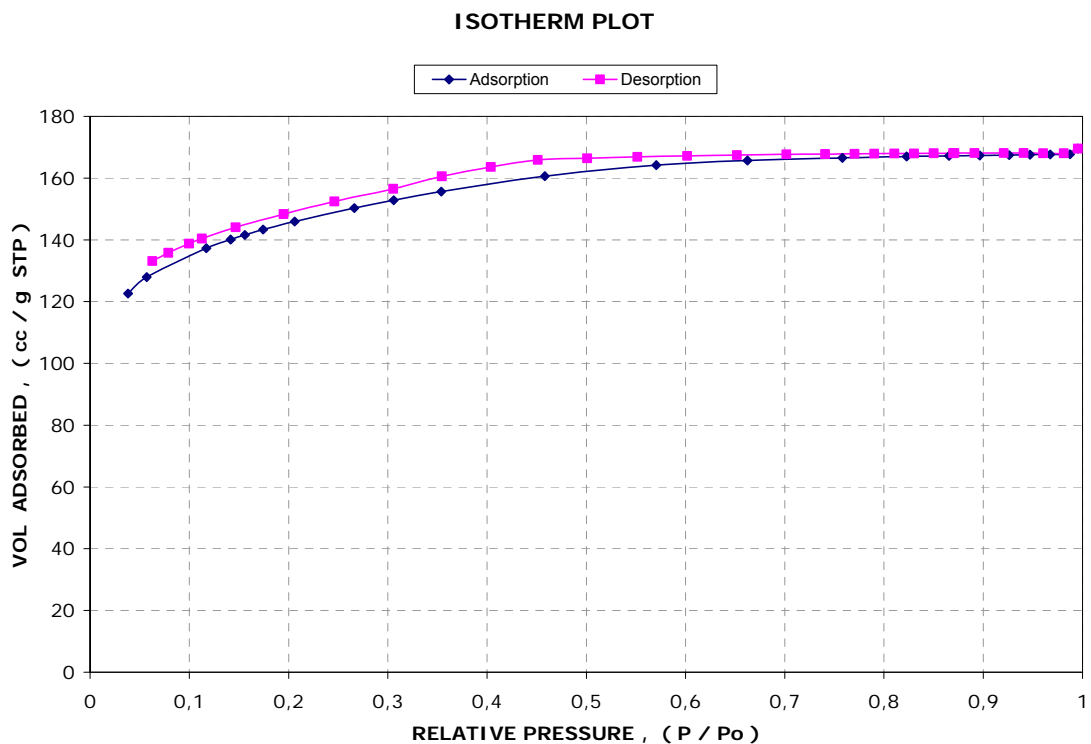


Isoterma tipus IV del Liogel V-M-TertB, cicle d'histeresis H-2, BET n° 78

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels, xerogels i aerogel.

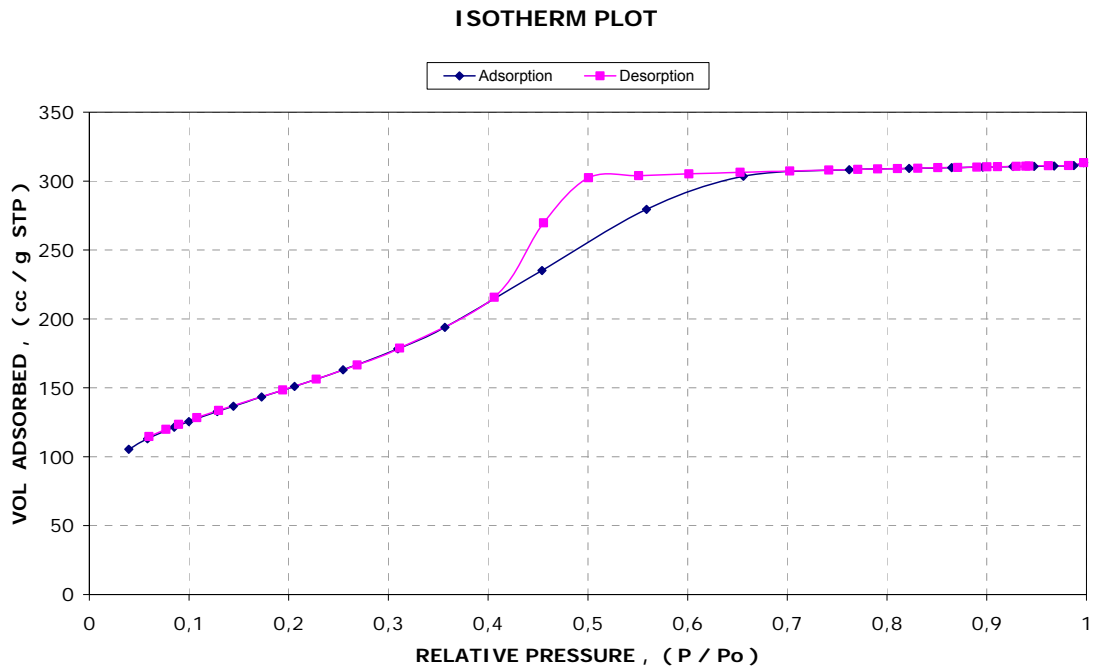


Isoterma tipus I del Liogel V-A5-TertB, cycle d'histeresis H-2, BET n° 82

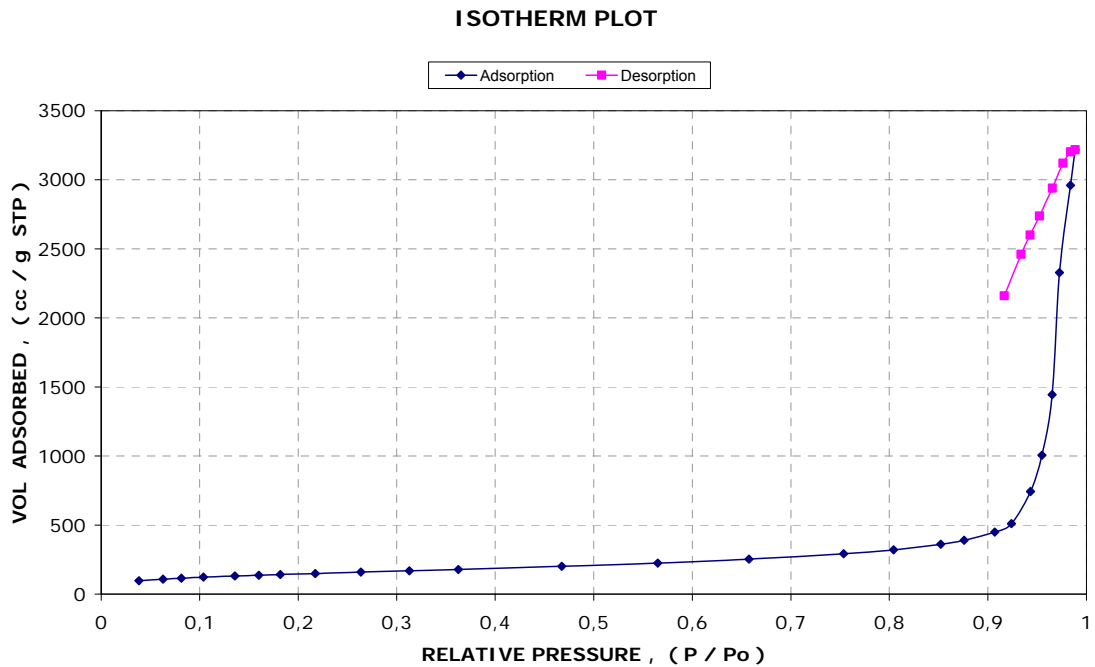


Isoterma tipus I del Xerogel A2, quasi sense cycle d'histeresis, BET n° 77

ANNEX 2.- Gràfiques de fisiadsorció dels liogels, xerogels i aerogel.



Isoterma tipus IV del Xerogel M(18-2-09), cicle d'histeresis H-2, BET n° 85



Isoterma tipus II del Aerogel M, cicle d'histeresis H-3, BET n° 86
La corba de desorció no està complerta per problemes tècnics.

ANNEX 3.- Taula dels càlculs de dilatacions.

Dilatacions o variacions de volum al congelar amb N₂ liquid

DENSITATS	Líquid g/cm ³	Sòlid g/cm ³	% Variació	Cocient S/L	Cocient L/S	Fusió °C	Ebullició °C
Aigua	0,9982071	0,9167	8,17	0,92	1,09	0	100
Tertbutanol	0,804	0,781	2,86	0,97	1,03	25,69	82,4
Metanol	0,7918	1,00386	-26,78	1,27	0,79	-97,16	64,7
Etanol	0,81	1,025	-26,54	1,27	0,79	-114,3	78,4
Acetona	0,788	0,9686	-22,92	1,23	0,81	-94,9	56,3

Segons les densitats anem a veure el volum que ocupa 1g. ? $V = 1 / \rho$

VOLUM ml	Volum líquid	Volum Sòlid	% Variació	Cocient S/L	Cocient L/S
Aigua	1,002	1,091	-8,891	1,089	0,918
Tertbutanol	1,244	1,280	-2,945	1,029	0,971
Metanol	1,263	0,996	21,124	0,789	1,268
Etanol	1,235	0,976	20,976	0,790	1,265
Acetona	1,269	1,032	18,645	0,814	1,229

Segons la densitat la dilatació del volum del tub serà:

VOLUM ml	Volum líquid	Volum Sòlid	Dilatació ml	% Dilatació
Aigua	6	6,53	0,53	8,89
Tertbutanol	6	6,18	0,18	2,94
Metanol	6	4,73	-1,27	-21,12
Etanol	6	4,74	-1,26	-20,98
Acetona	6	4,88	-1,12	-18,65

Dilatacions mesurades amb el tub i la xeringa:

VOLUM ml	Volum líquid	Volum Sòlid	Dilatació ml	% Dilatació	Error
Aigua	7,1	7,95	0,85	11,97	1,35
Tertbutanol	7,6	7,67	0,07	0,92	0,31
Etanol	6	5,14	-0,86	-14,33	0,68
Metanol	4,5	3,6	-0,9	-20	1,07
Acetona	6	5,1	-0,9	-15	0,80
Aigua	7,18		0,86	11,97	
Tertbutanol	93,37		0,86	0,92	
Metanol	4,3		-0,86		
Acetona	5,73		-0,86		
Etanol	7	6,00	-1,003	-14,33	
Aigua	8,38		1,003	11,97	
Tertbutanol	108,93		1,003	0,92	
Proporcions per volum en ml.:		6	7	100	NO dilata 100
Etanol	6	2,73	3,19	45,52	2,5 35,71
Aigua	7,18	3,27	3,81	54,48	4,5 64,29
SUMA	13,18	6	7	100	7 100
Proporcions per volum en ml.:		6	7	100	NO dilata 100
Etanol	7	0,36	0,42	6,04	0,05 0,08
Tertbutanol	108,93	5,64	6,58	93,96	60 99,92
SUMA	115,93	6	7	100	60,05 100
Proporcions per volum en ml.:		6	7	100	NO dilata 100
Metanol	4,3	2,25	2,62	37,46	2,75 39,29
Aigua	7,18	3,75	4,38	62,54	4,25 60,71
SUMA	11,48	6	7	100	7 100
Proporcions per volum en ml.:		6	7	100	NO dilata 100
Acetona	5,73	2,66	3,11	44,38	3,5 50
Aigua	7,18	3,34	3,89	55,62	3,5 50
SUMA	12,91	6	7	100	7 100

Proporcions per volum en ml. segons les densitats oficials:

	Volum	Dilatació		
	6	7		100
Etanol	6	-1,26	2,08	29,77
Aigua	14,15	1,26	4,92	70,23
SUMA	20,15		7	100
Etanol	6	-1,26	0,86	12,31
Tertbutanol	42,74	1,26	6,14	87,69
SUMA	48,74		7	100
Aigua	6	0,53	4,74	67,71
Acetona	2,86	-0,53	2,26	32,29
SUMA	8,86		7	100
Aigua	6	0,53	4,93	70,38
Metanol	2,53	-0,53	2,07	29,62
SUMA	8,53		7	100



Liofilizador de Laboratorio



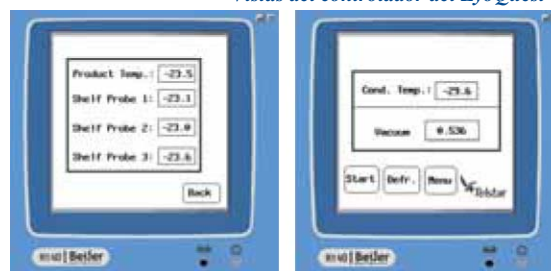


El **LyoQuest** es el más innovador liofilizador de laboratorio que incorpora características técnicas de alto nivel y prestaciones de control sobresalientes.

La unidad de sobremesa **LyoQuest** ha sido diseñada y construida para satisfacer los requisitos más exigentes de un liofilizador de laboratorio.

Basado en más de 40 años de experiencia, Telstar se complace en presentar el **LyoQuest** como el último modelo de tecnología punta en cuanto a características y control de proceso. Este modelo está especialmente concebido para aplicaciones biotecnológicas y de ciencias de la salud.

Vistas del controlador del LyoQuest



Características Destacadas

☒ Unidad de sobremesa extremadamente compacta: Elevada capacidad de condensación (6 kg/24 h) en el mínimo espacio posible.

☒ Dos opciones de control de procesos, ambas basadas en sistemas PLC, que adaptan la unidad a cada requisito:

-Control básico para las series **LyoQuest**: Permite control manual de la presión y control de la temperatura.

-Control plus para las series **LyoQuest Plus** : Permite control automático de la presión y programación de la temperatura de las bandejas.

Pantalla táctil que muestra los parámetros de operación y los mensajes de alarma, proporcionando una selección de parámetros muy amplia e útil.

El software de monitorización LyoLogger para conectar la unidad a un PC está disponible como accesorio.

La unidad permite actuación en modo completamente automático o semi-automático e incluye las rutinas de encendido y apagado automáticos.

Control de presión: Control de vacío manual (para las series **LyoQuest**) o automático (para las series **LyoQuest Plus**) para una liofilización más rápida y resultados reproducibles.

Conexiones de vacío y de drenaje montadas en un lateral.

Condensador vertical fabricado en AISI 316L con una capacidad total de hasta 8 kg, que permite la congelación de las muestras.

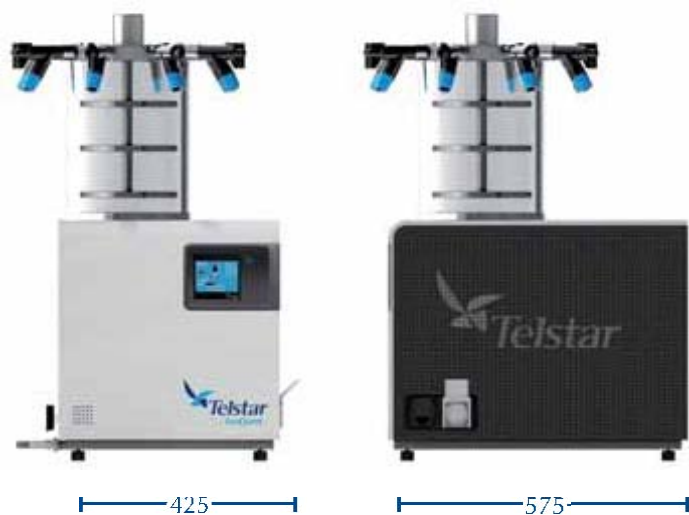
Función automática de descongelación: El diseño del condensador permite una descongelación fácil y rápida.

Dos opciones de temperatura de condensador: -55°C y -85°C.

Amplio rango de opciones y accesorios para adaptarse a cada aplicación de liofilización.

ANNEX 4.- Folls de característiques del Lyoquest-80

Dimensiones



Código Modelo

C61644 LyoQuest -55 / 230 V 50Hz C58201
 LyoQuest -85 / 230 V 50 Hz C61646 LyoQuest
 -55 / 230 V 60 Hz C61647 LyoQuest -85 / 230
 V 60 Hz C61652 LyoQuest -55 / 110 V 60 Hz
 C61650 LyoQuest -85 / 110 V 60 Hz C61653
 LyoQuest -55 PLUS / 230 V 50Hz C61654
 LyoQuest -85 PLUS / 230 V 50 Hz C61655
 LyoQuest -55 PLUS / 230 V 60 Hz C61656
 LyoQuest -85 PLUS / 230 V 60 Hz C61658
 LyoQuest -55 PLUS / 110 V 60 Hz

C61657 LyoQuest -85 PLUS / 110 V 60 Hz

Datos Técnicos

Características	Unidades	LyoQuest		LyoQuest Plus	
		LyoQuest -55	LyoQuest -85	LyoQuest -55	LyoQuest -85
Capacidad del condensador de hielo	kg	5 (5 kg/24h)	5 (5 kg/24h)	8 (5 kg/24h)	8 (6 kg/24h)
Temperatura final del condensador*	°C	<-55	<-85	<-55	<-85
Número de compresores	-	1	2	1	2
*Vá. Peso de la unidad base	kg	65	70	65	70
Potencia total	kW	1,1	1,4	1,1	1,4

Accesorios

Cámara estándar (permite regular la temperatura desde temperatura ambiente hasta +70 C.)

Ref.	Accesorios	Descripción
C62302	Cámara estándar	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas (para material a granel)
C61660	Cámara estándar con manifold de 8 tomas	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas (), y para material a granel un manifold de 8 tomas con válvulas (para frascos y matraces con conexión CN 29/32)
C61659	Cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas, y dispositivo manual de cerrado al vacío (para viales y serum)
C58913	Cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío y manifold de 8 tomas	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas (para viales y serum), dispositivo manual de cerrado al vacío, y manifold de 8 tomas con válvulas (para frascos y matraces con conexión CN 29/32)

Cámara gran capacidad (permite regular la temperatura desde temperatura ambiente hasta +70 C.)

Ref.	Accesorios	Descripción
C7852	Cámara gran capacidad	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas (para material a granel)
C7852+ C7904	Cámara gran capacidad con dispositivo de cerrado al vacío	Cámara cilíndrica de vidrio pirex con 3 bandejas calefactadas, y dispositivo manual de cerrado al vacío (para viales y serum)

Manifold

Ref.	Accesorios	Descripción
C70205	Manifold de 8 tomas	Manifold de 8 tomas que incluye 8 válvulas de goma (para frascos o matraces con conexión CN 29/32)
C7917	Manifold de 40 tomas	Manifold de 40 tomas para tubos de 13 mm Ø
C62332	Adaptador para manifolds y cámara gran capacidad	Adaptador para colocar manifolds y cámaras gran capacidad en la unidad base
C61683	Bandeja de goteo	Bandeja colectora que protege el liofilizador en caso de vertido

ANNEX 4.- Fulls de característiques del Lyoquest-80

Datos Técnicos Accesorios

Accesorios	Unidades	LyoQuest
CÁMARA ESTÁNDAR		
Dimensiones de la cámara estándar	mm	Ø215x300
Dimensiones de la cámara estándar con el manifold de 8 tomas	mm	Ø490x300
Dimensiones de la cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío	mm	Ø215x470
Dimensiones de la cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío y manifold de 8 tomas	mm	Ø490x470
Dimensiones de las bandejas	mm	Ø160
Distancia entre bandejas	mm	70
Superficie total de carga de las bandejas	cm ²	600
CÁMARA GRAN CAPACIDAD		
Dimensiones cámara gran capacidad	mm	Ø315x440
Dimensiones cámara gran capacidad con dispositivo de cerrado al vacío	mm	Ø315x640
Dimensiones de las bandejas	mm	Ø240
Distancia entre las bandejas	mm	100
Superficie total de carga de las bandejas	cm ²	1.350
MANIFOLD		
Secado en frascos o matraces con connexion CN 29/32	unidades	8/16
Secado en tubos de 13 mm de Ø	unidades	40/80
Bandeja de goteo	mm	Ø730



Cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío y manifold de 8 tomas



Cámara estándar con manifold de 8 tomas



Cámara estándar



Cámara estándar con dispositivo de cerrado al vacío



Cámara de gran capacidad



Cámara gran capacidad con dispositivo de cerrado al vacío



Manifold 40 tomas para ampollas



Manifold 8 tomas para frascos



Bandeja de goteo



Josep Tapiolas, 120
08226 Terrassa (España)
T. +34 937 361 600
F. +34 937 859 342

Benisoda, 3 28042
Madrid (España)
T. +34 913 717 525
F. +34 917 477 530



www.telstar-lifesciences.com

HOJA DE SEGURIDAD DEL ETANOL**FORMULA:** C₂H₆O, CH₃CH₂OH.**PESO MOLECULAR:** 46.07 g/mol.**COMPOSICION:** C: 52.24 %; H: 13.13 % y O: 34.73 %.**GENERALIDADES:**

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico. Sus vapores son más pesados que el aire.

Se obtiene, principalmente, al tratar etileno con ácido sulfúrico concentrado y posterior hidrólisis. Algunas alternativas de síntesis son: hidratación directa de etileno en presencia de ácido fosfórico a temperaturas y presiones altas y por el método Fischer-Tropsch, el cual consiste en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, también a temperaturas y presiones altas. De manera natural, se obtiene a través de fermentación, por medio de levaduras a partir de frutas, caña de azúcar, maíz, cebada, sorgo, papas y arroz entre otros, generando las variadas bebidas alcohólicas que existen en el mundo.

El etanol se utiliza industrialmente para la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, cloruro de etilo y nitrocelulosa, entre otros. Es muy utilizado como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. También se utiliza en mezclas anti-congelantes, como combustible, como antiséptico en cirugía, como materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos.

El llamado alcohol desnaturalizado consiste en etanol al que se le agregan sustancias como metanol, isopropanol o, incluso, piridinas y benceno. Estos compuestos desnaturalizantes son altamente tóxicos por lo que, este tipo de etanol, no debe de ingerirse.

NUMEROS DE IDENTIFICACION:

CAS: 64-17-5

UN: 1170

NIOSH: KQ 6300000

3

NOAA : 667

MARCAJE: LIQUIDO INFLAMABLE

STCC: 4909146

RTECS: KQ 6300000

NFPA: Salud: 0 Reactividad: 0 Fuego:

HAZCHEM CODE: 2 SE

PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS:

Punto de ebullición: 78.4 °C.

Punto de fusión: -114,3 °C.

Índice de refracción (a 20 °C):1.361

Densidad: 0.7893 a 20 °C.

Presión de vapor: 59 mm de Hg a 20 °C.

Densidad de vapor: 1.59 g /ml

Temperatura de ignición: 363 °C

Punto de inflamación (Flash Point): 12 °C (al 100 %), 17 °C (al 96 %), 20 °C (al 80%), 21 °C (al 70 %), 22 °C (al 60 %), 24 °C (al 50 %), 26 °C (al 40 %), 29 °C (al 30 %), 36 °C (al 20 %), 49 °C (al 10 %) y 62 °C (al 5 %).

Límites de explosividad: 3.3- 19 % Temperatura de autoignición: 793 °C.

Punto de congelación: -114.1 °C

Calor específico:(J/g °C): 2.42 (a 20 °C). Conductividad térmica (W/m K): 0.17 (a 20 °C).

Momento dipolar: 1.699 debyes.

Constante dieléctrica: 25.7 (a 20 °C).

Solubilidad: Miscible con agua en todas proporciones, éter, metanol, cloroformo y acetona.

Temperatura crítica: 243.1 °C.

Presión crítica: 63.116 atm. Volumen crítico: 0.167 l/mol.

Tensión superficial (din/cm): 231 (a 25 °C). Viscosidad (cP): 1.17 (a 20°C).

Calor de vaporización en el punto normal de ebullición (J/g): 839.31.

Calor de combustión (J/g): 29677.69 (a 25 °C) Calor de fusión (J/g): 104.6

El etanol es un líquido inflamable cuyos vapores pueden generar mezclas explosivas e inflamables con el aire a temperatura ambiente.

PROPIEDADES QUIMICAS:

Se ha informado de reacciones vigorosas de este producto con una gran variedad de reactivos como: difluoruro de disulfurilo, nitrato de plata, pentafluoruro de bromo, perclorato de potasio, perclorato de nitrosilo, cloruro de cromilo, percloruro de clorilo, perclorato de uranilo, trióxido de cromo, nitrato de fluor, difluoruro de dióxigeno, hexafluoruro de uranio, heptafluoruro de yodo, tetraclorosilano, ácido permangánico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ácido peroxodisulfúrico, dióxido de potasio, peróxido de sodio, permanganato de potasio, óxido de rutenio (VIII), platino, potasio, t-butóxido de potasio, óxido de plata y sodio. En general, es incompatible con ácidos, cloruros de ácido, agentes oxidantes y reductores metales alcalinos.

NIVELES DE TOXICIDAD:

Francia: VME: 1900 mg/m³ (1000 ppm)

Alcohol desnaturalizado:

LDLo (oral en humanos): 1400 mg/Kg.

MANEJO:**Equipo de protección personal:**

Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad, en un área bien ventilada. Cuando el uso es constante, es conveniente utilizar guantes. No utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto.

RIESGOS:**Riesgos de fuego y explosión:**

Por ser un producto inflamable, los vapores pueden llegar a un punto de ignición, prenderse y transportar el fuego hacia el material que los originó. Los vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada y pueden generar mezclas explosivas e inflamables con el aire a temperatura ambiente.

Los productos de descomposición son monóxido y dióxido de carbono.

Riesgos a la salud:

El etanol es oxidado rápidamente en el cuerpo a acetaldehído, después a acetato y finalmente a dióxido de carbono y agua, el que no se oxida se excreta por la orina y sudor.

Inhalación: Los efectos no son serios siempre que se use de manera razonable. Una inhalación prolongada de concentraciones altas (mayores de 5000 ppm) produce irritación de ojos y tracto respiratorio superior, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento y otros efectos narcóticos, coma o incluso, la muerte.

Un resumen de los efectos de este compuesto en humanos se da a continuación:

mg/l en el aire Efecto en humanos

10-20 Tos y lagrimeo que desaparecen después de 5 o 10 minutos.

30 Lagrimeo y tos constantes, puede ser tolerado, pero molesto.

40 Tolerable solo en periodos cortos.

mayor de 40 Intolerable y sofocante aún en periodos cortos.

Contacto con ojos: Se presenta irritación en concentraciones mayores a 5000 a 10000 ppm.

Contacto con la piel: El líquido puede afectar la piel, produciendo dermatitis caracterizada por resequedad y agrietamiento.

Ingestión: Dosis grandes provocan envenenamiento alcohólico, mientras que su ingestión constante, alcoholismo.

La ingestión constante de grandes cantidades de etanol provoca daños en el cerebro, hígado y riñones, que conducen a la muerte.

La ingestión de alcohol desnaturalizado aumenta los efectos tóxicos, debido a la presencia de metanol, piridinas y benceno, utilizados como agentes desnaturalizantes, produciendo ceguera o, incluso, la muerte a corto plazo.

Carcinogenicidad: No hay evidencia de que el etanol tenga este efecto por el mismo, sin embargo, algunos estudios han mostrado una gran incidencia de cáncer en laringe después de exposiciones a alcohol sintético, con sulfato de dietilo como agente responsable.

Riesgos reproductivos: Evidencias de toxicidad al feto y teratogenicidad con animales de laboratorio tratados a dosis grandes durante la gestación. El etanol induce el aborto.

ACCIONES DE EMERGENCIA: Primeros auxilios:

Inhalación: Traslade a la víctima a un lugar ventilado. Aplicar respiración artificial si ésta es dificultosa, irregular o no hay. Proporcionar oxígeno.

Ojos: Lavar inmediatamente con agua o disolución salina de manera abundante.

Piel: Eliminar la ropa contaminada y lavar la piel con agua y jabón.

Ingestión: No inducir el vómito.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICION, EL PACIENTE DEBE RECIBIR AYUDA MEDICA TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

Control de fuego:

Utilizar el equipo de seguridad necesario, dependiendo de la magnitud del incendio.

Usar agua en forma de neblina lo más lejos posible del incendio, los chorros pueden resultar inefectivos. Enfriar los contenedores que se vean afectados con agua.

En el caso de fuegos pequeños, pueden utilizarse extinguidores de espuma, polvo químico seco o dióxido de carbono.

Fugas y derrames:

Evitar respirar los vapores y permanecer en contra del viento. Usar guantes, bata, lentes de seguridad, botas y cualquier otro equipo de seguridad necesario, dependiendo de la magnitud del siniestro.

Mantener alejadas del área, llamas o cualquier otra fuente de ignición. Evitar que el derrame llegue a fuentes de agua o drenajes. Para lo cual, deben construirse diques para contenerlo, si es necesario. Absorber el líquido con arena o vermiculita y trasladar a una zona segura para su incineración posterior. Usar rocío de agua para dispersar el vapor y almacenar esta agua contaminada en recipientes adecuados, para ser tratada de manera adecuada, posteriormente.

En el caso de derrames pequeños, el etanol puede absorberse con papel, trasladarlo a un lugar seguro y dejarlo evaporar o quemarlo. Lavar el área contaminada con agua.

Desechos:

La mejor manera de desecharlo es por incineración, aunque para pequeñas cantidades puede recurrirse a la evaporación en un lugar seguro.

ALMACENAMIENTO:

Cantidades grandes de este producto deben ser almacenadas en tanques metálicos especiales para líquidos inflamables y conectados a tierra. En pequeñas cantidades pueden ser almacenados en recipientes de vidrio. En el lugar de almacenamiento debe haber buena ventilación para evitar la acumulación de concentraciones tóxicas de vapores de este producto y los recipientes deben estar protegidos de la luz directa del sol y alejados de fuentes de ignición.

REQUISITOS DE TRANSPORTE Y EMPAQUE:Transportación terrestre:

Marcaje: 1170. Líquido inflamable. HAZCHEM: 2 SE.

Transportación marítima:

Código IMDG: 3074

Clase: 3.2

Marcaje: líquido inflamable. Transportación aérea:

Código ICAO/IATA: 1170

Clase: 3

Cantidad máx. en vuelo comercial: 5 l. Cantidad max. en vuelo de carga: 60 l.

HOJA DE SEGURIDAD DEL METANOL**FORMULA:** CH₄O, CH₃OH**PESO MOLECULAR:** 32.04 g/mol**COMPOSICION:** C: 37.48 %, H: 12.58 % y O: 49.93 %**GENERALIDADES:**

Es un líquido incoloro, venenoso, con olor a etanol y cuando está puro puede tener un olor repulsivo. Arde con flama no luminosa. Es utilizado industrialmente como disolvente y como materia prima en la obtención de formaldehído, metil-ter-butil éter, ésteres metílicos de ácidos orgánicos e inorgánicos. También es utilizado como anticongelante en radiadores automovilísticos; en gasolinas y diesel; en la extracción de aceites de animales y vegetales, en agua de combustibles de automóviles y aviones; en la desnaturalización de etanol; como agente suavizante de plásticos de piroxilina y otros polímeros y como disolvente en la síntesis de fármacos, pinturas y plásticos.

Durante mucho tiempo se obtuvo por destilación destructiva de madera a altas temperaturas, en la actualidad se produce por hidrogenación catalítica de monóxido de carbono a presiones y temperaturas altas, con catalizadores de cobre-óxido de cinc; por oxidación de hidrocarburos y como subproducto en la síntesis de Fischer-Tropsch.

NUMEROS DE IDENTIFICACION:

CAS: 67-56-1

UN: 1230

NIOSH: PC 1400000

RCRA: U154

NOAA: 3874

STCC: 4909230

RTECS: PC1400000

NFPA: Salud: 1 Reactividad: 0

Fuego:

HAZCHEM CODE:2 PE

El producto está incluido en: CERCLA, 313

MARCAJE: Líquido inflamable, venenoso.**PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS:**

Densidad (g/ml): 0.81 g/ml (0/4 °C), 0.7960 (15/4 °C), 0.7915 (20/4 °C), 0.7866 (25/4 °C)

Punto de fusión: -97.16 °C

Punto de ebullición (°C): 64.7 (760 mm de Hg), 34.8 (400 mm de Hg), 34.8 (200 mm de Hg), 21.2 (100 mm de Hg), 12.2 (60 mm de Hg), 5 (40 mm de Hg), -6 (20 mm de Hg), -16.2 (10 mm de Hg), -25.3 (5 mm de Hg), -44 (1 mm de Hg)

Índice de refracción a 20 °C: 1.3292

Densidad de vapor (aire = 1): 1.11

Punto de inflamación en copa cerrada (Flash point): 12 °C Punto de congelación: -97.68 °C.

Temperatura de ignición: 470 °C

Límites de explosividad (% en volumen en el aire): 6-36.5

Temperatura crítica: 240 °C Presión crítica: 78.5 atm

Volumen crítico: 118 ml/mol

Calor de formación (kJ/mol): -239.03 (líquido a 25 °C).

Energía libre de formación (kJ/mol): -166.81 (líquido a 25 °C). Calor de fusión (J/g): 103

Calor de vaporización en el punto de ebullición (J/g): 1129

Calor de combustión (J/g): 22 662 (a 25 °C) Temperatura de autoignición: 380 °C

Tensión superficial (din/cm): 22.6

Calor específico (J/g K): 1.37 (vapor a 25 °C) y 2.533 (líquido a 25 °C) Presión de vapor (mm de Hg): 127.2 (a 25 °C)

Viscosidad (cP): 0.541 (líquido a 25 °C)

Momento dipolar: 1.69

Constante dieléctrica: 32.7 (a 25 °C) Conductividad térmica (W/m K): 0.202 (a 25 °C)

Forma azeótropos con muchos compuestos

Solubilidad: miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos.

Disuelve una gran variedad de sales inorgánicas por ejemplo 43 % de yoduro de sodio, 22 % de cloruro de calcio, 4 % de nitrato de plata, 3.2 % de cloruro de amonio y 1.4 % de cloruro de sodio.

PROPIEDADES QUIMICAS:

Este producto reacciona violentamente con bromo, hipoclorito de sodio, dietil-cinc, disoluciones de compuestos de alquil-aluminio, trióxido de fósforo, cloruro cianúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, sodio, ter-butóxido de potasio y perclorato de plomo.

En general, es incompatible con ácidos, cloruros de ácido, anhídridos, agentes oxidantes, agentes reductores y metales alcalinos.

NIVELES DE TOXICIDAD:

RQ: 5000

IDLH: 25000 ppm

LDLo (oral en humanos): 4.28 mg/Kg

Francia: VME: 260 mg/m³ (200 ppm)

VLE: 1300 mg/m³ (1000ppm)

Periodos cortos: 310 mg/m³ (250 ppm) Periodos largos: 269 mg/m³ (200 ppm)

MANEJO:

Equipo de protección personal:

El manejo de este producto debe hacerse en un lugar bien ventilado, utilizando bata, lentes de seguridad y, si el uso es prolongado, guantes. No deben usarse lentes de contacto al utilizar este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipetas.

NUNCA ASPIRAR CON LA BOCA.

RIESGOS:

Riesgos de fuego y explosión:

Es un producto inflamable. Sus vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada y pueden viajar a una fuente de ignición, prenderse y regresar al área donde se produjeron en forma de fuego. Los contenedores pueden explotar.

Riesgos a la salud:

El envenenamiento puede efectuarse por ingestión, inhalación o absorción cutánea. Y se debe, posiblemente, a su oxidación a ácido fórmico o formaldehído, esta oxidación se sabe que puede ser inhibida por etanol, pues el etanol es metabolizado de manera muy específica y desintoxica al organismo de metanol por medio de la respiración. Después de la muerte, el efecto mas grave de este producto, es la ceguera permanente.

Inhalación: La exposición a una concentración mayor de 200 ppm produce dolor de cabeza, náusea, vómito e irritación de membranas mucosas. Concentraciones muy altas pueden dañar el sistema nervioso central y causar problemas en la visión. Los metabolitos de este producto (ácido fórmico y formaldehído) son metabolizados lentamente por el organismo, por lo que los efectos del metanol son acumulativos y una exposición constante aún a bajos niveles, puede causar muchos de los efectos mencionados arriba. Estos efectos varían con cada individuo.

Contacto con ojos: Tanto los vapores como el líquido son muy peligrosos, pues se ha observado que el metanol tiene un efecto específico sobre el nervio óptico y la retina.

Contacto con la piel: El contacto directo produce dermatitis y los efectos típicos (mencionados arriba) de los vapores de metanol que se absorben por la piel.

Ingestión: El envenenamiento por este medio se lleva a cabo frecuentemente por etanol adulterado y sus efectos dependen de la cantidad ingerida, pues, como se mencionó arriba, el etanol afecta el metabolismo del metanol. Generalmente una dosis de 25 a 100 ml resulta fatal. Al principio se produce una narcosis similar a la producida por el etanol, pero después de 10 a 15 horas se presentan daños más graves sobre el sistema nervioso central, específicamente sobre el nervio óptico y finalmente, se presentan los efectos agudos ya mencionados.

Carcinogenicidad: No se ha observado un incremento en casos de cáncer en trabajadores expuestos a metanol, en estudios epidemiológicos.

Mutagenicidad: Resultó ser no mutagénico en estudios con Salmonella typhimuriumun y no indujo el intercambio de cromátida hermana.

Peligros reproductivos: En estudios con concentraciones altas de vapor (10000 ppm) se incrementan las malformaciones congénitas, las cuales incluyen órganos urinarios y cardiovasculares. A concentraciones de 5000 ppm no se observaron estos efectos.

ACCIONES DE EMERGENCIA: Primeros auxilios:

Inhalación: Mover a la víctima a un área bien ventilada y mantenerla abrigada. Si no respira, dar respiración artificial y oxígeno.

Ojos: Lavarlos con agua o disolución salina neutra en forma abundante, asegurándose de abrir los párpados con los dedos.

Piel: Lavar la zona dañada inmediatamente con agua y jabón. En caso necesario, quitar la ropa contaminada para evitar riesgos de inflamabilidad.

Ingestión: No inducir el vómito. Pueden utilizarse de 5 a 10 g de bicarbonato de sodio para contrarrestar la acidosis provocada por este producto y en algunos casos, se ha informado de hemodiálisis como método efectivo para este tipo de envenenamiento.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICION, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOSPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

Control de fuego:

Usar agua en forma de neblina, pues los chorros de agua pueden ser inefectivos. Enfriar todos los contenedores involucrados con agua. El agua debe aplicarse desde distancias seguras.

En caso de fuegos pequeños puede utilizarse extinguidores de espuma, polvo químico seco y dióxido de carbono.

Fugas y derrames:

Utilizar el equipo de seguridad mínimo (bata, lentes de seguridad y guantes) y, dependiendo de la magnitud del siniestro, utilizar equipo de protección completa y de respiración autónoma.

Alejar cualquier fuente de ignición del derrame y evitar que llegue a fuentes de agua y drenajes. Para ello construir diques con tierra, bolsas de arena o espuma de poliuretano, o construir una fosa.

Para bajar los vapores generados, utilice agua en forma de rocío y almacene el líquido.

Si el derrame es al agua, airear y evitar el movimiento del agua mediante barreras naturales o bombas para controlar derrames y succionar el material contaminado. El material utilizado para absorber puede quemarse.

El material utilizado para absorber el derrame y el agua contaminada debe de almacenarse en lugares seguros y desecharlo posteriormente de manera adecuada.

En el caso de derrames pequeños, el líquido puede absorberse con papel y llevarse a una área segura para su incineración o evaporación, después lavar el área con agua.

Desechos:

En el caso de cantidades pequeñas, puede dejarse evaporar o incinerarse en áreas seguras. Para volúmenes grandes, se recomienda la incineración controlada junto con otros materiales inflamables.

ALMACENAMIENTO:

El metanol debe almacenarse en recipientes de acero al carbón, rodeado de un dique y con sistema de extinguidores de fuego a base de polvo químico seco o dióxido de carbono, cuando se trata de cantidades grandes. En el caso de cantidades pequeñas, puede manejarse en recipientes de vidrio.

En todos los casos debe mantenerse alejado de fuentes de ignición y protegido de la luz directa del sol.

REQUISITOS DE TRANSPORTE Y EMPAQUE:Transportación terrestre:

Marcaje: 1230

Líquido inflamable.

Código HAZCHEM: 2 PE

Transportación marítima:

Código IMDG: 3087

Clase: 3.2

Transportación aérea:

Código ICAO/IATA: 1230

Clase: 3 (6.1)

Cantidad máxima en vuelos comerciales: 1 l.

Cantidad máxima en vuelos de carga: 60 l.

HOJA DE SEGURIDAD DEL ACETONA**FORMULA:** C₃H₆O, CH₃COCH₃.**PESO MOLECULAR:** 58.08 g/ mol.**COMPOSICION:** C: 62.04 %; H: 10.41 % y O: 27.55 %.**GENERALIDADES:**

El acetona es un líquido incoloro, de olor característico agradable, volátil, altamente inflamable y sus vapores son mas pesados que el aire.

Se obtiene como subproducto en la fermentación por medio de la cual se obtiene alcohol butílico; por oxidación de isopropanol; por ruptura de hidroperóxido de cumeno en la cual se obtiene, además, fenol; por destilación de acetato de calcio; por destilación destructiva de madera y a partir de oxidación por cracking de propano.

Es utilizada como disolvente de grasas, aceites, ceras, hules, plásticos, lacas y barnices. Se usa en la manufactura de algunos explosivos, rayón, películas fotográficas, elaboración de remove-dores de pinturas y barnices, purificación de parafinas, en la deshidratación y endurecimiento de tejidos, en la extracción de algunos productos vegetales y animales y como materia prima en una gran variedad de síntesis en química orgánica. Por otra parte, junto con hielo y dióxido de carbono sólido, se puede utilizar para enfriar a temperaturas muy bajas.

NUMEROS DE IDENTIFICACION:

CAS: 67-64-1

UN :1090

NOAA : 8

RTECS: AL3150000

NFPA: Salud:1 Reactividad: 0 Fuego: 3

HAZCHEM CODE: 2 YE NIOSH: AL 3150000

RCRA: U002

MARCAJE: LIQUIDO INFLAMABLE

SINONIMOS:

2-PROPANONA

DIMETIL CETONA

METIL CETONA

BETA-

ETER PIROACETICO

BETO-CETOPROPANO

DIMETILFORMALDEHIDO

DIMETILCETAL

AC. PIROACETICO

En inglés:

ACETONE

CHEVRON ACETONE

ACETON (ALEM, HOLAN,

PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS:

Punto de ebullición: 56.3 °C Punto de fusión: -94,9 °C.

Densidad: 0.788 g/ ml (a 25 °C); 0.7972 g/ml (a 15 °C) Índice de refracción: 1.3591 (a 20 °C) y 1.3560 (a 25 °C).

Punto de inflamación en copa cerrada (flash point): -18 °C.

Temperatura de autoignición: 538 °C.

Presión de vapor a (20 °C): 185 mm de Hg

Densidad de vapor (aire = 1): 2

Limites de explosividad: 2.6-12.8 %

Conductividad eléctrica (S/cm): 5.5 X 10⁸ (a 298.15 K) Temperatura crítica: 235.05 °C

Presión crítica: 35257.5 mm de Hg.

Volumen crítico: 0.209 l/mol. Momento dipolar: 2.88 debyes

Volumen molar (l/mol): 0.739 (a 298.15 K)

Densidad molar (mol/l): 16.677 (sólido a -99 °C), 13.506 (líquido a 298.15 K)

Temperatura de punto triple: -94.7 °C.

Presión de punto triple: 19.46 mm de Hg.

Solubilidad: Miscible con agua, alcoholes, cloroformo, dimetilformamida, aceites y éteres.

PROPIEDADES QUÍMICAS:

El acetona es peligroso por su inflamabilidad, aún diluido con agua. Productos de descomposición: Monóxido y dióxido de carbono.

Se ha informado de reacciones de oxidación vigorosas con:

- Oxígeno en presencia de carbón activado, mezclas de ácido nítrico/sulfúrico, bromo, trifluoruro de bromo, cloruro de nitrosilo, perclorato de nitrosilo, perclorato de nitrilo, cloruro de cromilo, trióxido de cromo, difluoruro de dióxígeno, terbutóxido de potasio, peróxido de hidrógeno y ácido peroxomonosulfúrico. Con los siguientes compuestos las reacciones son violentas:

Bromoformo o cloroformo en presencia de una base, dicloruro de azufre y peróxido de metil-etil-cetona. Reacciona con sustancias clorantes, produciendo cetonas halogenadas que son muy tóxicas.

NIVELES DE TOXICIDAD:

Niveles de irritación a ojos en humanos: 500 ppm

Francia: VME: 1800 mg/m³ (750 ppm)

MANEJO:

Equipo de protección personal:

Utilice bata, lentes de seguridad y, si es necesario, guantes de hule natural o neopreno (no utilizar PVC), en una zona bien ventilada, de preferencia en una campana. Evite un contacto prolongado de la piel con este producto químico. No debe utilizarse ropa de rayón ni lentes de contacto cuando se maneje este producto.

Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, NUNCA ASPIRAR CON LA BOCA.

RIESGOS:

Riesgos de fuego y explosión:

Este es un producto inflamable. Los vapores pueden prenderse y generar un incendio en el lugar donde se generaron, además, pueden explotar si se prenden en un área cerrada.

Los rangos de inflamabilidad del vapor en aire son de 2.6 a 12.8 % en volumen.

Riesgos a la salud:

Este compuesto se ha utilizado por muchos años como disolvente y se ha informado de muy pocos efectos tóxicos, por lo que ha sido considerado como un producto poco peligroso.

Se ha observado que la presencia de acetona, aumenta la toxicidad al hígado de hidrocarburos clorados usados como disolventes, entre ellos 1,1-dicloroetileno y 1,1,2-tricloroetano.

Se excreta del organismo casi totalmente sin cambios, solo un poco se oxida a dióxido de carbono, acetato o formiato.

En general, los principales síntomas de una intoxicación crónica por acetona son: dolor de cabeza, irritación de ojos, nariz y tráquea, los cuales desaparecen al salir del área contaminada.

Inhalación: En forma de vapor, causa irritación de ojos nariz y tráquea. En concentraciones muy altas (aproximadamente 12 000 ppm), puede afectar al sistema nervioso central, presentándose dolor de cabeza y cansancio. En casos extremos puede perderse la conciencia.

Contacto con ojos: En forma de vapor, los irrita causando lagrimeo y fluido nasal; el líquido puede causar daño a la córnea.

Contacto con la piel: Un contacto prolongado y constante con la piel provoca resequedad, agrietamiento y dermatitis. El líquido puede penetrar a través de la piel, lo mismo que el vapor a concentraciones mayores de 5000 mg/m³.

Ingestión: Causa irritación gástrica, dolor y vómito.

Carcinogenicidad: No existen evidencias que este producto induzca carcinogenicidad tanto en humanos, como en animales de laboratorio.

Mutagenicidad: Existen ensayos con Salmonella typhimurium, en los que se encontró compatibilidad con este disolvente sin que se presentaran reversiones.

Peligros reproductivos: La exposición de mujeres embarazadas a este producto, a una concentración entre 30 y 300 mg/m³ produce efectos embriotrópicos, aumentando los niveles de lípidos, incluso, hasta niveles embriotóxicos.

ACCIONES DE EMERGENCIA: Primeros auxilios:

Inhalación: Si la inhalación ha sido prolongada, transportar al intoxicado a una zona bien ventilada. Si no respira, dar respiración artificial. Mantenerlo caliente y en reposo. Si es necesario, administrar oxígeno.

Ojos: Lávelos con agua o disolución salina, asegurándose de que los ojos se encuentren abiertos durante el lavado.

Piel: Lavar el área contaminada con agua y jabón. En caso necesario, elimine la ropa contaminada.

Ingestión: Lavar la boca con agua. Si se ingirió, diluir tomando agua. No inducir el vómito.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICION, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOSPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

Control de fuego:

Debe considerarse que durante la combustión de este producto se generan productos de descomposición como monóxido y dióxido de carbono.

En casos de fuegos pequeños, usar agua en forma de neblina, los chorros de agua pueden ser inefectivos. Pueden utilizarse extinguidores de polvo químico seco, espuma (resistente al alcohol) o dióxido de carbono.

En caso de fuegos mayores, la mejor forma de controlar el fuego es con espuma.

Enfriar los contenedores afectados con agua. Aplique el agua desde una distancia segura.

Fugas y derrames: Utilice el equipo de seguridad mínimo como bata y lentes de seguridad. Dependiendo de la magnitud del derrame, se utilizará equipo de respiración autónoma, botas y guantes de hule natural o neopreno, no utilizar PVC.

Evite la presencia de chispas, fuegos y cualquier fuente de ignición cerca del derrame y evacuar el área, si es necesario.

Evite que el líquido derramado entre en contacto con suministros de agua y drenajes. Por lo cual, deben construirse diques para contener el derrame.

El derrame puede absorberse con arena o cualquier otro absorbente y tratarse como en los DESECHOS.

Para pequeñas cantidades, puede absorberse con papel y dejarlo evaporar en una campana extractora de gases. No tirar al drenaje, pues pueden alcanzarse niveles explosivos.

Para cantidades grandes, se puede utilizar arena, cemento en polvo o tierra para absorberla y mantenerla en un área segura antes de incinerarla.

ALMACENAMIENTO:

Mantenga los recipientes que la contienen en un lugar bien ventilado, protegido de golpes, fuentes de ignición y de la luz directa del sol y alejados de materiales oxidantes, ácidos minerales y cloroformo. Tome las precauciones necesarias para evitar descargas estáticas. Recordar que los vapores son mas pesados que el aire, por lo que pueden acumularse y viajar hacia fuentes de ignición y regresar, generando fuego en las zonas de almacenamiento.

REQUISITOS DE TRANSPORTE Y EMPAQUE:**Transportación terrestre:**

Marcaje: 1090.

LIQUIDO INFLAMABLE. Código HAZCHEM: 2 YE

Transportación marítima:

Código IMDG: 3020

Clase 3.1

Marcaje: líquido inflamable.

Transportación aérea:

Código ICAO/IATA: 1090

Clase: 3

Cantidad máxima en vuelos comerciales: 5 l

Cantidad máxima en vuelos de carga: 60 l

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

TERT-BUTYL ALCOHOL
CAROLINA BIOLOGICAL

Revised: 05/15/08
Replaces: 09/12/07
Printed: 05/20/08

1. PRODUCT DESCRIPTION

Product Name: Tert-Butyl Alcohol
Product Code(s): 84-9850
Size: 500ml, 4L, 20L
Chemical Name: 2-Methyl-2-Propanol
CAS Number: 75-65-0
Formula: $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ o $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Synonyms: Trimethyl carbinol, T-Butyl alcohol, T-Butanol
Distributor: Carolina Biological Supply Company
2700 York Road
Burlington, NC 27215
Chemical Information: 800-227-1150 (8am-5pm (ET) M-F)
Chemtrec (Transportation Spill Response 24 hours): 800-424-9300

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Principal Hazardous Components: Tert-Butyl Alcohol(CAS# 75-65-0) 90-100%
TLV and PEL units: ACGIH-TLV 100ppm (TWA)
OSHA-PEL 100ppm (TWA)

3. HAZARD IDENTIFICATION

Emergency Overview: Avoid breathing vapours.
Potential Health Effects:
Eyes: May cause irritation.
Skin: May cause irritation.
Ingestion: May cause gastrointestinal discomfort.
Inhalation: May cause irritation to respiratory tract.

4. FIRST AID MEASURES

Emergency and First Aid Procedures:
Eyes - Flush with water for at least 15 minutes, raising and lowering eyelids occasionally. Get medical attention if irritation persists.
Skin - Thoroughly wash exposed area for at least 15 minutes. Remove contaminated clothing. Launder contaminated clothing before reuse. Get medical attention if irritation persists.
Ingestion - If swallowed, if conscious, give plenty of water. Immediately call a physician or poison control center. Never give anything by mouth to an unconscious person.
Inhalation - Remove to fresh air. Give oxygen if breathing is difficult; give artificial respiration if breathing has stopped. Keep person warm and quiet, and get medical attention.

5. FIREFIGHTING PROCEDURES

Flash Point(Method Used): 11C (cc)
NFPA Rating: Health: 1
Fire: 3
Reactivity: 0

Extinguisher Media:

Use dry chemical, CO2 or appropriate foam.
Flammable Limits in Air % by Volume: 8% upper 2.35% lower
Autoignition Temperature: 477C
Special Firefighting Procedures:
Firefighters should wear full protective equipment and NIOSH approved

self-contained breathing apparatus.

Unusual Fire and Explosion Hazards: Vapors may flow along surfaces to distant ignition sources and flash back.

6. SPILL OR LEAK PROCEDURES

Steps to be Taken in Case Material is Released or Spilled:

Ventilate area of spill. Eliminate all sources of ignition. Remove all non-essential personnel from area. Clean-up personnel should wear proper protective equipment and clothing. Absorb material with suitable absorbent and containerize for disposal.

7. SPECIAL PRECAUTIONS

Precautions to be Taken in Handling or Storing: Store in a tightly closed container in a dry, cool, well-ventilated area suitable for flammable liquids.

Other Precautions: Bond and ground containers when transferring liquid.

8. SPECIAL PROTECTION INFORMATION

Respiratory Protection(Specify Type):

A NIOSH/MSHA chemical cartridge respirator should be worn if PEL or TLV is exceeded.

Ventilation:

Local Exhaust: Yes
Mechanical(General): Yes
Special: No
Other: No

Protective Gloves:

Rubber, neoprene, PVC, or equivalent.

Eye Protection:

Splash proof chemical safety goggles should be worn at all times.

Other Protective Clothing or Equipment:

Lab apron, eye wash, and safety shower.

9. PHYSICAL DATA

Molecular Weight: 74.14

Melting Point: 25C

Boiling Point: 83C

Vapor Pressure: 31 at 20C

Vapor Density(Air=1): 2.6

Specific Gravity(H2O=1): 0.78

Percent Volatile by Volume: 100%

Evaporation Rate(H2O=1): No data available

Solubility in Water: Complete

Appearance and Odor: Colorless crystals or liquid with a camphor-like odor.

10. REACTIVITY DATA

Stability: Stable

Conditions to Avoid: Heat, flame, or other sources of ignition.

Incompatibility(Materials to Avoid): Strong oxidizing agents

Hazardous Decomposition Products: COx

Hazardous Polymerization: Will not occur

11. TOXICITY DATA

Toxicity Data: Not listed as causing cancer by NTP, IARC, or OSHA.

Effects of Overexposure:

Acute: See section 3

Chronic: orl-rat LD50: 3500 mg/kg

Conditions Aggravated by Overexposure: None identified

Target Organs: Eyes, skin

Primary Route(s) of Entry: Inhalation, ingestion, eye and skin contact

12. ECOLOGICAL DATA

EPA Waste Numbers: D001, Ignitable waste

13. DISPOSAL INFORMATION

Waste Disposal Methods: Dispose in accordance with all applicable Federal, State and Local regulations.

Always contact a permitted waste disposer (TSD) to assure compliance.

14. TRANSPORT INFORMATION

Description: Butanols, 3, UN1120, II

15. ADDITIONAL INFORMATION

The information provided in this Material Safety Data Sheet represents a compilation of data drawn directly from various sources available to us. Carolina Biological Supply makes no representation or guarantee as to the suitability of this information to a particular application of the substance covered in the Material Safety Data Sheet. Any employer must carefully assess the applicability of any information contained herein in regards to the particular use to which the employer puts the material.

Glossary

ACGIH.....American Conference of Governmental Industrial Hygienists

CAS Number..Chemical Abstracts Service Number

CERCLA.....Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act

DOT.....U.S. Department of Transportation

IARC.....International Agency of Research on Cancer

mppcf.....million particles per cubic foot

N/A.....Not Available

NTP.....National Toxicology Program

OSHA.....Occupational Safety and Health Administration

PEL.....Permissible Exposure Limit

ppm.....parts per million

RCRA.....Resource Conservation and Recovery Act

SARA.....Superfund Amendments and Reauthorization Act

TLV.....Threshold Limit Value

TSCA.....Toxic Substances Control Act

Materials porosos per liofilització (els Liogels)

Resum del projecte:

En aquest treball sobre materials porosos obtinguts per liofilització, s'ha demostrat que es poden produir materials anàlegs al aerogels de sílice mitjançant un procés de congelació i posterior sublimació. Malgrat les dificultats que es presenten en el procés de congelació, s'ha aconseguit un nou producte que hem denominat LIOGELS (per diferenciar-los dels aerogels) amb més o menys graus de monoliticitat segons la composició i el procés realitzat.

S'han estudiat diversos sistemes de congelació, principalment amb nitrogen líquid i en la cambra del liofilitzador a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, però també s'han comparat els resultats de congelacions de gels amb tert-butanol a $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (el tert-butanol fon a $25,69\text{ }^{\circ}\text{C}$).

S'han sintetitzat diferents tipus de gels, de cara a la seva liofilització posterior. Alguns dels gels s'han deixat assecar amb molta cura i molt lentament per produir xerogels monolítics, amb l'objectiu de comparar les estructures dels aerogels, els xerogels i els nous liogels produïts en aquest treball.

Per tal d'aconseguir líquids de rentat que al congelar no trenquessin l'estructura, s'han buscat les mesclures idònies de dissolvents (que no canviessin de volum al congelar).

S'ha instal·lat un equip de liofilització a l'Icmab, que s'ha utilitzat per elaborar les mostres estudiades. L'equip de liofilització té fonamentalment dos modes de funcionament: sublimació a través d'un "manifold" i dins d'una cambra amb safates.

Per a la caracterització de les mostres dels nous materials obtinguts, s'ha utilitzat l'equip BET, i els equips de microscòpia electrònica SEM i TEM de l'ICMAB.

S'han avaluat els resultats obtinguts amb l'equip de porosimetria (BET) i s'han analitzat les fotografies del SEM i del TEM, fent les oportunes comparacions entre aerogels i liogels, i entre aquests i els xerogels.