

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**



### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 1. EQUIPO Y METODOLOGÍA DE MEDIDA

El cromatógrafo utilizado es un Perkin Elmer Autosystem con detector de ionización de llama (FID). Se utiliza la máxima sensibilidad de detección que permite el equipo ya que se inyectan cantidades ínfimas del vapor de las muestras.

La cantidad de muestra inyectada varía entre 0.01 y 5 µl de gas, tomado del espacio de cabeza de los recipientes, mediante jeringas de gases. Inyectando estas cantidades tan pequeñas podemos afirmar que trabajamos a dilución infinita y que no hay interacciones soluto-soluto sino únicamente soluto-fase estacionaria.

La corriente de gas portador es Helio 5.0 al 99.999 % y el rango de flujos utilizado oscila entre 3 y 30 ml/min dependiendo de las dimensiones de la columna en estudio. Los gases utilizados para el detector son oxígeno y aire ultra puros, 5.0 al 99.999 %. El flujo de gas se mide a la salida de la columna con un flujómetro de pompa de jabón y se corrige a 25°C y a 760mm de Hg.

Debido al gradiente de presión en la columna, el flujo varía a lo largo de la misma por lo que se introduce un factor de corrección,  $j$ , de James-Martin y que se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$j = \frac{3 \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1} \quad (28)$$

donde  $P_0$  es la presión atmosférica y  $P_i$  es la presión a la entrada de la columna.

El tiempo muerto de retención  $t_M$ , es el tiempo que tarda el gas inerte en recorrer la columna, es decir, lo que tardaría una muestra si no tuviera ninguna interacción con el soporte sólido. Se calcula matemáticamente por extrapolación, mediante aproximaciones sucesivas de los parámetros A, B y C, de los tiempos de retención de las series de los n-alcanos ( $C_3H_8$  (propano) a  $C_{12}H_{26}$  (dodecano)) a una ecuación<sup>1</sup> exponencial de forma general:

---

<sup>1</sup> R. Lebrón, J.E. Quintanilla, J.A. García Domínguez, Poster PO-TEO-03, 8<sup>as</sup> jornadas de Análisis Instrumental. Barcelona, 22-25 Oct. (1996)

$$t_R = \text{tiempodeelución} - t_M = A + e^{(B+C_n)} \quad (29)$$

donde  $t_R$  es el tiempo de retención y  $n$  es el número de carbonos en la molécula de alcano. El tiempo de elución es el tiempo que tarda la muestra en recorrer la columna después de haber interactuado con el sustrato. El valor de  $t_M$  se calcula a partir de la ecuación 29 para  $n=0$  y así obtenemos el tiempo de retención que es magnitud directamente relacionada con la energía libre de adsorción.

La magnitud que se aplica para el cálculo es el volumen reducido,  $V'_R$ , que se obtiene aplicando la ecuación 30 donde el flujo es el medido a temperatura ambiente  $T_a$  corregido a una temperatura fija de referencia  $T_r$  de 25°C.

$$V'_R = F \left( \frac{T_r}{T_a} \right) (t_R - t_M) \quad (30)$$

## 2. PREPARACIÓN DE COLUMNAS

Las columnas cromatográficas consisten en tubos de teflón de 1/4" y 1/8" de diámetro de longitud variable que se rellenan con la fase estacionaria objeto de estudio.



**Figura 32.- Columnas cromatográficas de 1/4"**

Algunas columnas se han relleno directamente con los polímeros curados y pulverizados, previa tamización, para homogeneizar el tamaño de partícula.

Otras, se han preparado depositando el polímero sobre un soporte de bolitas de vidrio: Lavando las esferas de vidrio con mezcla crómica y dejándolas reposar 45 minutos. Se aclaran con agua y se secan en estufa de aire forzado a 120°C durante 2h para eliminar la humedad. Se disuelve una cantidad de resina, en estado beta, en un disolvente volátil y se añade el soporte de bolas de vidrio previamente pesado. Se deja evaporar bajo agitación. Esta mezcla la introducimos en una estufa a vacío durante 24 h para su secado total y reticulación. Se calcula el peso de resina, pesando las esferas antes y después de

la impregnación. Se introduce el relleno en la columna con ayuda de un vibrador. Se acondicionan las columnas haciendo pasar una corriente de gas helio a una temperatura más alta que la del ensayo, sin sobrepasar los límites de estabilidad de la resina.

### 3. MATERIALES DE ESTUDIO

➤ **Polietileno patrón (PE)**

La columna patrón de referencia es PE, que está preparada con partículas de 1-5  $\mu\text{m}$  de diámetro de tamaño de grano, suministrado por la empresa CEPSA-Centro de Investigación.

➤ **Resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio (BVFE 1)**

Resina formo-fenólica tipo resol en base acuosa. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-03.01.50) y soportada sobre esferas de vidrio suministradas por Sovietec Ibérica.

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS		
Densidad	1.155-1.165	$\text{g/cm}^3$
pH a 20°C	7.0-7.4	
Formaldehído libre	6.9-7.3	%
Fenol libre	0.3-0.7	%
Solubilidad en agua	TOTAL	
Viscosidad 20°C	17-27	cps
Índice de refracción a 25°C	1.445-1.450	
Extracto seco a 135°C	36-38	%
Tiempo de curado a 130°C	13-16	min
Punto de ebullición	60°C	
Punto de inflamación	<55°C	
Temperatura de ignición	400°C	
Agua	55.9	%
Contenido en sólidos	37.5	%
Color	Pardo	
Olor	Característico	

Tabla 8.- Propiedades físico-químicas de la resina fenólica utilizada.

➤ **Resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio (BVFE 2)**

Resina formo-fenólica tipo resol en base acuosa. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-03.01.50) y soportada sobre esferas de vidrio suministradas por Sovietec Ibérica (con diferente longitud y tiempo de curado que la anterior como se detalla en la tabla 8).

➤ **Resina furánica (FU-Y)**

Resina fenólica-furánica. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A (ref: R-06.8616 (BK-60)).

<b>PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS</b>		
<b>Densidad</b>	1.17-1.180	g/cm <sup>3</sup>
<b>pH a 20°C</b>	7.7-8.3	
<b>Formol libre</b>	0-1	%
<b>Fenol libre</b>	0-1	%
<b>Furfurílico libre</b>	57-60	%
<b>Furfurílico total</b>	> 60	%
<b>Viscosidad a 25°C</b>	20-30	cps
<b>Índice de refracción a 20°C</b>	1.502-1.506	
<b>Extracto seco a 135°C</b>	38-41	%
<b>Nitrógeno</b>	0.4-0.6	%
<b>Punto de ebullición</b>	170°C	
<b>Punto de inflamación</b>	<74°C	
<b>Temperatura de ignición</b>	300°C	
<b>Agua</b>	8-122	%
<b>Solubilidad en agua</b>	Poco miscible o inmisible	%
<b>Color</b>	Amarillo	
<b>Olor</b>	Débil, característico	

Tabla 9.- Propiedades físico-químicas más relevantes de la resina furánica utilizada.

➤ **Resina cianoéster (R954-2A)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial suministrado por la casa Hexcel, IM7/954-2, de fibra de carbono y matriz cianoéster. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

<b>PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS</b>		
<b>Densidad</b>	1.24	g/cm <sup>3</sup>
<b>Tg (DMA-G')</b>	191	°C
<b>Absorción humedad</b>	BAJA	
<b>Resistencia a tracción</b>	69	MPa
<b>Módulo elástico a tracción</b>	3	GPa
<b>Módulo elástico a flexión</b>	3	GPa
<b>Resistencia a flexión</b>	117	MPa
<b>Elongación máxima</b>	2.59	%
<b>Relación de Poisson</b>	0.38	
<b>Tiempo curado (177°C)</b>	120	min

**Tabla 10.- Propiedades físicas y mecánicas de la matriz cianoéster utilizada.**

➤ **Resina epoxi (3501-6)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial, AS4/3501-6, suministrado por la casa Hexcel. Es un preimpregnado unidireccional, en el que las fibras están inmersas en una matriz epoxi tipo "TGDDM-DDS" TetraGlicidilDiaminoDifenilMetano-DiaminoDifenilSulfona), polímero termoestable frágil, que ha sido desarrollada para operar a temperaturas de hasta 180°C. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

<b>PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS</b>		
<b>Densidad</b>	1.265	g/cm <sup>3</sup>
<b>Tiempo de curado a 177°C</b>	9	min
<b>Viscosidad mínima</b>	4	poise
<b>Temperatura de viscosidad min.</b>	115	°C
<b>Resistencia a tracción</b>	69	MPa
<b>Módulo elástico a flexión</b>	3.34	GPa
<b>Módulo elástico a tracción</b>	4.40	GPa
<b>Elongación máxima</b>	1.70	%
<b>Relación de Poisson</b>	0.36	

**Tabla 11.- Propiedades generales de la resina epoxi 3501-6.**

➤ **Resina epoxi (8552)**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial, IM7/8552, suministrado por la casa Hexcel. Se trata de un material en forma de cinta unidireccional, constituido por una fibra de carbono de módulo intermedio, muy similar a la fibra AS4, pero con un diámetro de 5µm y una matriz epoxi similar a la 3501-6, pero esta vez modificada con el fin de mejorar la tenacidad del material. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente.

<b>PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS</b>		
<b>Densidad</b>	1.301	g/cm <sup>3</sup>
<b>Tiempo de curado a 177°C</b>	13	min
<b>Viscosidad mínima</b>	30	poise
<b>Temperatura de viscosidad min.</b>	145	°C
<b>Resistencia a tracción</b>	121	MPa
<b>Módulo elástico a tracción</b>	4.7	GPa
<b>Elongación máxima</b>	4	%
<b>Color</b>	amarillo	

**Tabla 12.- Propiedades generales resina epoxi 8552.**

En la tabla 13 se detallan las principales características de las columnas que se han estudiado por IGC.

Nombre	$\Phi_{col}$ "	Longitud cm	relleno g	$\Phi_{part}$	Material Columna	Condiciones de curado	Condiciones de acondicionamiento
PE	1/8"	58	2,301	1,000 $\mu\text{m}$	Polietileno*		2 días 70°C 5ml/min
BVFE-1	1/8"	100	2,122	0,353-0,177mm	Resina FE1 s/BV	1 día de curado 140°C 10ml/min	3 días a 40°C 3,3 ml/min
BVFE-2	1/8"	150	7,450	0,353-0,177 mm	ResinaFE1 s/BV	1 día de curado 140°C 10ml/min	1 día 140°C 10m/min
FU-Y	1/8"	75	1,682	polvo	Resina FUY curada	2 día de curado 100°C 5ml/min	1 noche 100°C 14,8ml/min
R954-2A	1/4"	207	47,680	0,353-0,177mm	Resina Cianoéster R954-2A s/BV	177°C 2 horas	1 noche 70°C 7,4ml/min
R3501-6	1/4"	200	42,600	0,353-0,177mm	Resina 3501-6 epoxi s/BV	1 días 80°C	1 noche 80°C 5ml/min
R8552	1/4"	200	36,270	0,353-0,177mm	Resina 8552-1 epoxi s/BV	2 días 80°C	2 días 80°C 5ml/min

**Tabla 13.- Características de las columnas objeto de estudio por IGC.**

\*Bolas Vidrio proporcionadas por Sovietec Ibérica.

#### 4. PATRONES VOLÁTILES PARA EL ESTUDIO DE SUPERFICIES POR IGC

Los patrones volátiles inyectados para el estudio del sustrato sólido son todos disolventes Scharlau o Merck de calidad HPLC y son los siguientes:

Serie de n-alcanos (RH), serie de n- alcoholes (ROH) , cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), acetato de etilo ( $\text{CH}_3\text{COOEt}$ ), éter ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), tetrahidrofurano (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) e isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ).

La inyección de los patrones volátiles se realiza con jeringas SGE de gases. Se toma una pequeña cantidad del espacio de cabeza de los recipientes que contienen los patrones, de 1 a 10  $\mu\text{l}$  de



muestra, y se inyecta en el cromatógrafo. El número de inyecciones realizadas oscila entre tres y cinco por patrón.

Los distintos patrones empleados en este estudio se describen a continuación.

## 4.1. SERIES HOMÓLOGAS

### *n*-alcanos

Los alcanos tienen poca afinidad química hacia otras moléculas y son químicamente inertes frente a la mayoría de los reactivos de uso común en química orgánica.

Las moléculas de alcanos se atraen entre sí por efecto de las de **fuerzas dispersivas de VdW**. Como podría esperarse, estas fuerzas aumentan con el tamaño de la molécula lo que se traduce en un incremento del punto de ebullición y disminución de la presión de vapor. Los alcanos ramificados tienen una forma más esférica que los alcanos de cadena lineal; como resultado, tienen menor área superficial, menos fuerzas de VdW y consecuentemente puntos de ebullición más bajos.

Como el momento dipolar del metano es cero, el momento dipolar del grupo metilo es igual al del cuarto enlace C-H (en el metano) y se halla dirigido a lo largo de este eje. Por tanto la sustitución del hidrógeno por un grupo metilo no es de esperar que altere el momento dipolar, es decir, el momento dipolar de todos los alcanos, lineales o ramificados, será cero. En la práctica se comprueba que esto es cierto. Se deduce de aquí que la electronegatividad de todos los grupos alquilo es igual a la del hidrógeno, es decir, cero.

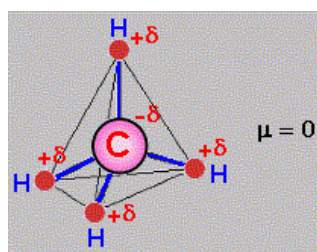


Figura 33.-Representación momento dipolar de la molécula de metano.

### *n*-alcoholes

Se denominan alcoholes a aquellos hidrocarburos saturados o alcanos, que contienen un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente.

Las propiedades químicas de los alcoholes están relacionados con la naturaleza polar del grupo -OH, que además es capaz de formar enlaces de hidrogeno con moléculas adyacentes.

Como hemos dicho anteriormente, la molécula de n-alcohol R-OH consta de dos partes, por un lado la cadena alquílica -R y por otro el grupo hidroxilo -OH. Por tanto las moléculas de n-alcoholes tendrán por un lado interacciones específicas, producidas por el grupo -OH y por otro interacciones no específicas o de tipo London producidas por la cadena alquílica.

### ***n*-alquilbencenos**

Los alquilbencenos son la serie homóloga que resulta al ir añadiendo grupos CH<sub>2</sub> al anillo bencénico. De esta forma resultan moléculas que, por una parte interaccionarán como una cadena alquílica y por la otra, como un anillo aromático.

Se pueden representar como PhR. El anillo bencénico tiene una nube de electrones  $\pi$  deslocalizados lo que implica una movilidad alta de éstos que a su vez, hace que este grupo sea un punto preferencial para las superficies con grupos no específicos o apolares con las que interacciona con fuerzas de tipo London.

## **4.2. PATRONES ÁCIDO-BASE**

Los patrones predominantemente ácidos que vamos a utilizar son el cloroformo y el cloruro de metileno. Ambos son compuestos covalentes, insolubles en agua, por lo que no forman enlaces de hidrógeno.

Los patrones anfóteros utilizados en nuestro trabajo son acetato de etilo, acetonitrilo y acetona. Los patrones predominantemente básicos son el éter dietílico y el tetrahidrofurano.

Los valores de AN y DN utilizados se encuentran en la bibliografía,<sup>71,72</sup> normalizados de acuerdo con la propuesta de Mukhopadhyay<sup>73</sup> y expresados en kcal/mol son los que se muestran en la siguiente tabla:

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
CHCl <sub>3</sub>	9,2	5,4	0,0	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	5,0	2,5	17,0	3,40	6,78
CH <sub>3</sub> COOEt	3,7	1,5	17,1	4,60	11,20
Et <sub>2</sub> O	1,6	1,4	19,2	12,31	13,61
THF	3,2	0,5	20,0	6,25	36,55
CH <sub>3</sub> CN	7,7	4,7	14,1	1,83	3,00
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,2	3,9	0,0	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	13,4	9,01	29,0	2,16	3,20
MeOH	16,6	12,0	19,0	1,14	1,58
EtOH	15,2	10,3	20,0	1,32	1,93
ButOH	14,7	9,1			
H <sub>2</sub> O	21,9	15,1	18,0	0,82	1,19

Tabla 14.- Valores de AN, AN\* y DN de varios patrones polares según bibliografía.

donde AN son los valores derivados de las mediciones de Gutmann<sup>71</sup> y AN\* son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes.<sup>72</sup>

### ***ANs y DNs de los patrones polares, en unidades de adsorción cromatográfica***

Nosotros hemos recalculado estos valores a partir de las energías de adsorción cromatográfica de los patrones polares sobre la superficie apolar de referencia, el PE, considerando que se producen interacciones de Debye, que dependen de las características polares de las moléculas patrón. Se ha asumido la relación DN/AN de los distintos patrones dados por la bibliografía de la tabla anterior, ya que los AN y DN ahí mostrados se suponen en la misma escala.

Las unidades en las que pueden expresarse las energías de adsorción cromatográfica de los distintos patrones inyectados pueden ser varias:

- **Energía por unidad de área**, como **mJ/m<sup>2</sup>**, en este caso debemos de estimar el área de adsorción del patrón. Nosotros utilizamos las áreas de las moléculas calculadas con los radios atómicos según Gutiérrez y col<sup>74</sup> admitiendo un valor de 6 Å<sup>2</sup> para el área del grupo metileno.
- **Energía por mol**, como **kJ ó kcal/mol**. En este caso debemos especificar a que molécula o grupo de moléculas esta referido el mol.
- **Índice de CH<sub>2</sub> (I<sub>s</sub>)**, el cual es la energía de adsorción expresada en número de grupos metileno. Esta cantidad se calcula dividiendo la energía de interacción de cada patrón

polar sobre la superficie en estudio (S) en kJ/mol, por la energía de interacción del grupo CH<sub>2</sub> en kJ/mol, que se obtiene de la recta de adsorción de los n-alcános en dicha superficie. Estas unidades de energía son **específicas de cada columna y temperatura**.

Un hecho singular es que la representación de las energías de adsorción de los patrones polares sobre PE se muestran dependientes de sus respectivos ANs y DN:

- La representación de la adsorción  $W_a/AN$  frente a  $DN/AN$  de los distintos patrones polares en PE, se aproxima a una recta, y esto no es achacable a interacciones tipo Keesom ya que el PE no tiene dipolos en su superficie, por lo que se deduce que son debidas a interacciones de Debye. Esto ocurre tanto si se utilizan los valores de Gutmann como los corregidos de Riddle-Fowkes.
- Con este supuesto se han podido representar las rectas de Debye sobre PE. A partir de ellas se hace una propuesta para expresar en una ecuación las energías de Debye con la que calculamos  $AN+DN$  de cada patrón polar.
- Con estos valores de  $AN+DN$  y los de  $DN/AN$  de la bibliografía, se pueden recalculan los valores de  $AN$  y  $DN$  de cada patrón polar en unidades de adsorción cromatográfica ( $I_{PE}$ ).

Estos valores se normalizan refiriéndolos a una unidad de área de adsorción fija, la del grupo metileno, es decir  $6 \text{ \AA}^2$ . Las áreas de adsorción aplicadas son las que se calculan según se describe en el apartado siguiente.

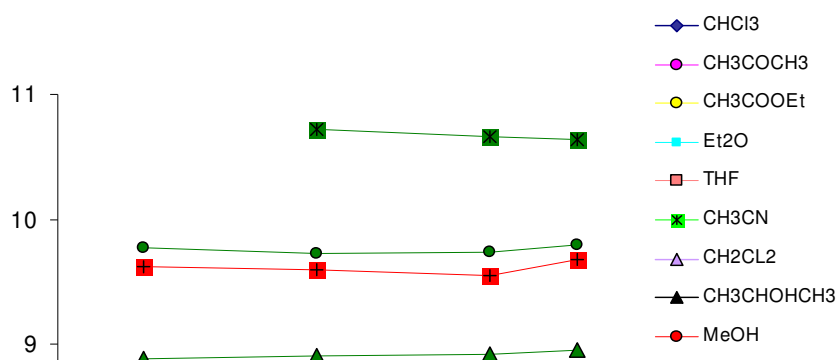
Los valores de ANs y DNs se muestran en la tabla 15, obtenidos con la recta de Debye con los siguientes patrones polares: Acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, metanol y etanol.

PATRONES	AN I <sub>PE</sub> /6 Å <sup>2</sup>	AN* I <sub>PE</sub> /6 Å <sup>2</sup>	DN I <sub>PE</sub> /6 Å <sup>2</sup>	DN* I <sub>PE</sub> /6 Å <sup>2</sup>
CHCl <sub>3</sub>	0,3782	0,2474	1,5771	1,7079
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0,2943	0,1667	1,1205	1,2481
CH <sub>3</sub> COOEt	0,1380	0,0607	0,7316	0,8089
Et <sub>2</sub> O	0,0567	0,0583	0,2601	0,2585
THF	0,1514	0,0271	0,8488	0,9731
CH <sub>3</sub> CN	0,7446	0,5259	2,5761	2,7948
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,4502	0,2396	1,8212	2,0319
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	0,5217	0,6115	0,4767	0,3869
MeOH	1,5687	1,8508	1,7396	1,4574
EtOH	0,8474	1,0164	0,7486	0,5796
PrOH	0,6020	0,6773	0,5192	0,4439
ButOH	0,4700	0,5089	0,3979	0,3590
PentOH	0,3896	0,4097	0,3339	0,3139
HexOH	0,3334	0,3445	0,2893	0,2782
HeptOH	0,2910	0,2983	0,2535	0,2461
-OH	3,8425	3,9437	3,2855	3,1842

**Tabla 15.- Valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área, utilizados en este trabajo derivados de los datos de Gutmann y Riddle-Fowkes.**

Donde AN y DN son los valores derivados de las mediciones de Gutmann<sup>71</sup> y AN\* y DN\*, son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes.<sup>72</sup>

Estos valores no dependen prácticamente de la temperatura, puesto que hemos comprobado experimentalmente que los I<sub>PE</sub> de los patrones polares son constantes en el rango de temperaturas de medida, como se muestra en la figura 34.



**Figura 34.- Representación de la variación de los  $I_{PE}$  de los patrones polares a distintas temperaturas, sobre la columna de PE.**

### ***El problema de las áreas de adsorción***

Los valores de acidez (AN) y basicidad (DN) que se encuentran en la bibliografía y que son la base documental de este trabajo, no tienen en cuenta las dimensiones de las moléculas. En IGC, el fenómeno que nos permite adquirir información del sólido en estudio es la energía de adsorción entre las moléculas volátiles utilizadas como patrones y la fase estacionaria que constituye el problema.

Los valores que se obtienen para la componente de London en todos los trabajos publicados, se basan en la aceptación de un valor determinado de **área de contacto** para el grupo metileno de la serie de los alcanos, de  $6 \text{ \AA}^2$ .

En este trabajo se calculan las interacciones ácido-base de modo que sus valores puedan compararse con las interacciones dispersivas que se obtienen con la energía de adsorción del grupo metileno de los alcanos, y con ello se pretende obtener unos valores de componente ácida y básica de la

superficie en estudio, que estén **en la misma escala de medida** que los valores de la componente de London de la misma.

Esto implica un cálculo de *superficies de contacto* en la adsorción soluto-fase estacionaria, de cada una de las moléculas utilizadas como patrones polares. Hay una enorme profusión de datos de volúmenes moleculares en la bibliografía. Nosotros hemos calculado unos valores de volúmenes considerando cada átomo como una esfera tomando los valores de los radios atómicos de la bibliografía<sup>2</sup> y considerando que en la molécula el volumen es la suma de los volúmenes de los átomos que la integran.

Hemos considerado como área de contacto en la adsorción, el área de la “sombra” de las distintas esferas que constituyen las moléculas, es decir el área de las circunferencias correspondientes a cada esfera y hemos considerado que el área de adsorción de la molécula es la suma de las áreas de sus átomos integrantes. Hemos normalizado los valores obtenidos tomando como referencia el valor de  $6 \text{ \AA}^2$  del grupo metileno. Los valores así calculados para cada componente de referencia son los que se encuentran en la tabla siguiente:

---

<sup>2</sup> D. R. Lide, *Handbook de Chemistry and Physics*, 82<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, FL, P. 9-17 (2001-2002).

Componente	área de la sombra calculada Å <sup>2</sup>	área sombra/área CH <sub>2</sub> (s.u.)	área normalizada Å <sup>2</sup>	área de fracción alquílica Å <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub>	2,52	1,000	6,00	6,00
CH <sub>3</sub>	2,85	1,133	6,80	6,80
CH <sub>4</sub>	3,19	1,266	7,59	7,59
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	5,71	2,266	13,59	13,59
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8,23	3,266	19,59	19,59
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10,75	4,266	25,59	25,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	13,27	5,266	31,59	31,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	15,79	6,266	37,59	37,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	18,31	7,266	43,59	43,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	20,83	8,266	49,59	49,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	23,35	9,266	55,59	55,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	25,87	10,266	61,59	61,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	28,39	11,266	67,59	67,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	30,91	12,266	73,59	73,59
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	40,99	16,266	97,59	97,59
CHCl <sub>3</sub>	11,50	4,561	27,37	5,20
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	8,26	3,279	19,67	13,59
CH <sub>3</sub> COOEt	12,17	4,827	28,96	19,59
Et <sub>2</sub> O	12,13	4,814	28,89	25,59
THF	11,46	4,549	27,29	24,00
CH <sub>3</sub> CN	5,34	2,120	12,72	6,80
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8,73	3,463	20,78	6,00
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	9,28	3,681	22,09	18,80
MeOH	4,57	1,814	10,89	6,80
EtOH	7,09	2,814	16,89	12,80
PrOH	9,61	3,814	22,89	18,80
ButOH	12,13	4,814	28,89	24,80
PentOH	14,65	5,814	34,89	30,80
HexOH	17,17	6,814	40,89	36,80
HeptOH	19,69	7,814	46,89	42,80
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Ph)	11,23	4,456	26,74	26,74
CH <sub>3</sub> Ph	13,75	5,456	32,74	32,74
Et Ph	16,61	6,589	39,54	39,54
Pr Ph	19,46	7,722	46,33	46,33
Bu Ph	22,32	8,855	53,13	53,13
-OH	1,72	0,681	4,09	0,00

**Tabla 16.- Áreas de adsorción de las distintas moléculas patrón y la normalización de las mismas tomando como referencia los 6 Å<sup>2</sup> del grupo metileno.**

donde la cuarta columna de esta tabla representa el área, que calculada del mismo modo, corresponde a la fracción no polar (alquílica) de cada molécula patrón.

Los valores así obtenidos se comparan con los obtenidos por Dorris y Gray en el año 1979<sup>3</sup> utilizando la relación  $1,33 \cdot (M/N \cdot \rho)^{2/3}$  (donde M es el peso molecular, N el Número de Avogadro y  $\rho$  la densidad de cada patrón), y con los que han difundido otros autores en el campo de la IGC obtenidos por

<sup>3</sup> G. M. Dorris and D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci.* **71**, p. 93 (1979)



distintos métodos. Esta comparación se muestra en la figura 42. Se puede observar que los valores obtenidos por nosotros coinciden muy bien con los utilizados por Donnet en 1992, y a su vez son directamente proporcionales a los dados por Gray, aunque difieren en su valor.

Todos los cálculos que se realizan en este trabajo se realizan tomando como referencia el valor de  $6 \text{ \AA}^2$ , que corresponde al área de adsorción del grupo metileno.

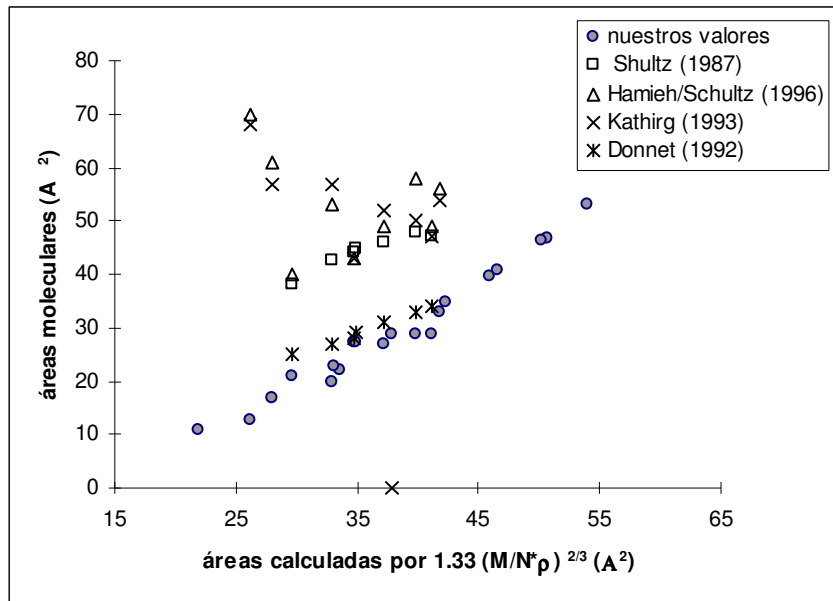


Figura 42.- Comparación de las áreas obtenidas por distintos métodos y autores.

## 5. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

### 5.1. CONSIDERACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE DEBYE

Como se indica en la parte de antecedentes, las interacciones de VdW pueden ser de tres tipos principalmente<sup>58</sup>: interacciones Keesom (dipolo-dipolo), interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) e interacciones de London (dipolo inducido-dipolo inducido).

Hasta ahora las interacciones de Debye entre los patrones y la fase estacionaria se ignoraban o despreciaban en los trabajos publicados de IGC. Nuestra propuesta es introducirlas en los cálculos.<sup>74</sup>

Si separamos los distintos centros activos de una superficie S (objeto de estudio) en centros dadores y aceptores de electrones, la ecuación 20, anteriormente descrita en los antecedentes

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (20)$$

se transforma en

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^A + \gamma_s^B \quad (31)$$

en la que se desglosa  $\gamma^{sp}$  en  $\gamma^A$  y  $\gamma^B$  que representan la energía libre superficial debida a los centros activos ácidos/básicos o lo que es lo mismo, aceptores/dadores de electrones de la superficie.

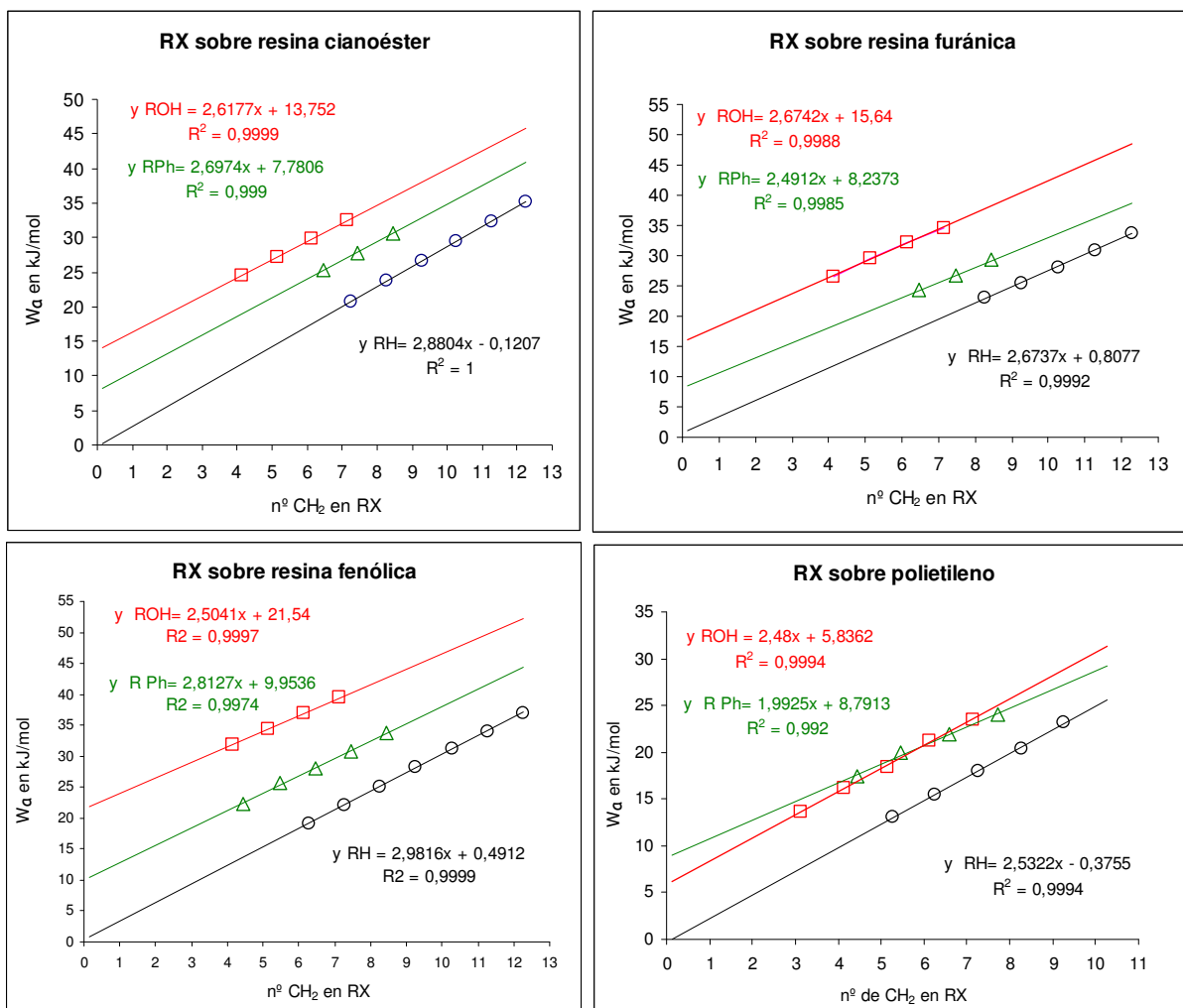
A su vez los patrones, en la mayoría de los casos, tienen ambos tipos de interactividad potencial en la molécula, una parte apolar (R) y otra parte que representa los centros activos polares (X). Se representan las series homólogas patrones como **RX**, donde X=H en los alcanos, X=OH en los alcoholes y X=Ph en los aromáticos (radical fenilo).

La utilización de series homólogas como patrones tiene las siguientes ventajas:

- Toda serie homóloga inyectada en una columna de cromatografía de gases da como resultado una recta si se representa  $W_a$  frente al  $n^\circ$  de carbonos (o de  $\text{CH}_2$ ) de los miembros de la serie.
- En la serie de los alcanos, RH, la ordenada en el origen de esa recta tiende a cero, y la pendiente es el valor de la interacción del grupo  $\text{CH}_2$  en esa columna.

- En la serie homóloga de los alcoholes, ROH, y alquibencenos, RPh, la ordenada en el origen viene a representar la adsorción debida al grupo hidroxilo, -OH, y fenilo, -Ph, respectivamente.

En la figura 43 se muestran las rectas de las energías de adsorción de las tres series homólogas utilizadas frente al número de CH<sub>2</sub> en RX, sobre varias columnas estudiadas



**Figura 43.- Representación de Wa (en kJ/mol) frente a n° de CH<sub>2</sub> en RX, para las series homólogas RH, ROH y RPh sobre PE y algunas de las resinas estudiadas.**

La posibilidad de medir con bastante exactitud la adsorción debida al grupo OH o Ph sobre una superficie en estudio, es de gran utilidad para lograr los objetivos propuestos en esta tesis.

En los patrones ácido-base la estimación de la parte "R" y la parte "X" es más compleja, pero siguiendo los mismos criterios que en el cálculo de las áreas de adsorción, se estima en principio que la

fracción hidrocarbonada de la molécula se comporta como alcano, y la fracción no hidrocarbonada es la responsable de las interacciones específicas.

Por lo que el trabajo de adsorción de cada patrón (RX) con una superficie heterogénea S será el sumatorio de los siguientes términos:

$$W_{aTOTAL} (RX - S) = W_{aLondon} (R - \gamma_S^d) + W_{aDebye} (R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom} (X - \gamma_S^{AyB}) \quad (32)$$

donde  $W_{aLondon} (R - \gamma_S^d)$  representa el trabajo de interacción de la parte apolar del patrón con los centros no específicos de la superficie S,  $W_{aKeesom} (X - \gamma_S^{AyB})$  representa la interacción ácido-base entre la molécula patrón y los centros activos de la superficie S, y los otros dos términos,  $W_{aDebye} (R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X - \gamma_S^d)$ , tienen en cuenta las interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) entre los patrones y la superficie S.

### ➤ **Serie homóloga RH**

Cuando se inyectan n-alcenos en cualquier superficie S, se obtiene una recta cuando se representa  $W_a$  frente al número de  $CH_2$  de los miembros de la serie. De la pendiente de la línea obtenida se deriva  $W_{aCH_2}$  (energía de adsorción de un grupo metileno en S).

Este trabajo de adhesión es estrictamente una interacción de tipo London **solamente cuando la superficie sólida es totalmente apolar** como es el caso del PE, pero sobre superficies heterogéneas como las de estudio,  $W_{aCH_2}$  incluye también las interacciones dipolo-dipolo inducido de tipo Debye. Por tanto debemos utilizar la siguiente expresión

$$W_{aCH_2RH} = W_{aCH_2London} + W_{aCH_2Debye} \quad (36)$$

donde, de acuerdo con la expresión de Fowkes,<sup>4</sup> ec. 20

$$W_{aCH_2London} = 2(\gamma_S^d \gamma_{CH_2}^d)^{1/2} \quad (37)$$

Y de acuerdo con la propuesta Gutiérrez y col.<sup>74</sup>

$$W_{aCH_2Debye} = \gamma_{CH_2}^d (K_{aS} + K_{bS}) \quad (38)$$

<sup>4</sup> F.M. Fowkes, *Ing. Eng. Chem*, 56, 40 (1964)

Paralelamente al inyectar moléculas polares en una fase estacionaria de polietileno (PE), también se producirán interacciones de Debye, de los grupos polares de los patrones con la superficie apolar del PE.

➤ **Serie homóloga ROH**

Nosotros utilizamos la serie homóloga de los n-alcoholes como patrones ya que son moléculas heterogéneas. La cadena es de la misma naturaleza que los hidrocarburos y el grupo hidroxilo es un dipolo permanente de carácter anfótero. Cada alcohol tendrá, al entrar en contacto con una superficie heterogénea S, una mezcla de energías de interacción, por una parte de la cadena alquílica (R) y por otro del radical hidroxilo (OH).

Nosotros consideramos este trabajo de adhesión  $W_{a\text{ROH}}$  como el resultado del sumatorio del trabajo de adhesión de la cadena y del grupo hidroxilo

$$W_{a\text{ROH}} = W_{a\text{R}} + W_{a\text{OH}} \quad (39)$$

La cadena alquílica de los n- alcoholes se comporta como la cadena de hidrocarburo y obtenemos también una recta cuando representamos la energía de adsorción de ROH frente al número de grupos  $\text{CH}_2$ . De la pendiente de esta recta, podemos obtener  $W_{a\text{CH}_2\text{enROH}}$  y

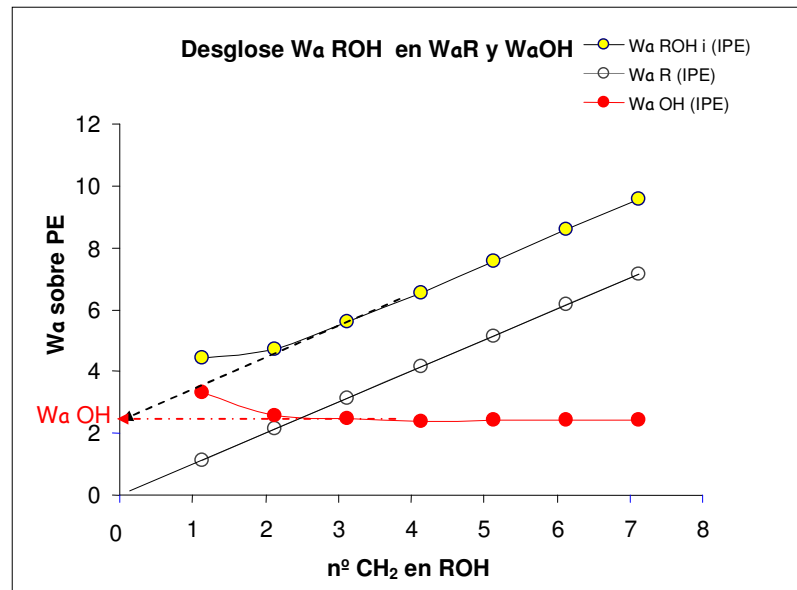
$$W_{a\text{R}} = n * (W_{a\text{CH}_2\text{enROH}}) \quad (40)$$

donde n es el número de grupos  $\text{CH}_2$  en -R.

La ecuación 40 nos permite calcular  $W_{a\text{OH}}$  de todos los miembros de la serie ROH.

***ROH sobre polietileno (PE): desglose de la parte polar y apolar de los miembros de la serie***

En la figura 44 se muestra  $W_{a\text{ROH}}$ ,  $W_{a\text{R}}$  y  $W_{a\text{OH}}$  de los distintos miembros de la serie ROH, sobre una columna patrón de PE.



**Figura 44.- Desglose de la energía libre de adsorción de la serie ROH sobre PE.**

En esta figura se muestra cómo se determina la energía de adsorción del grupo OH.

El grupo hidroxilo es un dipolo puro y no tiene posibilidad de producir interacciones tipo London por lo que su trabajo de adsorción puede ser expresado en dos términos

$$W_{aOH} = W_{aOHDebye} + W_{aOHKeesom} \quad (41)$$

el primer término incluye la interacción de Debye del dipolo OH con la componente dispersiva de la superficie sólida de acuerdo con la propuesta de Gutierrez<sup>74</sup>

$$W_{aOHDebye} = \gamma_s^d (AN_{OH} + DN_{OH}) \quad (42)$$

y el segundo término incluye la interacción ácido-base del grupo -OH con los centros ácidos y básicos en la superficie del sólido. Aceptando las ecuaciones más simples utilizadas en la literatura.<sup>70</sup>

$$W_{aOH Keesom} = K_{aS} * DN_{OH} + K_{bS} * AN_{OH} \quad (43)$$

**Este término será igual a 0, cuando interaccionan los ROH con PE.**

El PE, por tanto, nos permite, calcular **(AN+DN) del grupo hidroxilo.**

### Cálculo de AN y DN de cada término de la serie

En la bibliografía sólo se encuentran datos de AN y DN para tres alcoholes (metanol, etanol y n-butanol) que son los que se muestran a continuación (ver la tabla 9), donde AN son los proporcionados por Gutmann y AN\* los corregidos por Riddle-Fowkes.

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
MeOH	16,6	12,0	19,0	1,14	1,58
EtOH	15,2	10,3	20,0	1,32	1,93
ButOH	14,7	9,1			

El carácter ácido de estos tres alcoholes es debido al dipolo  $-OH$ , que por el efecto inductivo de la cadena alquílica y su influencia sobre el carbono terminal es máximo en el metanol (MeOH) y va tendiendo exponencialmente a un valor constante a medida que aumenta el número de  $CH_2$  en la cadena alquílica. Esto permite mediante un ajuste matemático a una curva exponencial ( $y=e^{(A+Bx)}$ ), calcular los valores de AN o AN\* de todos los términos de la serie.

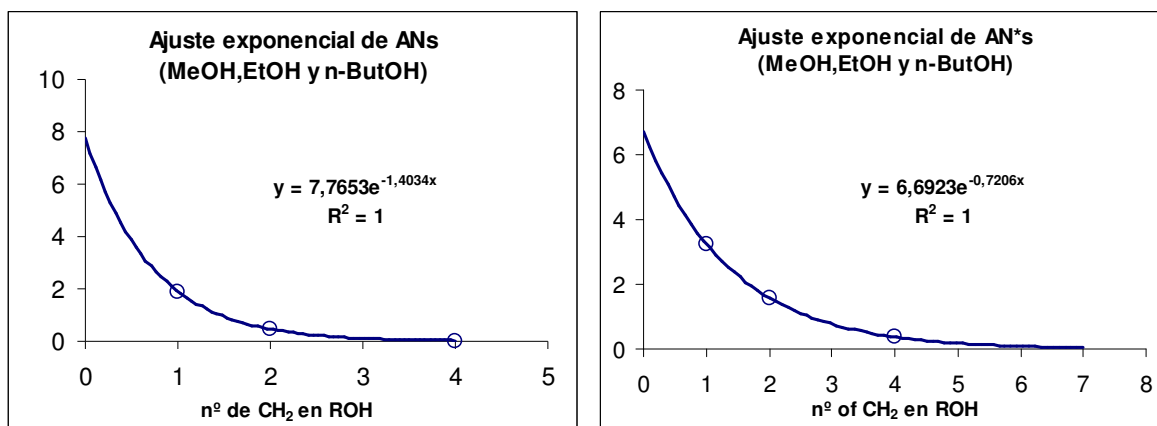


Figura 45.- Ajuste exponencial de AN y AN\* dados en la bibliografía.

Los valores así calculados son los que se muestran en la tabla 17:

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN* kcal/mol
MeOH	16,6	12,0	19,00	19,00
EtOH	15,2	10,3	20,00	20,00
PrOH	<b>14,7</b>	<b>9,5</b>		
ButOH	14,7	9,1		
PentOH	<b>14,7</b>	<b>8,9</b>		
HexOH	<b>14,7</b>	<b>8,8</b>		
HeptOH	<b>14,7</b>	<b>8,8</b>		
-OH	<b>14,7</b>	<b>8,8</b>		
<b>** valores calculados en negrita</b>				

**Tabla 17.- Valores de AN, AN\*, DN y DN\* de los miembros de la serie ROH en las escalas de la bibliografía.**

Donde el valor de AN para el grupo OH es al que tiende la serie cuando el efecto inductivo de la cadena disminuye.

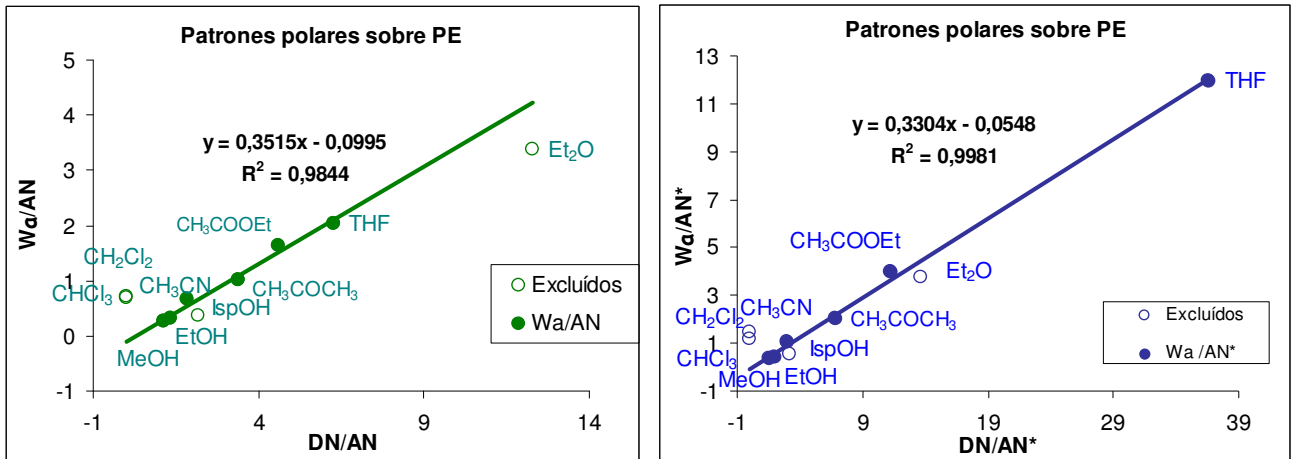
A partir de éstos, los valores de DN/AN en estas mismas escalas, se hallan por interpolación en las rectas de Debye (figura 46) mostradas en el apartado siguiente. Estos valores, recogidos en el tabla general de patrones polares del apartado siguiente, tienen en consideración que la adsorción total de cada alcohol se debe a la suma de la adsorción de la cadena apolar más la adsorción del dipolo-OH y a su vez se han normalizado a una superficie de contacto de referencia ( $6\text{Å}^2$ ).

### ➤ **Patrones polares RX**

De acuerdo con la propuesta de Gutiérrez y col.<sup>74</sup> recalculamos los valores de AN y DN de los patrones polares a través de sus  $I_{PE}$  en polietileno, tomando las relaciones DN/AN de la bibliografía.

La adsorción de los patrones polares con el PE está dominada principalmente por interacciones de Debye, que se hacen patentes al representar  $W_a/AN$  frente a DN/AN de la bibliografía.





**Figura 46.- Interacciones de Debye de los patrones polares sobre PE, escalas de Gutmann (verde) y Riddle-Fowkes (azul).**

La ecuación de la recta de Debye se obtiene de los valores de adsorción de los siguientes patrones: acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, acetonitrilo, metanol y etanol. La ecuación permite ajustar los valores de DN/AN de los patrones excluidos y hallar por interpolación los valores de DN/AN de aquellos patrones cuyos ANs son conocidos pero no sus DNs, como es el caso de los miembros de la serie de los alcoholes y en consecuencia del dipolo –OH.

Estas rectas de Debye se reconstruyen en unidades de energía por unidad de área ( $I_{PE}/6\text{\AA}^2$ ) teniendo en consideración, y restando del total de la adsorción la cuota correspondiente a la parte apolar de la molécula.

### **Patrones polares (RX) sobre polietileno (PE): interacciones de Debye**

La ecuación 32

$$W_{aTOTAL}(RX - S) = W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) + W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB}) \quad (32)$$

que incluye todos los términos que se consideran en la adsorción de cada patrón polar con una superficie cualquiera S, queda reducida para el caso del PE en la siguiente:

$$W_{aTOTAL}(RX - PE) = W_{aLondon}(R - \gamma_{PE}^d) + W_{aDebye}(X - \gamma_{PE}^d) \quad (44)$$

donde el primer término es la interacción de London de la parte apolar del patrón con el PE, y el segundo término representa la interacción de la parte polar del patrón con el PE. Desarrollando las expresiones de Fowkes<sup>35</sup> y Gutiérrez y col.<sup>74</sup> respectivamente resulta,

$$W_{aTOTAL} (RX - PE) = 2(\gamma_R^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} + \gamma_{PE}^d (AN_X - DN_X) \quad (45)$$

conocido el valor de  $\gamma_R^d$ , calculamos  $(AN_x + DN_x)$  de cada patrón en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área ( $I_{PE}/6\text{Å}^2$ ).  $\gamma_R^d$  se calcula mediante asumiendo que la parte alquílica de los patrones (R) se comporta como el equivalente en la parte de los alcanos, y  $\gamma_{PE}^d$  se mide inyectando la serie de los alcanos (RH) sobre PE.

Una vez calculados los valores de DN/AN de todos los patrones por interpolación en la resta de Debye y la suma de  $(AN + DN)$  de cada uno, se obtienen los ANs y DNs utilizados en esta tesis ya incluidos en la tabla 10.

**Se han calculado:**

**1. Los valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica, ( $I_{PE}/6\text{Å}^2$ ), de los distintos patrones polares inyectando éstos sobre PE y aplicando la siguiente ecuación:**

$$W_{aTOTAL} (RX - PE) = 2(\gamma_R^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} + \gamma_{PE}^d (AN_X - DN_X)$$

**donde el primer término es la interacción de London de la parte apolar del patrón y el segundo término representa la interacción de la parte polar, con el PE.**

**2. Los valores de  $\gamma_R^d$  de cada patrón, asumiendo que la parte alquílica de los patrones se comporta como el alcano equivalente del mismo tamaño molecular.**

**El conocimiento de las áreas de contacto de los patrones polares ha permitido deducir estos valores de ANs, DNs y  $\gamma_R^d$  en energías por unidad de área.**

## 5.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE MATRICES ORGÁNICAS POLIMERIZADAS

El primer objetivo de esta tesis es encontrar las distintas componentes de la energía superficial de los polímeros en estudio *en unidades equivalentes*, de modo que se pueda tener una visión realista de la proporción polar-apolar y ácido-base de las mismas.

### ***Unificación de unidades de energía superficial y de adsorción***

La inyección de los patrones en las columnas que contienen las resinas, nos proporcionan un valor de energía de interacción  $W_{a\text{ RX}}$  en kJ/mol, de cada uno de ellos con la columna, que se deriva del logaritmo de sus  $V_R$  tal y como se ha descrito en los antecedentes de este trabajo.

Este valor se puede expresar en índice de  $\text{CH}_2$  ( $I_S$ ) dividiendo estas magnitudes por  $W_{a\text{ CH}_2}$  en kJ/mol, valor que se obtiene de la pendiente de la recta de los alcanos en la columna S. Este índice es una medida de energía de adsorción *propio de cada columna*.

Para traducir estos valores en energías por unidad de superficie, es necesario dividir éstas por la superficie de interacción de cada molécula patrón, con lo que se obtienen unos datos de adsorción en  $I_S/6\text{Å}^2$ .

Los valores de AN y DN calculados y que se encuentran en la tabla 10, están en unidades de  $I_{PE}/6\text{Å}^2$ , por lo que es necesaria su conversión a  $I_S/6\text{Å}^2$  para cada columna, para tener todos los términos de la ecuación 32

$$W_a(I_S) = W_a(I_{PE}) \left( \frac{W_{a\text{CH}_2 \text{ en PE}} \text{ en kJ / mol}}{W_{a\text{CH}_2 \text{ en S}} \text{ en kJ / mol}} \right) \quad (46)$$

ecuación que es igualmente aplicable a las distintos componentes de la energía superficial, y por tanto, a los valores de AN y DN que se han determinado en PE.

### ***Determinación de $\gamma_s^d$ , $K_{aS}$ y $K_{bS}$ de cualquier superficie sólida en $\text{mJ/m}^2$***

La determinación de las componentes apolar, ácida y básica de una superficie S cualquiera, se hace planteando la ecuación 32 para cada patrón: alcanos, alcoholes y polares.

$$W_{a\text{TOTAL}}(RX - S) = W_{a\text{London}}(R - \gamma_S^d) + W_{a\text{Debye}}(R - \gamma_S^{\text{AyB}}) + W_{a\text{Debye}}(X - \gamma_S^d) + W_{a\text{Keesom}}(X - \gamma_S^{\text{AyB}})$$

donde  $W_{a\text{TOTAL}}(RX - S)$  es el valor experimental hallado por cromatografía,

$$W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) = 2(\gamma_S^d \gamma_R^d)^{1/2} \quad (47)$$

$$W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) = \gamma_R^d (K_{aS} + K_{bS}) \quad (48)$$

$$W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) = \gamma_S^d (AN + DN) \quad (49)$$

$$W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB}) = (K_{aS}DN + K_{bS}AN) \quad (50)$$

De todos los términos incluidos en las ecuaciones 47, 48, 49 y 50 solamente son incógnitas:  $\gamma_S^d$ ,  $K_{aS}$  y  $K_{bS}$ . Sólo hay que plantear un sistema de tres ecuaciones con tres patrones para hallar estos valores.

En esta tesis se plantea un sistema de 10 ecuaciones con los siguientes patrones:  $\text{CH}_3\text{COOEt}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{H}_2$ ,  $\text{IsprOH}$  ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ),  $\text{PrOH}$ ,  $\text{ButOH}$ ,  $\text{PentOH}$ ,  $\text{HexOH}$ ,  $\text{HepOH}$  y el grupo hidroxilo  $-\text{OH}$ .

Los valores de  $\gamma_S^d$ ,  $K_{aS}$  y  $K_{bS}$  que se consideran fiables, son los determinados minimizando la suma de las diferencias cuadráticas de ( $W_a$  experimental- $W_a$  teórica) en el conjunto de las 10 ecuaciones planteadas.

Estos valores están expresados en  $\text{I}_S/6\text{\AA}^2$ , unidad fácilmente convertible a  $\text{mJ/m}^2$ , siendo como es conocido el valor de  $W_{a\text{CH}_2 \text{ en S}}$  en  $\text{kJ/mol}$ . Asumiendo para el área del grupo  $\text{CH}_2$  el valor de  $6 \text{\AA}^2$  y el sabiendo que el valor de  $\text{\AA}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$ .

La exclusión de  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{THF}$  se debe a que se observa en ellos un comportamiento singular, que se achaca a su participación en interacciones tipo enlace de hidrógeno como se explicará en la discusión de resultados.

La determinación de las componentes apolar, ácida y básica de una superficie S cualquiera, se hace planteando la siguiente ecuación para cada patrón:

$$W_{aTOTAL}(RX - S) = W_{aLondon}(R - \gamma_S^d) + W_{aDebye}(R - \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye}(X - \gamma_S^d) + W_{aKeesom}(X - \gamma_S^{AyB})$$

Las incógnitas son  $\gamma_S^d$ ,  $K_{aS}$  y  $K_{bS}$ , y con un sistema de tres ecuaciones con tres patrones se pueden hallar estos valores.

En esta tesis se plantea un sistema de 8 a 10 ecuaciones eligiendo entre los siguientes patrones:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOEt}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF,  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ , IsprOH ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), PrOH, ButOH, PentOH, HexOH, HepOH y el grupo hidroxilo -OH.

Los valores de  $\gamma_S^d$ ,  $K_{aS}$  y  $K_{bS}$  que se consideran fiables, son los determinados minimizando la suma de las diferencias cuadráticas de ( $W_a$  experimental -  $W_a$  teórica) en el conjunto de las ecuaciones planteadas.