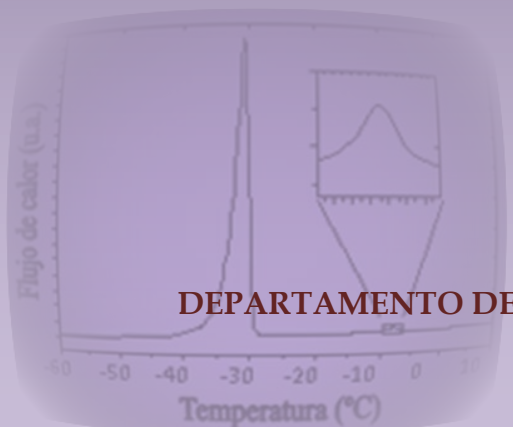




Universidad de Sevilla - CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

# INFLUENCIA DE LOS GRUPOS HIDROXILOS COMO GRUPO FUNCIONAL PRIMARIO O SECUNDARIO EN LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS SOBRE GRAFITO

TESIS PRESENTADA POR SANTIAGO MEDINA CARRASCO  
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES



2012



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



Universidad de Sevilla - CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

**INFLUENCIA DE LOS GRUPOS  
HIDROXILOS COMO GRUPO FUNCIONAL  
PRIMARIO O SECUNDARIO EN LA  
ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS  
ORGÁNICAS SOBRE GRAFITO**

TESIS PRESENTADA POR SANTIAGO MEDINA CARRASCO  
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

2012

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA





Universidad de Sevilla - CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

# INFLUENCIA DE LOS GRUPOS HIDROXILOS COMO GRUPO FUNCIONAL PRIMARIO O SECUNDARIO EN LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS SOBRE GRAFITO

Memoria presentada por  
**Santiago Medina Carrasco**  
para optar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales

2012

Dirigida por los Doctores D. Miguel Ángel Castro Arroyo  
y Dña. María Dolores Alba Carranza

En Sevilla, a 23 de marzo de 2012

Vº Bº de los directores

Fdo.: Miguel Ángel Castro Arroyo

Fdo.: María Dolores Alba Carranza

Doctorando

Fdo.: Santiago Medina Carrasco





**Universidad de Sevilla - CSIC**  
**Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**

Miguel Ángel Castro Arroyo, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y María Dolores Alba Carranza, Científico Titular del CSIC, como Directores responsables del presente trabajo,

AUTORIZAN la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de Santiago Medina Carrasco titulada "Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional primario o secundario en la adsorción de moléculas orgánicas sobre grafito".

En Sevilla, a 23 de marzo de 2012

Directores

**Dr. Miguel Ángel Castro Arroyo**  
Catedrático de Universidad

**Dra. María Dolores Alba Carranza**  
Científico Titular del CSIC



## AGRADECIMIENTOS

Realizar un trabajo como una tesis doctoral siempre conlleva una gran cantidad de esfuerzo y trabajo. En mi caso, el camino para realizar la tesis, se ha conjugado con mi trabajo como técnico del Laboratorio de Rayos X del CITIUS en los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla. Mi situación como técnico, ha conllevado un doble esfuerzo, desde el inicio de las primeras medidas para el estudio de distintos materiales adsorbidos sobre grafito, pasando por la posterior realización de la primera edición del Máster en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales de la Universidad de Sevilla y finalmente el desarrollo de los trabajos mostrados en esta tesis. Todo ello me ha enriquecido como persona y me ha aportado una gran cantidad de experiencias.

Quiero agradecer a Miguel Ángel Castro Arroyo, por confiar en mí para darme una oportunidad laboral en el campo técnico, por ser mi mentor en todo aquello relacionado con la investigación y mi primer jefe en la Universidad. También quiero agradecerle la gran labor que realizó en el CITIUS y que muchos compañeros no olvidamos.

Para mí es muy importante agradecer a María Dolores Alba Carranza (Mdol), por ser una persona maravillosa, con un corazón gigante y una capacidad de dar y ayudar a los demás que pocos tienen. A todo eso hay que sumarle su profesionalidad, su capacidad docente e investigadora y una eficacia y eficiencia también poco común.

Quiero también agradecer el trabajo, la colaboración y apoyo de los especialistas en STM Jesús Benítez y Consuelo Cerrillos.

Tampoco puedo dejar de agradecer a mis compañeros del Laboratorio de Rayos X del CITIUS, personas maravillosas, todos iguales de importantes para mí. Por orden alfabético, gracias a Patricia Aparicio, Agustín Cota, Alberto Ortega y



Paco Rodríguez Padial. También a Alberto Rodríguez, Domingo Martín y todos los compañeros que han estado un tiempo en nuestro Laboratorio aportando todo su esfuerzo. Su paciencia y comprensión han sido claves para poder terminar esta tesis. En ese grupo de personas tan cercanas a mí, debo incluir a mis compañeros del grupo de investigación, también todos ellos de una calidad humana extraordinaria y grandes amigos. Nuevamente por orden alfabético, gracias a Carmen Millán, Moisés Naranjo, María del Mar Orta, Esperanza Pavón, Carolina Pazos, y el resto de compañeros. No quiero olvidarme además de todos mis amigos y compañeros del CITIUS, con los que he compartido muchísimas experiencias.

En mis agradecimientos no quiero dejar atrás a mis compañeros y amigos de la Peña Ajedrecística Oromana, por las muchas veces que tuvieron que esperarme mientras trabajaba en la tesis.

Gracias a mi familia y amigos también por su paciencia y apoyo. Gracias a mis hermanos Antonio y José Andrés por estar siempre ahí cuando los necesito. Gracias a mi Tía Lola, Mónica y mis sobrinos por ser tan especiales. Gracias Laura y Yuri, por enseñarme tantas cosas.

Obrigado mi Sheila, por ser un ángel de luz. Por tener tanta paciencia y por ser mi todo. Te amo...

Gracias a mis padres, Antonio y Mari, por vuestro amor, por decidir dedicar todo vuestro esfuerzo y muchos años de trabajo a conseguir que vuestros hijos pudieran estudiar. Os quiero...



# ÍNDICE GENERAL

0.	LISTADO DE ACRÓNIMOS .....	xiii
0a.	RESUMEN .....	1
0b.	ABSTRACT .....	9
1.	ANTECEDENTES .....	17
I.	Importancia de la estructura de los sólidos adsorbidos en la superficie.....	17
II.	Mecanismos que rigen la adsorción .....	19
III.	Tipos de adsorción .....	20
IV.	Isotermas de adsorción .....	21
V.	Importancia del sustrato en la determinación estructural de la monocapa de la molécula adsorbida.....	23
VI.	Estado del arte de la adsorción de moléculas sobre grafito .....	26
VII.	Tipos de sistemas adsorbato-adsorbente .....	33
VIII.	Referencias .....	44
2.	OBJETIVOS .....	59
3.	HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA .....	63
4.	MATERIALES Y MÉTODO .....	71
I.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	77
II.	XRD .....	77
III.	DSC .....	84
IV.	IQNS .....	85
V.	NMR de Sólidos .....	85
VI.	STM .....	89
VII.	Referencias .....	90
5.	RESULTADOS .....	93
I.	Desarrollo metodológico de difracción de rayos X a escala de laboratorio para el estudio de la interfase sólido-líquido .....	95
a.	ESTUDIO DE UN SISTEMA YA ANALIZADO PREVIAMENTE EN LA BIBLIOGRAFÍA. SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO .....	95
b.	ESTUDIO DE UN SISTEMA BINARIO: SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO – ÁCIDO UNDECANOICO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO .....	99
c.	CONCLUSIONES PARCIALES .....	106
d.	Referencias .....	107

II.	Desarrollo metodológico de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos para el estudio de la interfase sólido-líquido .....	109
a.	ESTUDIO MEDIANTE NMR DE SÓLIDOS DE N-DECANO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO .....	109
b.	SISTEMA BINARIO N-DECANO/N-HEPTANOL .....	112
i.	Caracterización por DSC .....	112
ii.	Caracterización por IQNS .....	116
iii.	Caracterización por NMR de Sólidos .....	118
f.	CONCLUSIONES PARCIALES .....	122
g.	Referencias .....	123
III.	Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos de la adsorción de sistemas binarios con y sin grupo funcional primario hidroxilo sobre grafito .....	125
a.	Estudio mediante resonancia magnética nuclear de sólidos de la adsorción preferente de mezclas de alcano/alcoholes adsorbidos sobre grafito .....	125
b.	CONCLUSIONES PARCIALES .....	136
c.	Referencias .....	137
IV.	Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico ...	139
a.	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO Y ESTRUCTURAS DE LOS MATERIALES PUROS .....	140
b.	ESTUDIO DE LOS MATERIALES ADSORBIDOS SOBRE GRAFITO .....	156
i.	DSC .....	156
ii.	VTXRD .....	158
iii.	STM .....	161
b.	CONCLUSIONES PARCIALES .....	171
c.	Referencias .....	172
6.	CONCLUSIONES GENERALES .....	177
7.	ANEXO I .....	181
8.	ANEXO II. ARTÍCULOS PUBLICADOS .....	195
9.	ÍNDICE DE FIGURAS .....	197
10.	ÍNDICE DE TABLAS .....	203



## LISTADO DE ACRÓNIMOS

AFM	Microscopía de fuerza atómica. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Atomic Force Microscopy</i> ”.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ”.
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> ”.
IQNS	Dispersión de neutrones cuasi-elástica incoherente (también llamada elástica incoherente). Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Incoherent Quasielastic Neutron Scattering</i> ”.
LEED	Difracción de electrones de baja energía. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Low Energy Electron Diffraction</i> ”.
ND	Difracción de neutrones. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Neutron Diffraction</i> ”.
NMR	Resonancia magnética nuclear. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ”.
STM	Microscopía de efecto túnel. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ”.
VTXRD	Difracción de rayos X a temperatura variable. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>Variable Temperature X-Ray Diffraction</i> ”.
XRD	Difracción de rayos X. Las siglas provienen de la nomenclatura en inglés “ <i>X-Ray Diffraction</i> ”.



## RESUMEN

El estudio estructural y composicional de la frontera entre una fase sólida y una fase líquida posee un notable interés, tanto desde un punto de vista básico como aplicado, y ha sido objeto de estudio en numerosos artículos publicados. De una parte, el estudio termodinámico del proceso muestra la existencia de un delicado equilibrio de fuerzas de interacción, de orden similar, entre las moléculas del componente líquido y entre éstas y el material sólido. Su estudio se considera, por tanto, la base para el desarrollo de modelos teóricos fundamentales. Por otro lado, estos procesos permiten entender el fenómeno de mojabilidad y están implicados en los procesos de lubricación, adhesión y detergencia.

Se han usado multitud de sustratos y adsorbatos con el fin de caracterizar y estudiar el fenómeno de la adsorción de una fase líquida, gaseosa o sólida sobre un sólido. Entre ellos, el grafito exfoliado y recomprimido es uno de los sustratos más empleados para estudios de adsorción. Esto es debido, a que este grafito permite resolver los principales problemas que surgen con la mayoría de los sustratos: posee una superficie específica relativamente grande ( $10\text{-}50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) y sobre todo, posee gran homogeneidad superficial. Estas propiedades permiten aplicar fácilmente sobre él bastantes de las técnicas de la ciencia de estado sólido, con lo que se puede caracterizar su superficie además de distinguir propiedades intrínsecas a la adsorción, lo cual no sería posible en sustratos inhomogéneos. Por otro lado, los planos grafiticos basales permiten adoptar a



los adsorbatos orientaciones preferentes, lo que permite estudiar la estructura y dinámica de la adsorción en la dirección paralela y perpendicular a la superficie separadamente.

Sin embargo, el problema experimental principal del estudio de la interfase sólido-líquido surge de la dificultad existente en la aplicación de técnicas de dispersión, dado la necesidad de un equilibrio adecuado entre el grado de penetración del haz y la sensibilidad para distinguir la superficie adsorbida del resto del sistema. Así, los métodos experimentales que poseen un adecuado nivel de penetración para interactuar con la frontera sólido-líquido ofrecen información del sistema completo, siendo el motivo de estudio cuantitativamente muy pequeño. Por su parte, los métodos que son muy sensibles a una pequeña capa de átomos no poseen el nivel de penetración adecuado para suministrar información sobre el motivo de estudio.

Esta dificultad ha motivado el desarrollo, durante las últimas dos décadas, de numerosas metodologías experimentales para el estudio de esta interfase. En particular, el Grupo de Investigación "Química del Estado Sólido", FQM-212, en el seno del cual he desarrollado esta tesis, y en colaboración con otros Grupos de Universidades de Reino Unido, Francia y Japón han desarrollado metodologías nuevas para técnicas que suministran información estructural tanto a corto como a largo alcance.

Estos desarrollos metodológicos han permitido un importante avance en el estudio de la adsorción de cadenas alquílicas con grupos primarios sobre un sustrato. Sin embargo, queda avanzar en el estudio de sistemas que contengan grupos funcionales primarios y secundarios, con el fin de analizar la influencia de la combinación de dos grupos funcionales en su adsorción sobre grafito. Entre los grupos de interés cabe destacar los grupos hidroxilos, ya que tienen la posibilidad de formar puentes de hidrógeno según las posiciones que ocupen en la cadena alquílica. Este hecho, puede condicionar su adsorción o no preferente en la superficie y también la estructura final de las monocapas formadas.

Por tanto los objetivos planteados en este trabajo son:

1.- Desarrollo de una metodología necesaria a escala de laboratorio para optimizar el estudio de la interfase sólido-líquido:

- a. Optimización de la cámara TTK450 para realizar experimentos de difracción a temperatura controlada, mediante la construcción de un dispositivo específico, para realizar medidas de difracción en modo transmisión. Se hace constar la existencia de una relación iniciada con la empresa fabricante (Anton Paar) para llevar a la práctica este dispositivo y se pretende la realización de un proyecto de desarrollo.
- b. Estudio mediante NMR de Sólidos de sistemas ya analizados previamente por otras técnicas y publicados en la bibliografía, lo cual constatará la viabilidad de la instrumentación disponible.

2.- Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional primario en la adsorción preferente sobre grafito: Límite de la relación de tamaño de la cadena alifática en la adsorción preferente de alcoholes frente a alcanos.

3.- Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico adsorbido sobre grafito.

### **Desarrollo metodológico de difracción de rayos X a escala de laboratorio para el estudio de la interfase sólido-líquido.**

El conjunto de los experimentos desarrollados en este epígrafe está dirigido a la consecución del primer objetivo general de la Tesis Doctoral. Para ello, se ha desarrollado un procedimiento experimental que permite el estudio de la frontera sólido-líquido, a través de medidas de difracción de rayos X en modo transmisión en el equipo D8C del CITIUS, con la optimización de la cámara TTK450, mediante la construcción de un dispositivo específico, para realizar medidas en modo transmisión y el desarrollo de una metodología adecuada para la realización de las medidas. La validez del procedimiento se ha examinado comparando los resultados obtenidos en el equipo con otros ya publicados en la

bibliografía, analizándose el sistema ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito a cubrimiento de 1 y 3 monocapas. Finalmente, se ha explorado, a través de este método, un sistema binario no descrito con anterioridad, formado por mezclas de ácido dodecanoico y ácido undecanoico sobre grafito, en régimen de submonocapa.

Los resultados obtenidos han demostrado que la optimización realizada en la cámara TTK450 permite la colocación adecuada de muestras para ser medidas mediante difracción de rayos X en configuración óptica de transmisión. El control de las condiciones experimentales de la muestra –temperatura, presión, composición de la atmósfera de la cámara- posee una precisión similar a la que se posee con la configuración comercial de la cámara.

En primer lugar, se ha validado la reproducibilidad y coherencia de los resultados obtenidos con dicha configuración. En concreto, las medidas obtenidas a partir del sistema ácido dodecanoico / grafito, en régimen tanto de submonocapa como de multicapa, son comparables a las realizadas en otros instrumentos y publicadas en la bibliografía. Y por último, se ha observado que el sistema binario ácido undecanoico - ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, en régimen de submonocapa, muestra una reducción considerable del punto de fusión para diversas composiciones. El comportamiento mostrado demuestra una reducida tendencia de mezclado, siendo ésta menor que la observada para el régimen de multicapa.

## **Desarrollo metodológico de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos para el estudio de la interfase sólido-líquido.**

En esta sección se ha estudiado en profundidad el potencial empleo de la técnica NMR de Sólidos para aportar información acerca de la composición química de la monocapa de sistemas puros y mezclas binarias de compuestos orgánicos adsorbidos sobre grafito. En concreto, para sistemas binarios cuyos componentes compitan por la superficie limpia de un sustrato, los resultados

obtenidos pueden sustituir a la información obtenida hasta ahora por IQNS, evitándose así la demora en los tiempos de medida en fuentes de neutrones.

Para alcanzar este objetivo se ha desarrollado una metodología adecuada. En primer lugar, se ha estudiado mediante NMR de Sólidos un sistema ya analizado previamente mediante IQNS y DSC, el sistema n-decano adsorbido sobre grafito. En segundo lugar, se ha estudiado un sistema binario mediante NMR de Sólidos, IQNS y DSC, obteniéndose resultados semejantes por las distintas técnicas. El sistema elegido ha sido el sistema combinación de n-decano y 1-heptanol.

Los resultados han demostrado la viabilidad de la técnica de NMR de Sólidos para el estudio de sistemas adsorbidos sobre grafito con el tratamiento adecuado de los resultados. En concreto para el sistema n-decano adsorbido sobre grafito se ha obtenido un resultado similar al obtenido por otras técnicas y publicadas en la bibliografía.

Asimismo, se ha demostrado la viabilidad de esta técnica para el estudio de sistemas binarios, mediante el diferente marcaje isotópico de los miembros de la mezcla, adsorbidos sobre grafito y la competencia por la superficie, obteniéndose unos resultados de semejante validez que los obtenidos por IQNS. Esto tiene una consecuencia adicional, ya que permite el estudio a nivel de laboratorio de estos sistemas, sin necesidad de acudir a grandes instalaciones.

El estudio concreto del sistema binario heptanol/decano ha mostrado que existe una adsorción preferente sobre la superficie del grafito del decano sobre el heptanol, a partir de un rango de concentraciones muy bajo de decano en comparación con el heptanol con respecto a la mayor parte de material.

## **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos de la adsorción de sistemas binarios con y sin grupo funcional primario hidroxilo sobre grafito.**

Una vez demostrado la capacidad de la técnica NMR de Sólidos para el estudio de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito, en esta sección se aplica dicha técnica para estudiar un conjunto de sistemas de gran interés y que no han sido estudiados previamente. Para ello, se analizan sistemas combinados con y sin grupo funcional hidroxilo, con el fin de estudiar los mecanismos que rigen la adsorción preferente de estos sistemas. Para ello, se han elegido los sistemas d-heptanol/h-decano, d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano. Con el d-heptanol/h-decano, hay una clara diferencia de longitud entre ambos componentes y, sin embargo, en el caso d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano, hay sólo un átomo de carbono de diferencia en la cadena alquílica en el primer caso e igual longitud de la cadena en el segundo.

Los resultados demuestran una adsorción preferente de los componentes: la molécula más larga es preferentemente adsorbida, como se observa en las mezclas binarias de alcano/alcano y alcohol/alcohol (caso decano frente a heptanol). Si ambos componentes son de longitud similar, el alcohol se adsorbe preferentemente (heptanol frente a octano y octanol frente a octano). Es más, se observa una variación lineal entre la relación de tamaño relativo y el aumento de alcohol para el cubrimiento de la monocapa.

## **Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico.**

Estudios previos han indicado que los ácidos carboxílicos forman monocapas cristalinas conmensuradas de empaquetamiento compacto sobre grafito incluso a temperaturas por encima del punto de fusión y en el caso de los ácidos carboxílicos de longitud de cadena desde 14 a 20 (C14-C20) se ha observado que dichas monocapas conmensuradas poseen una estructura en forma de dímeros

unidos por puentes de hidrógeno. Este apartado presenta un estudio combinado de calorimetría (DSC), difracción de rayos X (XRD) y microscopía de efecto túnel (STM) de monocapas de ácidos esteáricos e hidroxisteáricos adsorbidas sobre grafito, además de un estudio previo de las estructuras iniciales de cada compuesto puro por XRD y un ajuste de los difractogramas mediante el método de Le Bail con el software TOPAS 4.2 de Bruker. Con este estudio se analiza el efecto en la formación de monocapa y su estructura para el ácido esteárico por efecto de la presencia de uno o más grupos hidroxilos como grupos funcionales secundarios, eligiéndose para ello el ácido esteárico, el ácido 12-hidroxisteárico y el ácido 9,10-dihidroxisteárico, todos ellos adsorbidos sobre grafito. Aquí, se estudia la adsorción de los materiales puros a partir de sus líquidos. Los datos de difracción de rayos X se usan para confirmar la formación de monocapas sólidas con las distintas temperaturas y mediante deducciones a partir de los datos bibliográficos, proporcionar un análisis estructural detallado de estas monocapas formadas por todos los miembros. STM es la principal técnica para caracterizar las estructuras superficiales de las monocapas auto-ensambladas formadas y proporciona información detallada de la estructura y dinámica de esas monocapas. La visualización de las estructuras moleculares en el espacio real a escala atómica mediante STM es una herramienta muy útil para comprender los procesos de auto-ensamblado, y la interfase sólido-líquido es un excelente ambiente en el cual ver sus posibilidades.

En general, se observa que la presencia de grupos hidroxilos funcionales secundarios influye en el comportamiento y estructura del ácido esteárico en la monocapa. Dicho comportamiento se puede interpretar como una combinación de efectos estéricos y formación de puentes de hidrógeno.

En particular, se ha observado que la estructura del ácido carboxílico sin absorber sobre grafito depende de la presencia o no de grupos hidroxilos funcionales secundarios, aunque tras los diversos tratamientos evolucionan hacia el polimorfo más estable C (para ácido esteárico y ácido 9,10-dihidroxisteárico) y A (ácido 12-hidroxisteárico). Sin embargo, para los materiales adsorbidos, en el caso del ácido esteárico y 12-hidroxisteárico se

observa una fusión posterior a la fusión másica del compuesto. No se observa en el caso del ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

Por difracción de rayos X a temperatura variable se observa en el caso del ácido esteárico y 12-hidroxiesteárico una coexistencia de la monocapa (fase 2D) con el líquido en forma másica. En el caso del ácido 9,10-dihidroxiesteárico hay un cambio de fase tridimensional previo a la fusión y finalmente todo el ácido funde sin formación de monocapa (fase 2D) coexistiendo con el líquido en forma másica.

Los resultados de STM indican que todos los ácidos poseen sobre la superficie una estructura de monocapa rectangular  $p2$ , cuyos parámetros reticulares son uniaxialmente conmensurados en el eje  $a$ . Dicha estructura no se correlaciona con la estructura del compuesto puro tras disolver en el disolvente correspondiente para el ácido de partida sino que viene condicionada por una optimización en primer lugar de formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos, y en segundo lugar, formación si estéricamente está permitido de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos secundarios.

## ABSTRACT

The structural and compositional study of the boundary between a solid and a liquid phase has a considerable interest, both from a basic and applied point of view, and has been subject to study in the literature. On the one hand, the thermodynamic study of the process shows the existence of a delicate balance of interaction forces of similar order between the molecules of the liquid component and between them and the solid material. Their study is considered, therefore, the basis for the development of fundamental theoretical models. Furthermore, these processes enable understanding the phenomenon of wettability and are involved in the lubrication, adhesion and detergency processes.

Many substrates and adsorbates have been used to characterize and study the adsorption of a liquid, gas or solid phase on a solid. Among them, recompressed exfoliated graphite is one of the most used substrates for adsorption studies. This is due to the fact that graphite can solve the main problems that arise the most of the other substrates, because it has a relatively large surface area (10-50  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) and above all it has a considerable surface homogeneity. These properties allow applying, quite easily, the different techniques of solid state science, so its surface can be characterized and in addition intrinsic properties to adsorption can be distinguished, which would not be possible in inhomogeneous substrates. Furthermore, graphitic basal planes allow that the adsorbates adopt preferred orientations, which permits studying the structure



and dynamics of adsorption in the direction parallel and perpendicular to the surface separately.

However, the main experimental problem of the solid-liquid interface study arises from the difficulty in applying scattering techniques, given the need for an appropriate balance between the degree of penetration of the beam and the sensitivity to distinguish the surface adsorbed of the rest of the system. Thus, the experimental methods that have an adequate level of penetration to interact with the solid-liquid boundary offer complete system information, being the object of study quantitatively very small. On the other hand, the methods that are very sensitive to a small layer of atoms do not possess the appropriate level of penetration to provide information on the subject of study.

This difficulty has motivated the development, during the past two decades, of numerous experimental approaches to study this interface. In particular, the Research Group "Solid State Chemistry", FQM-212, within which this thesis has been carried out, and in collaboration with other groups of UK, France and Japan Universities have developed new methodologies to provide structural information at both the short and long range order.

These methodological developments have allowed significant progress in studying the adsorption of alkyl chains with primary functional groups on a substrate. However, it remains to a next step the study of systems which contain primary and secondary functional groups, in order to analyze as a combination of two functional groups bearing on its adsorption on graphite. Among the groups of interest, it is included the hydroxyl groups, since they have the ability to form hydrogen bonds according to their positions in the alkyl chain. This fact may condition the preferential adsorption on the surface and also the final structure of the formed monolayers.

Thus, the goals outlined in this Thesis are:

1. Development of a necessary laboratory scale methodology to optimize the study of solid-liquid interface:

- a. Optimization of the temperature x-ray diffraction chamber TTK450, through the construction of a specific device, for measuring the diffraction in transmission mode. It should be noted down the existence of a relationship began with the manufacturer (Anton Paar) to implement this device and is intended to carry out a development project.
  - b. Study by MAS NMR of systems previously analyzed by other techniques and reported in the literature, which shall verify the feasibility of available instrumentation.
2. Influence of the hydroxyl groups as primary functional group in the preferential adsorption onto graphite: limit of the size ratio of the aliphatic chain on the preferential adsorption of alcohols versus alkanes.
  3. Influence of the hydroxyl groups as the secondary functional group in the structure of the monolayer of stearic acid adsorbed on graphite.

### **Development of X-ray diffraction methodology at laboratory scale for the study of the solid-liquid interphase.**

All the experiments conducted in this section are aimed at achieving the overall of the first objective of this thesis. We have developed an experimental procedure which allows the study of the solid-liquid boundary, through measures of X-ray diffraction in transmission mode on the equipment D8C of CITIUS, with optimization of the chamber TTK450, by constructing a specific device, for measuring transmission mode and the development of a suitable methodology. The validity of the procedure was examined by comparing the results of this equipment with others already published in the literature, the system dodecanoic acid adsorbed onto graphite with a covering of 1 and 3 monolayers being analyzed. Finally, it has been explored by this method, a binary system not previously described, formed by mixtures of dodecanoic acid and undecanoic acid on graphite at sub-monolayer level.

The results demonstrated that the optimization performed in the TTK450 chamber permits proper placement of samples to be measured by X-ray diffraction optical transmission configuration. The control of the experimental conditions of the sample -temperature, pressure, composition of the atmosphere of the chamber- has an accuracy similar to that which possesses the commercial setting of the camera.

First, it has been validated the reproducibility and consistency of results obtained with this configuration. Specifically, the measurements obtained from the system dodecanoic acid / graphite, under both sub-monolayer as multilayer levels are comparable to those in other instruments and published in the literature. And finally, it has been observed that the binary undecanoic acid - dodecanoic acid adsorbed on graphite at sub-monolayer level shows a significant reduction in melting point for various compositions. The behavior exposed shows a reduced tendency of mixing, this being less than that observed for the multilayer system.

### **Methodological development of Solid State Nuclear Magnetic Resonance to study the solid-liquid interface.**

This section has studied the potential use of MAS NMR technique to provide information about the chemical composition of the monolayer of pure systems and binary mixtures of organic compounds adsorbed onto graphite. Specifically, for binary systems where the components compete for the clean surface of a substrate, the results can replace the information obtained so far by IQNS, thus avoiding the delay measure times in neutron sources.

To achieve this goal, an appropriate methodology has been developed. First, it has been studied by MAS NMR a system previously analyzed by DSC and IQNS, the system n-decane adsorbed onto graphite. Secondly, a binary system, n-decane and 1-heptanol, adsorbed onto graphite has been studied by NMR, DSC and IQNS.

The results have demonstrated the feasibility of MAS NMR technique for studying systems adsorbed onto graphite through the adequate mathematical treatment of the results. Specifically, for the system n-decane adsorbed onto graphite, a similar result to that obtained by other techniques and reported in the literature has been observed.

The feasibility of this technique for the study of binary systems, by using different isotopic labeling of the members of the mixture adsorbed onto graphite has also been demonstrated and similar results to those obtained by IQNS were observed. This has a further consequence because it allows the laboratory study of these systems, the time delay of using large instrumental facility being avoided.

The specific study of the binary heptanol / decane system has shown a preferential adsorption of decane, from a very low concentration range of decane compared with heptanol with respect to the bulk material.

### **Solid State Nuclear Magnetic Resonance study of adsorption of binary systems with and without primary hydroxyl functional group on graphite.**

Once the ability of the solids NMR technique for the study of binary systems adsorbed onto graphite was demonstrated, this section applies this technique to study a set of systems of great interest and not been previously studied. To do so, combined systems are analyzed with and without hydroxyl functional group in order to study the mechanisms that govern the preferential adsorption of these systems. The d-heptanol/h-decano, d-heptanol/h-octano and d-octanol/h-octano system were chosen. There is a clear length difference between d-heptanol/h-decano, however, in the case d-heptanol/h-octano and d-octanol/h-octano systems, the difference is only one carbon atom of the alkyl chain in the first case and equal chain length in the second.

The results show a preferential adsorption of the components: the longest is preferably adsorbed, as observed in binary mixtures of alkane / alkane and

alcohol / alcohol (decane versus heptanol). If both components are of similar length, the alcohol is preferentially adsorbed (heptanol versus octane and octanol versus octane). Moreover, a linear relationship between the relative size and higher alcohol to the coverage of the monolayer was observed.

### **Influence of the hydroxyl groups as secondary functional group in the structure of the monolayer of stearic acid.**

Previous studies have indicated that the carboxylic acids form commensurate packed crystalline monolayers onto graphite even at temperatures above the melting point. In the case of carboxylic acids of chain length from 14 to 20 (C14-C20), it has been observed that commensurate monolayer with structure in the form of dimers joined by hydrogen bonds is formed. This section presents a combined study by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning tunneling microscopy (STM) of stearic and hydroxystearic acid monolayers adsorbed onto graphite, and a previous study of the initial structures of each compound pure by XRD and the fitting of the structures using the Le Bail method with the software TOPAS 4.2 from Bruker. This study examines the effect on the formation of a monolayer and its structure of stearic acid in the presence of one or more hydroxyl groups as a secondary functional groups, the stearic acid, 12-hydroxystearic acid and 9,10-dihydroxystearic acid adsorbed onto graphite being chosen. Here, we study the adsorption of pure materials from their fluids. The diffraction data were used to confirm the formation of solid monolayers and provide a detailed structural analysis of these monolayers formed by all members. STM is the main technique to characterize the surface structures of self-assembled monolayers and provides detailed information on the structure and dynamics of these monolayers. The visualization of molecular structures in real space atomic scale by STM is a useful tool for understanding the processes of self-assembly, and solid-liquid interface is an excellent environment in which to see its possibilities.

In general, it is observed that the presence of hydroxyl functional groups affects the secondary structure and behavior of stearic acid in the monolayer. Such behavior is a combination of steric effects and formation of hydrogen bonds.

In particular, it has been found that bulk carboxylic acid structure depends on the presence or absence of secondary functional hydroxyl groups, but after the various treatments evolve towards the more stable polymorph C (for stearic acid and 9,10-dihydroxystearic) and A (12-hydroxystearic acid). However, for adsorbed materials, in the case of stearic acid and 12-hydroxystearic acid is observed a melting after the melt of the bulk, not observed in the case of 9,10-dihydroxystearic acid.

X-ray diffraction at variable temperature results have shown a coexistence, in the case of stearic acid and 12-hydroxystearic acid, of a monolayer (2D phase) and the melted bulk. In the case of 9,10-dihydroxystearic acid, a three-dimensional phase transition prior to melt, without evidence of monolayer (2D phase) melting at different temperature than the bulk.

STM results indicate that all acids on the surface have a rectangular  $p2$  monolayer structure, whose lattice parameters are uniaxially commensurate on the  $a$ -axis. This structure is not correlated with the initial structure of the pure compounds after dissolving, but it is conditioned, firstly, to favor hydrogen bonds formation between the carboxylic groups, and secondly, the formation, if it is sterically allowed, of hydrogen bonds between secondary hydroxyl groups.



## ANTECEDENTES

### **Importancia de la estructura de los sólidos adsorbidos en la superficie.**

El estudio estructural y composicional de la frontera entre una fase sólida y una fase líquida posee un notable interés, tanto desde un punto de vista básico como aplicado y ha sido objeto de estudio en numerosos artículos publicados en la bibliografía.

De una parte, el estudio termodinámico del proceso muestra la existencia de un delicado equilibrio de fuerzas de interacción, de orden similar, entre las moléculas del componente líquido y entre éstas y el material sólido. Su estudio se considera, por tanto, la base para el desarrollo de modelos teóricos fundamentales.

El estudio de estas fuerzas de interacción es básico para entender el fenómeno de la mojabilidad [1]. En general, un líquido se extenderá para adsorberse por una superficie sólida cuando las fuerzas de atracción entre el sólido y el líquido, igualen o superen las fuerzas de atracción líquido-líquido. Cuando las fuerzas cohesivas entre el líquido superan a las de atracción con la superficie, se formará una gota sobre la superficie. La medida de la mojabilidad se asocia al ángulo de contacto que forma el líquido con respecto a la superficie de contacto con el sólido, ese ángulo proporciona una medida inversa de la mojabilidad. Un ángulo de contacto pequeño indica que la mojabilidad es muy alta, y el líquido se extenderá sobre la superficie mientras que ángulos de contacto grandes



significan que la mojabilidad es baja y el líquido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

De otra parte, la existencia de láminas sólidas bidimensionales en la frontera sólido-líquido posee una importancia relevante en muchos fenómenos interfaciales de interés aplicado y posee implicaciones en las áreas de la química, la física, la biología y la ciencia de los materiales.

Como ejemplo de fenómenos de interés aplicado se pueden citar la lubricación [2], la adhesión y la detergencia [3].

La fricción entre las superficies limpias de metales en contacto es muy elevada. Por ello, la presencia de láminas lubricantes entre los metales, puede reducir considerablemente la fricción separando físicamente ambos materiales. A cargas (fuerzas externas que actúan sobre el cuerpo) bajas y altas velocidades de movimiento de los metales en contacto, la fricción se reduce por un mecanismo hidrodinámico donde la carga de rozamiento entre las superficies en contacto se minimiza mediante una capa lubricante de espesor macroscópico. A cargas altas y bajas velocidades de movimiento de los metales, el uso de capas espesas de lubricantes no soportaría las tensiones y, finalmente, se rompería. Por tanto, el mecanismo de reducción de la fricción se puede llevar a cabo por una capa de espesor con dimensión molecular o de una monocapa, reduciéndose la fricción en 1 ó 2 órdenes de magnitud. Es un fenómeno bien conocido que moléculas de hidrocarburos con grupos carboxílicos pueden reducir la fricción entre metales. Por ejemplo, la adición de ácido esteárico a aceite con fines lubricantes, reduce drásticamente la fricción y el desgaste de los metales en contacto, lo que se atribuye a interacciones de repulsión entre capas de 1 ó 2 moléculas de espesor. Todas estas evidencias experimentales ponen de manifiesto la importancia de la formación de capas bidimensionales en los fenómenos de lubricación.

Por otro lado, en el marco del estudio de fenómenos de adhesión y detergencia, presentan gran interés el conjunto de procesos involucrados en la limpieza o separación de unas partículas adheridas en un sustrato sólido. En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del

líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático. La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y/o las fase líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia, se alcanza muy rápidamente una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, dando lugar a la formación de una monocapa. En dicha monocapa las moléculas de surfactantes se empaquetan en la forma geométrica apropiada en función a su orientación polar-apolar y a las fuerzas de atracción o repulsión.

### **Mecanismos que rigen la adsorción.**

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello, se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se denomina "adsorbato" y la fase sobre la que se produce la adsorción se denomina "adsorbente".

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

## **Tipos de adsorción.**

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química [4].

La adsorción del primer tipo se basa en el intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el radio iónico solvatado determina el orden de preferencia para la adsorción.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

## **Isotermas de adsorción.**

En el caso de los líquidos, la adsorción de una sustancia en la interfase se estudia a través de la variación de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo.

En el caso de los sólidos la tensión superficial no es una magnitud fácilmente determinable. Resulta mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido [4]. El primer intento sistemático para interpretar las isotermas de adsorción de gases sobre sólidos se llevó a cabo a finales de los años 30 - principios de los años 40 por Brunauer y col. [5,6] y se revisó posteriormente por la IUPAC [7, 8] estableciendo un criterio aceptado por la comunidad científica y en continua revisión.

En general, las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio registrado a una misma temperatura. En las isotermas de adsorción de sólido se representa la presión de gas en equilibrio ( $P$ ) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida (Fig. 1.1).

Según la forma de las curvas se pueden distinguir hasta 6 tipos de isotermas que representan los distintos tipos de interacciones posibles entre el adsorbato y el adsorbente:

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con  $P$  hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al

seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

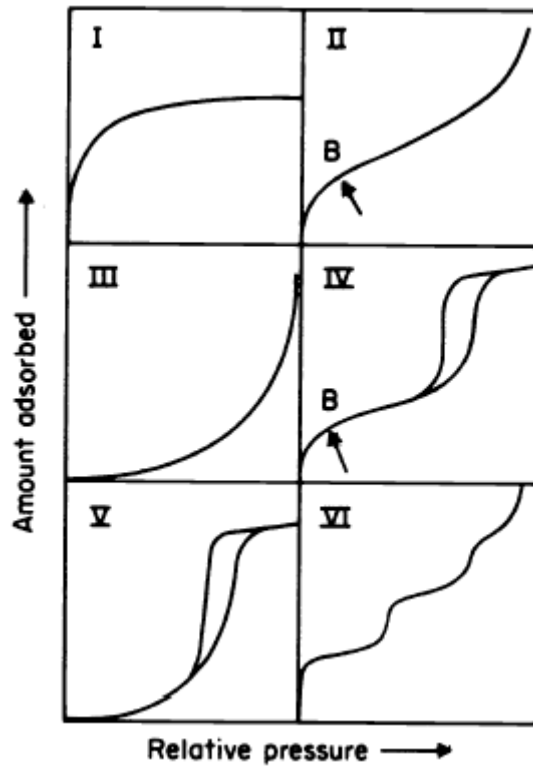


Fig. 1.1. Isothermas de adsorción tipo I para monocapas, II y III para multicapas, IV y V para superficies porosas con ciclo de histéresis para adsorción en la curva de la izquierda y de desorción en la derecha respectivamente y VI para una adsorción por pasos [7].

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares, del que se ilustra un ejemplo con diámetro variable en la Fig. 1.2.

Tipo VI: Este tipo de curva corresponde a la adsorción por pasos de los tipos anteriores, por lo que algunos autores no la incluyen en la clasificación.

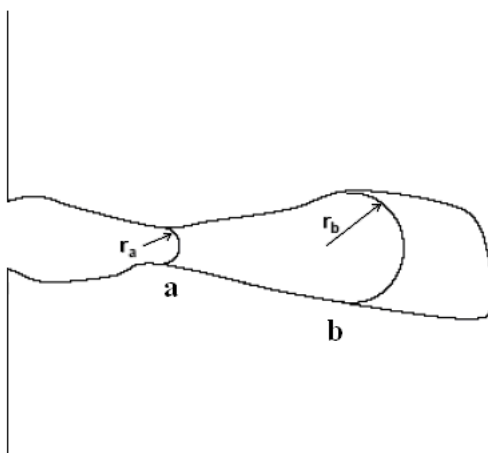


Fig. 1.2. Capilar con diámetro variable.

### **Importancia del sustrato en la determinación estructural de la monocapa de la molécula adsorbida.**

Se han usado multitud de sustratos y adsorbatos con el fin de caracterizar y estudiar el fenómeno de la adsorción de una fase líquida, gaseosa o sólida sobre un sólido [9].

El grafito exfoliado es uno de los sustratos más empleados para estudios de adsorción [10]. Esto es debido a que este grafito permite resolver los principales problemas que surgen con la mayoría de los sustratos: posee una superficie específica relativamente grande ( $10\text{-}50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) y sobre todo, posee gran homogeneidad superficial [11, 12]. Estas propiedades permiten aplicar fácilmente sobre él un amplio abanico de técnicas de la ciencia de estado sólido, con lo que se puede caracterizar su superficie además de distinguir propiedades intrínsecas a la adsorción, lo cual no sería posible en sustratos inhomogéneos. Por otro lado, los planos gráfiticos basales permiten adoptar a los adsorbatos orientaciones preferentes, permitiendo estudiar la estructura y dinámica de la adsorción en la dirección paralela y perpendicular a la superficie separadamente.

Para comprender la importancia de usar el grafito como sustrato podemos poner como ejemplo la interacción de líquidos orgánicos con grafito. A partir del estudio de la adsorción de cadenas largas de alcanos sobre grafito, Groszek [13] infiere que el área ocupada por molécula en el plano basal de la superficie del grafito corresponde aproximadamente a un valor de un 10% mayor del estimado para su estructura cristalina. Groszek propone un modelo simple (Fig. 1.3) y da una explicación de esta compresión y de la adsorción preferente de cadenas largas.

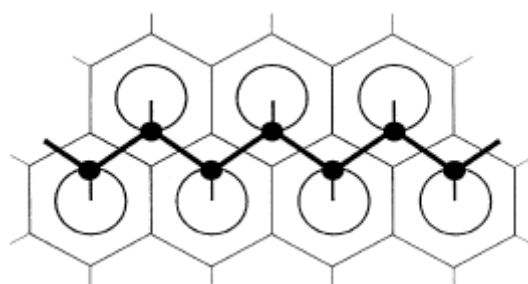


Fig. 1.3. Representación esquemática del modelo de Groszek [14] mostrando un registro molecular de una cadena de n-alcanos sobre la superficie-basal de grafito.

En su configuración de menor energía (trans), el esqueleto planar en forma de zig-zag de la molécula de n-alcano se alinea paralelamente a la superficie de grafito de manera que cada átomo de H cercano a la superficie ocupa el centro del hexágono compuesto por átomos de carbono del grafito. Debido a que el grupo metilo terminal ocupa un área mayor que el grupo metileno, Groszek sugirió que las cadenas más largas de n-alcanos podrían formar mayor número de “contactos” H-átomo por unidad de área que las más cortas y así adsorberse preferentemente.

En experimentos de adsorción isotérmicos, Findennegg y col. [15] llegaron, más tarde, a la conclusión de que la adsorción preferente de las cadenas largas de n-alcanos se debe principalmente a la interacción lateral con capas adsorbidas y sugirieron que se forma en la interfase sólida un paquete ordenado de n-alcanos largos. Recientemente mediante el empleo de microscopía de efecto túnel (STM) [16] se ha verificado un alto grado de ordenamiento de las moléculas en la

monocapa. El entendimiento de la adsorción de los alcanos, permitió el estudio y comprensión de otros sistemas orgánicos más complejos con grupo funcional añadido, como se verá en la sesión de resultados.

Entre los sustratos estudiados en el fenómeno de adsorción de diferentes materiales, además del grafito podemos citar algunos como el MgO [17, 18, 19, 20], diferentes dihaluros preparados por sublimación (por ejemplo CdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>) [21], BN [22, 23], aerogel de alta porosidad [24], zeolitas [25] y múltiples metales con sus respectivas orientaciones como: Ag(111) [26, 27], Ag(110) [28], Pt(111) [29, 30, 31], Pd(111) [32], Pd(001) [33, 34], Au(111) [35], Cu(111) [36, 37], Cu(100) [38, 39], Ru(0001) [40, 41], Pb(111) [42], Al(111), Mg(0001), Ti(100) [43, 44], Nb(110) [45] ó Ni(111) [46]. También se ha estudiado la adsorción usando como superficie combinaciones de Al-Ni-Co [47], así como Si(111) [48], NaCl ó LiF [49]. En general, en los sustratos citados, el MgO, los dihaluros y el BN, presentan una superficie de adsorción del mismo orden que el grafito, aunque un poco inferior, pero no presentan una homogeneidad superficial tan adecuada. Tanto el aerogel, como las zeolitas, los metales o el resto de materiales estudiados, presentan por lo general superficies de adsorción uno o varios órdenes de magnitud superiores a la del grafito, sin embargo, en estos materiales, se presentan evidentes diferencias en la homogeneidad superficial, destacando claramente el grafito con respecto a ellos en este aspecto.

Por otro lado, el estudio de la formación de monocapas de un mismo adsorbato sobre diferentes sustratos ha demostrado diferencias en la forma de ordenación según las similitudes-diferencias entre los sustratos. En el caso de la adsorción de alcanos sobre grafito y MgO, se ha observado que en ambos casos se forman estructuras conmensuradas paralelas a la superficie en forma de zig-zag [18, 50]. Por otro lado, para la adsorción de cadenas alquílicas con grupo funcional amina se observa una estructura perpendicular a la superficie cuando se usa mica como sustrato [51, 52] y paralela a la superficie cuando se usa grafito como sustrato [53].



## Estado del arte de la adsorción de moléculas sobre grafito.

El problema experimental principal del estudio de la interfase sólido-líquido surge de la dificultad existente en la aplicación de técnicas de dispersión, dado la necesidad de un equilibrio adecuado entre el grado de penetración del haz y la sensibilidad para distinguir la superficie adsorbida del resto del sistema [54].

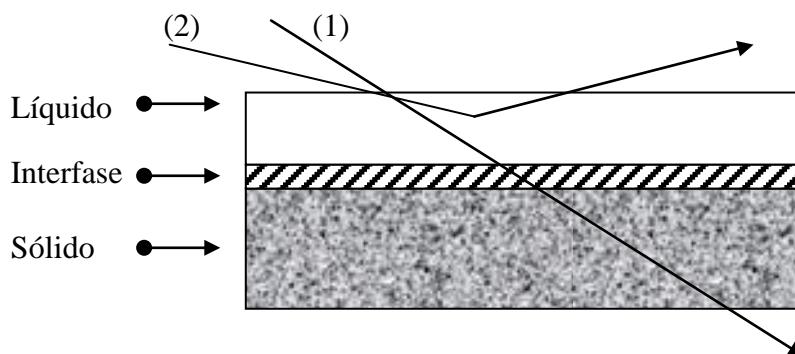


Fig. 1.4. Representación esquemática de la interfase sólido / líquido. La flecha con leyenda (1) representa las técnicas penetrantes, la flecha con leyenda (2) representa las técnicas superficiales.

El esquema de la Fig. 1.4 muestra, de manera simplificada, el argumento expresado. Así, los métodos experimentales que poseen un adecuado nivel de penetración para interactuar con la frontera sólido líquido –representados en (1)- ofrecen información del sistema completo, siendo el motivo de estudio cuantitativamente muy pequeño. Por su parte, los métodos que son muy sensibles a una pequeña capa de átomos – representados en (2) - no poseen el nivel de penetración adecuado para suministrar información sobre el motivo de estudio.

Esta dificultad ha motivado el desarrollo, durante las últimas dos décadas, de numerosas metodologías experimentales para el estudio de esta interfase. En particular, el Grupo de Investigación “Química del Estado Sólido”, FQM-212, en el seno del cual he desarrollado esta tesis, y en colaboración con otros Grupos de Universidades de Reino Unido, Francia y Japón han desarrollado metodologías nuevas para técnicas que suministran información estructural tanto a corto como a largo alcance.

De manera muy resumida, se enumera a continuación el conjunto de técnicas empleadas en el desarrollo de esta metodología junto con una breve descripción de la información suministrada.

En primer lugar, el empleo de métodos calorimétricos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [53, 55, 56] o la calorimetría adiabática [57, 58] permiten identificar cambios de fases sutiles en el sistema e inferir, a partir de ellos, la existencia de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas en la frontera sólido-líquido y los límites experimentales de su presencia.

La información suministrada por esta técnica son los cambios de flujo de calor respecto a la temperatura, de modo que cuando se produce un máximo en el flujo de calor indica que se ha producido una reacción endotérmica y cuando se produce un mínimo la reacción es exotérmica. El área bajo la curva, nos suministra la entalpía de la reacción. Cambios muy pequeños en la entalpía provenientes de los cambios de fase se pueden medir con gran precisión e identificar así los cambios de fases del sistema.

La calorimetría diferencial de barrido posee un conjunto de características particulares. Aunque con menor precisión que la calorimetría adiabática, que permite medir los cambios de fase con precisión de centésimas de grado, el empleo de la DSC permite una preparación, un montaje y un tiempo de medida de las muestras mucho más rápido y práctico. Por ello, las medidas de DSC se realizan de manera sistemática para identificar la existencia de capas sólidas bidimensionales y sus cambios de fases.

En un diagrama típico de DSC, como podemos ver en la Fig. 1.5 para un sistema compuesto por una fase de heptilamina depositado sobre un substrato de grafito sólido [53], se observa que todos los picos representan cambios de calor endotérmicos, y que es posible distinguir perfectamente entre la temperatura del cambio de fase de fusión másica del material (pico más intenso a la temperatura más baja) y la del material adsorbido en régimen de monocapa (pico de menor tamaño observado a una temperatura mayor). El empleo sistemático de esta herramienta permite examinar, para un sistema dado, la existencia o no de láminas sólidas adsorbidas y la variación de la temperatura de

fusión respecto de la composición global del mismo, siendo utilizado rutinariamente en la exploración inicial propuesta en la metodología.

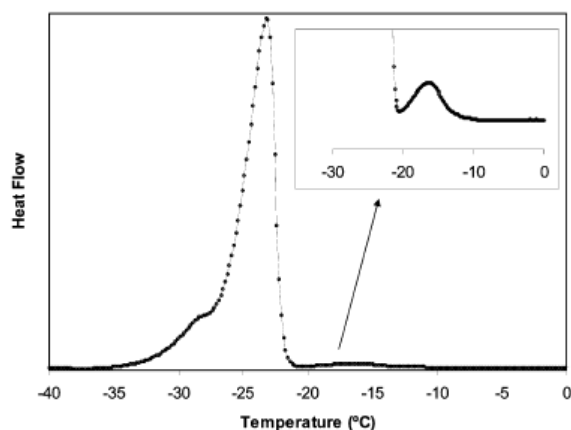


Fig. 1.5. Termograma de unas 35 monocapas de heptilamina adsorbidas sobre grafito. El pico más intenso representa el cambio de fase de la mayor parte del material. El pico más pequeño representa el cambio de fase de la monocapa adsorbida [53].

Existe una herramienta experimental que suministra información sobre la composición química de las fases bidimensionales encontradas tras la exploración realizada mediante métodos calorimétricos y es la dispersión de neutrones cuasi-elástica incoherente (IQNS) combinada con procedimientos de contraste isotópico.

La contribución a la dispersión elástica incoherente de las componentes de una mezcla depende de la sección eficaz incoherente de las moléculas individuales. El nivel de deuteración es importante, debido a que incluso una pequeña cantidad de material protonado incrementará mucho la dispersión incoherente de ese componente. En la Tabla 1.1 se muestran los valores de sección eficaz de dispersión incoherente del protón y del deuterio.

Tabla 1.1. Valores de sección eficaz de dispersión incoherente por enlace ( $\sigma_{inc}$ ) en barns ( $1 \text{ b (barns)} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ).

	$\sigma_{inc}$ (barns)
Protón	80,27
Deuterio	2,05

Cuando un haz de neutrones se dispersa por átomos de una fase sólida no experimenta cambio de energía significativa, se modifica sólo su momento lineal  $p$  [56, 59, 60]. Sin embargo, cuando los átomos de la muestra no están estáticos, sino que experimentan algún movimiento, como es el caso del movimiento translacional de un fluido, la fracción de neutrones que sufren un cambio en su energía aumenta. Así, la cantidad de material sólido presente en la muestra es proporcional al número de neutrones dispersados elásticamente, tal como se esquematiza en la Fig. 1.6 [59].

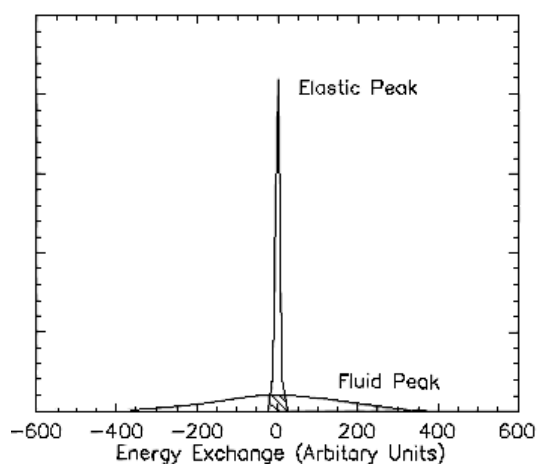


Fig. 1.6. Diagrama esquemático de la dispersión cuasielástica incoherente de neutrones a partir de una muestra sólida y de una muestra líquida. El pico ancho corresponde a la fase fluida y el agudo a la fase sólida. La contribución del pico ancho al pico agudo se ha marcado con rayas [59].

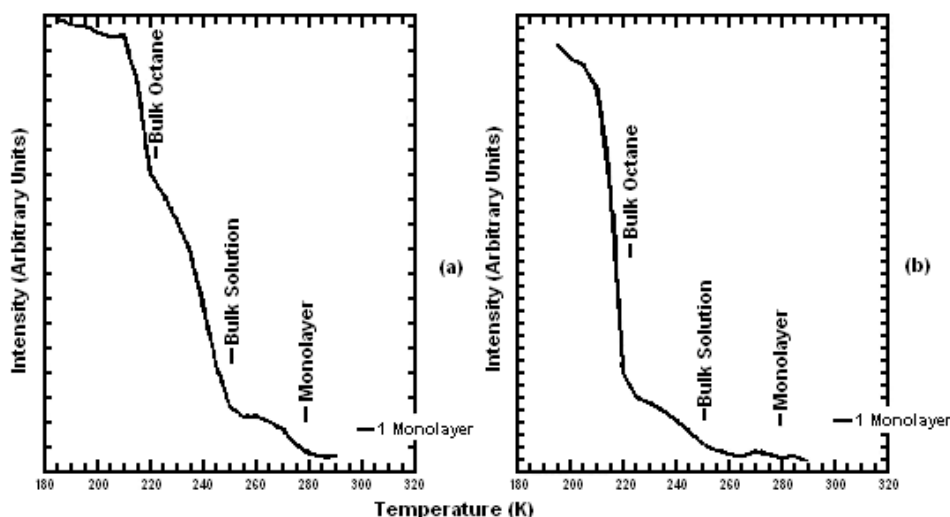


Fig. 1.7. Intensidad de dispersión elástica incoherente de neutrones en función de la temperatura para (a) 7 monocapas de h-dodecano y 15 monocapas de d-octano y (b) 7 monocapas de d-dodecano y 15 monocapas de h-octano [56].

En la Fig. 1.7 se muestra, a modo de ejemplo, los datos correspondientes al sistema n-octano / n-dodecano para dos niveles de contraste distintos [56].

La combinación de métodos calorimétricos con esta técnica permite no sólo reconocer la existencia de láminas sólidas adsorbidas en la frontera sólido líquido, sino también la identificación composicional de las mismas. Sin embargo, el IQNS requiere del uso de grandes instalaciones.

La metodología desarrollada se completa con el empleo de técnicas de difracción que suministran información estructural acerca de las láminas bidimensionales halladas por técnicas calorimétricas e identificadas composicionalmente a través de la técnica IQNS. Así, la difracción tanto de rayos X (XRD) usando radiación sincrotrón como de neutrones (ND) [61, 62, 63] para el estudio de capas 2D adsorbidas en esta frontera, presenta una información complementaria.

Estos experimentos de difracción se producen en difractómetros de los denominados de polvo, y se han realizado tradicionalmente en una configuración en modo transmisión, aunque también es posible realizarlos en una configuración en modo reflexión. En el caso de sustratos poco absorbentes de la radiación usada, como por ejemplo el grafito, la transmisión presenta ventajas experimentales como la no presencia de señal del portamuestras y principalmente la posibilidad de montar sustratos de un grosor elevado que aportan mayor cantidad de material adsorbido y, por tanto más señal proveniente de las monocapas adsorbidas. En general, los portamuestras convencionales de reflexión no precisan de gran cantidad de muestra, por lo que los diseños, sobre todo para realizar experimentos con temperatura variable, donde el intercambio de calor entre muestra y portamuestras es importante, suelen estar realizados para poca cantidad de muestra y pensados para montaje de polvo.

En la Fig. 1.8 se muestra un ejemplo de diagramas de difracción de neutrones a una temperatura de 10 K y de rayos X procedente de sincrotrón a una temperatura de 100 K para submonocapas (0,9 monocapas) de ácidos carboxílicos depositados sobre grafito con distinta longitud de cadena. A partir de los diagramas se puede extraer información de la estructura cristalina de la

capa depositada en la interfase [63]. En el diagrama resultante se ha substraído la contribución del sustrato, en este caso el grafito.

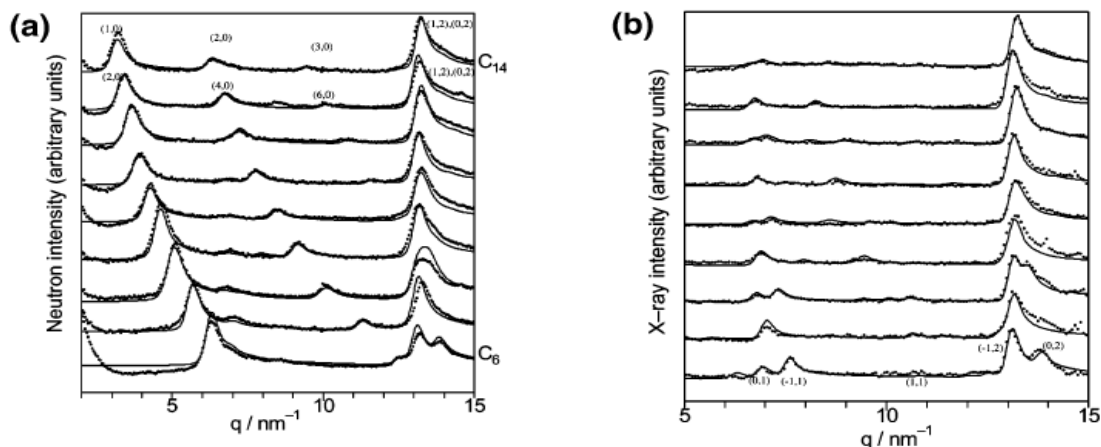


Fig. 1.8. Diagramas de difracción de 0,9 monocapas de ácidos carboxílicos desde el hexanoico hasta el tetradecanoico en número creciente de C. (a) para difracción de neutrones y (b) para difracción de Rayos X [63].

Estos estudios permiten realizar un análisis estructural similar al realizado para sistemas tridimensionales, determinándose los parámetros reticulares, el grupo espacial 2D de simetría y la posición de los átomos en la celda unidad. En la Fig. 1.9 se incluye como ejemplo, los resultados obtenidos en el estudio de la familia de n-alcenos adsorbidos sobre grafito [62].

Alkane	Low coverage (X-ray)	Low coverage (neutron)	Axial rotation	High coverage (neutron)	Axial rotation
Pentane	1.71 nm by 0.475 nm	1.67 nm by 0.47 nm	0	1.71 nm by 0.426 nm 7 by $\sqrt{3}$ (1.72 nm by 0.426 nm)	30
Heptane	2.20 nm by 0.475 nm	2.16 nm by 0.47 nm	0	2.20 nm by 0.426 nm 9 by $\sqrt{3}$ (2.2 nm by 0.426 nm)	45
Nonane	2.70 nm by 0.48 nm	2.70 nm by 0.475 nm	0	2.70 nm by 0.424 nm 11 by $\sqrt{3}$ (2.71 nm by 0.426 nm)	45
Undecane	3.20 nm by 0.48 nm	3.20 nm by 0.48 nm	0	3.20 nm by 0.430 nm 13 by $\sqrt{3}$ (3.20 nm by 0.426 nm)	Disorder
Tridecane	3.74 nm by 0.48 nm	3.80 nm by 0.44 nm (see text)	0	3.80 nm by ? (see text)	Disorder
Penta-decane	4.22 nm by 0.48 nm		0	-	-

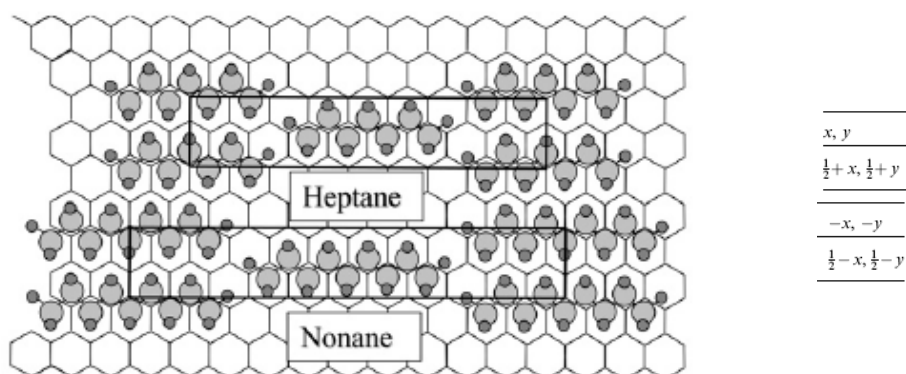


Fig. 1.9. Parámetros reticulares de los cristales bidimensionales adoptados por los alcanos con número impar de átomos de carbono (arriba) junto a las operaciones de simetría del grupo espacial bidimensional  $cm$  (abajo derecha) y una representación gráfica de estructuras seleccionadas (abajo izquierda) [62].

Por otro lado, para sistemas basados en sustratos de grafito, existen diversos estudios mediante microscopía de efecto túnel (STM) [64,65], que han aportado imágenes que permiten complementar el estudio realizado con las técnicas antes mencionadas. La técnica de STM necesita obligatoriamente de muestras conductoras, por lo que el grafito es adecuado para este tipo de estudios. También se han realizado estudios recientes mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) [66], adquiriendo imágenes que permiten realizar estudios directos sobre monocapas depositadas en grafito.

En resumen, el estudio de la frontera sólido líquido ha ocasionado el desarrollo de un conjunto sistemático de métodos experimentales que permite una exploración de estos sistemas y suministra información acerca de la existencia de capas bidimensionales sólidas, que incluye su composición, estructura y condiciones experimentales de aparición. Sin embargo, esta metodología se apoya sobre todo en el uso de grandes instalaciones, por lo que existe la necesidad de un desarrollo metodológico a escala de laboratorio que permita obtener los mismos resultados.

Un análisis de lo expresado pone de manifiesto que para conseguir la extensión de esta investigación se exige el empleo de más equipos instrumentales a escala de laboratorio convencional que permitan un progreso razonable del conocimiento disponible. En concreto, es de gran interés el desarrollo de técnicas de difracción de rayos X a escala de laboratorio que permitan caracterizar la estructura, además de dar una información más detallada del estudio de las monocapas adsorbidas y de sus cambios con la temperatura en régimen de bajo cubrimiento. Por otro lado, también es necesario el desarrollo de una metodología accesible a escala de laboratorio, que permita estudiar la adsorción preferente de distintos adsorbatos que compongan sistemas binarios, y para ello, la técnica de NMR de Sólidos es una herramienta de gran potencial. Así, las técnicas de difracción de rayos X a escala de laboratorio sustituirían al uso de fuentes de radiación sincrotrón y de neutrones y la NMR de Sólidos sustituiría al uso de IQNS mediante fuente de neutrones.

## **Tipos de sistemas adsorbato-adsorbente.**

En la bibliografía se han publicado numerosos estudios basados en la adsorción de diferentes sustancias en estado gaseoso, líquido o sólido sobre grafito. En trabajos recientes se ha conseguido una recopilación esquemática de la información [67].

Para comenzar con los sistemas menos complejos, podemos señalar la variedad de estudios tanto de gases nobles como gases en general. Desde los años 70 se realizaron estudios para comprender el fenómeno de adsorción de gases nobles como xenón [68, 69], kriptón [70, 71], argón [72], neón [73] y helio [74, 75, 76]. Las estructuras de las fases adsorbidas se calcularon usando difracción de electrones de baja energía (LEED), difracción de rayos X (XRD) y difracción de neutrones (ND). También es posible encontrar estudios de adsorción de otros gases como nitrógeno [77, 78, 79, 80], oxígeno [81], hidrógeno [82, 83, 84] y monóxido de carbono [80].

Como ejemplo ilustrativo de gases nobles, cabe resaltar el análisis de la adsorción de xenón y kriptón, ya que estos estudios sirvieron para asentar las bases del estudio de la adsorción sobre grafito.

### *Gases nobles. Xenón.*

Thomy y col. [85] estudiaron la adsorción de xenón sobre grafito por medios volumétricos. El diagrama de fases obtenido muestra sucesivas transformaciones de fases de estado sólido a líquido y gaseoso del sistema Xe/grafito para cubrimiento creciente por debajo de una monocapa, como se puede ver en la Fig. 1.10.

Entre 100,1 y 117,0 K, la submonocapa de xenón sufre dos transiciones de fase de primer orden pasando por 3 estados 2D distintos: gaseoso (G), líquido (L) y sólido (S). El diagrama de fase exhibe un punto triple de los tres estados coexistiendo al mismo tiempo. El punto triple y el punto crítico se observan a 100,1 K ( $2,4 \cdot 10^{-4}$  Torr) y 117,0 K ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  Torr) [85].



La monocapa de xenón condensa sobre grafito en una estructura hexagonal inconmensurada [86]. El xenón alcanza una transición 2D inconmensurada-conmensurada [68, 86] al incrementar el cubrimiento y acercarse a una monocapa. Se ha observado que todos los gases nobles forman estructuras empaquetadas-cerradas simples. En la Fig. 1.11 se puede observar el ordenamiento de los átomos de xenón sobre el sustrato de grafito orientado en la dirección (110).

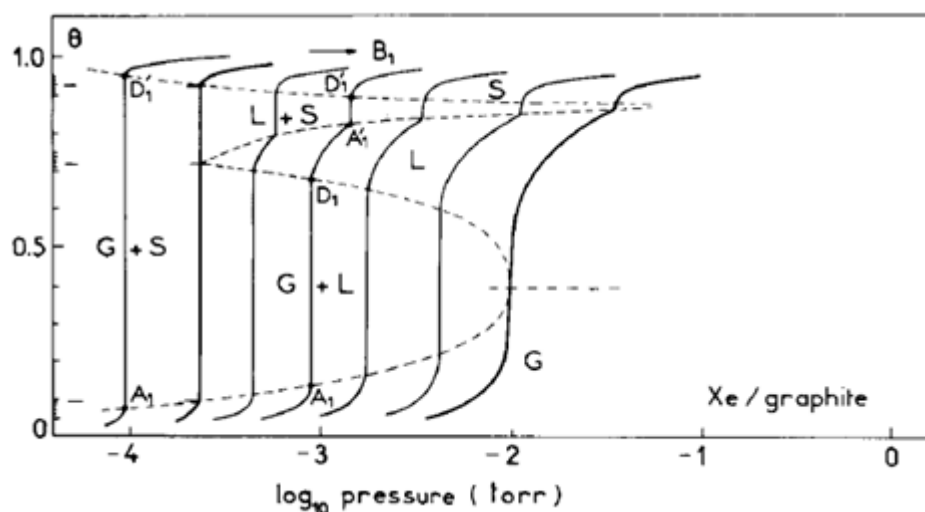


Fig. 1.10. Diagrama de fases mostrando la evolución de las isothermas de adsorción de Xe sobre grafito entre 97 y 117 K en una superficie homogénea de grafito, donde  $\theta$  es el grado de cubrimiento de xenón. Las temperaturas de las isothermas son: 97,4, 100,1, 102,4, 105,4, 108,3, 112,6 y 117,0 K [85].

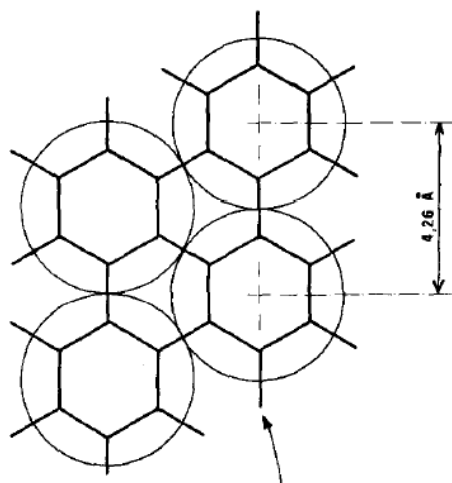


Fig. 1.11. Orientación de los átomos en la fase conmensurada de xenón  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [69].

### *Gases nobles. Kriptón.*

Thomy y col. [85] estudiaron también la adsorción de kriptón sobre grafito. Al contrario del caso del xenón, no hay coexistencia líquido-gas en el diagrama de fases [86]. Se ha obtenido un punto crítico de 86 K ( $5,7 \cdot 10^{-3}$  Torr). En el caso del kriptón existe una gran parte del diagrama de fases correspondiente a un sólido conmensurado y se observa una transición conmensurada-inconmensurada al aumentar la temperatura. La Fig. 1.12 muestra un ejemplo de isothermas de adsorción de kriptón donde el cambio brusco de pendiente representa la formación de una capa adicional.

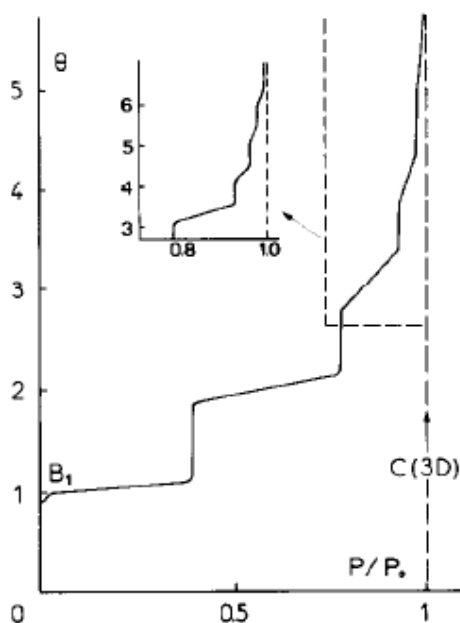


Fig. 1.12. Isothermas de adsorción de kriptón sobre grafito a 77,3 K mostrando la formación de sucesivas capas sobre la monocapa [87].  $P/P_0$  es la relación de la presión de vapor del kriptón gaseoso con respecto a la presión de vapor a 77,3 K.  $\theta$  es grado de cubrimiento. Cada paso o cambio de pendiente representa que una nueva capa se está formando.

Un comportamiento similar se ha observado para otros gases nobles. Isothermas obtenidas paso a paso indican que el crecimiento molecular de las capas se produce de forma continua de un estado 2D a uno 3D. El argón tiene 2D líquido, gas y fase sólida hexagonal inconmensurada y el neón también incluye 3 fases, incluyendo una fase sólida conmensurada [86].

### Gases diatómicos.

Tanto el monóxido de carbono (CO) como la molécula de nitrógeno (N<sub>2</sub>) son moléculas cuadrupolares y tienen un momento dipolar, aunque sea muy pequeño. El CO tiene un momento cuadrupolar aproximadamente un 50% mayor que el N<sub>2</sub>, y tiene un pequeño dipolo (0,11 D) sin ningún efecto en el orden por debajo de 10K [88].

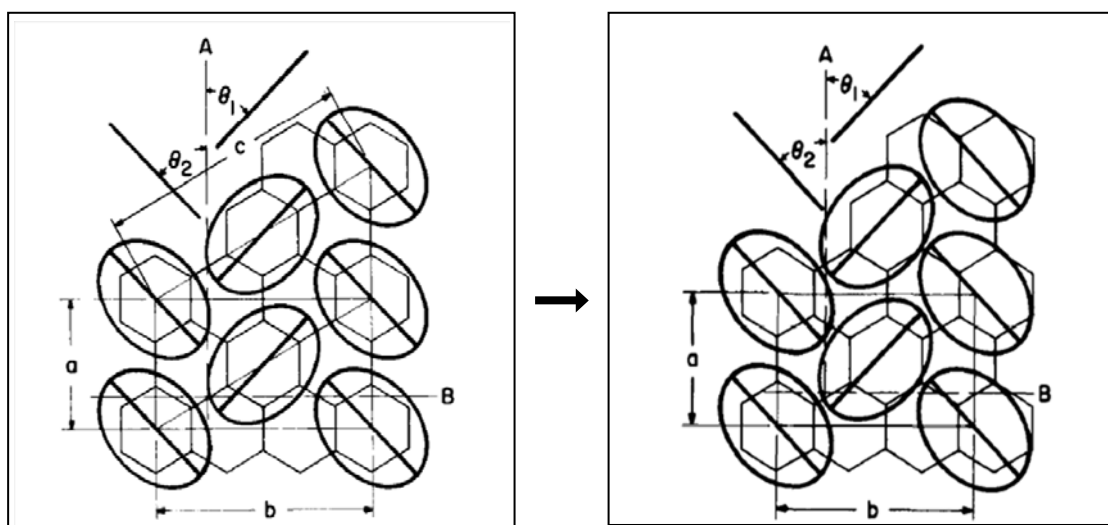


Fig 1.13.  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  estructura comensurada de N<sub>2</sub> sobre grafito y la fase triangular inconmensurada calculada usando LEED. Las moléculas se representan como elipses. La transición de fase se observó entre 31 y 35 K [89].

Tanto el CO como el N<sub>2</sub> mostraron tener una estructura hexagonal al adsorberse sobre el grafito como se observa en la Fig. 1.13, donde los centros de masa asumen la estructura comensurada  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  con una separación entre los primeros vecinos de 0,426 nm, que es mayor que la encontrada en los sólidos sin adsorber de 0,399 nm [80, 89]. Las interacciones molécula-superficie constriñen los ejes de las moléculas tanto del CO como del N<sub>2</sub> para colocarse paralelamente a la superficie del grafito y las interacciones cuadrupolares combinadas con los requerimientos de empaquetamiento aseguran que las moléculas quedan ordenadas en una red con forma de “espina de pescado” [88]. Ambas moléculas tienen una transición de fase sobre los 30 K. Para el N<sub>2</sub> se encontró una transición comensurada-inconmensurada para formar una fase inconmensurada entre 31 y 35 K (Fig. 1.13).

### Adsorbatos dipolares.

Los adsorbatos dipolares simples también son interesantes de estudiar para observar los efectos de la presencia en la molécula de un dipolo eléctrico en la forma de ordenarse en la capa adsorbida. Thomas y col. [90, 91] estudiaron la estructura y comportamiento de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre grafito. Se calcularon los valores de calor y entropía de adsorción del amonio mediante isotermas de adsorción. Se determinó la estructura de las monocapas de  $\text{NH}_3$  por experimentos de difracción de baja energía del helio y se observó que tenía un gran grado de desorden orientacional para los dominios observados, aunque el grado de ordenación entre los dominios era relativamente alto [92]. La estructura de la monocapa observada consistía en una alternancia de las configuraciones; dipolo orientado hacia arriba, dipolo orientado hacia abajo. Cheng y Steele [93, 94] obtuvieron resultados por dinámica molecular para el  $\text{NH}_3$  que estaban en buena concordancia con los resultados de difracción.

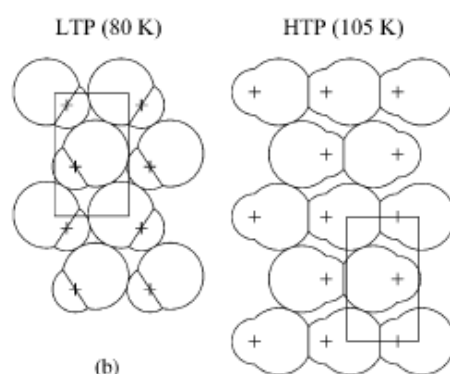


Fig. 1.14. Estructura de fases de baja (LTP) y alta (HTP) temperatura de  $\text{CD}_3\text{F}$  adsorbidas sobre grafito [95]. Figura de [10].

Clarke y col. [96, 97, 98, 99] publicaron las estructuras de las monocapas sobre grafito de halógenometanos usando rayos X y dispersión de neutrones. Las estructuras de  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  consistentes de moléculas polares acomodadas paralelamente a la superficie del grafito con orientación alternante de dipolos, y las capas adsorbidas demostraron ser idénticas a los planos cristalinos 3D. Capas de clorometano y fluorometano mostraron fases adicionales a alta temperatura previas a la temperatura de fusión (Fig. 1.14). Un trabajo de revisión de metanos polares adsorbidos sobre grafito [100] resume las diferentes estructuras y fases formadas por las moléculas dipolares.

## Alcanos.

Como se describió previamente, los alcanos son un grupo fundamental de compuestos orgánicos cuyas propiedades generales sirven como base para comprender compuestos más complejos. Trabajos iniciales usando simplemente isotermas y técnicas de calorimetría indicaron que el grafito adsorbe fuertemente hidrocarburos desde medio acuoso [13, 101, 102]. Groszek [13] aportó una explicación de la alta afinidad de la superficie del grafito por los hidrocarburos. La estructura en zig-zag de los hidrocarburos encaja muy bien dentro de los hexágonos de grafito (Fig. 1.15) y Groszek calculó las áreas ocupadas por molécula en la superficie del grafito. Sin embargo, recientes estudios mediante difracción de neutrones y simulación muestran que para alcanos de longitud media ( $C_{24}$  y  $C_{32}$ ) depositados desde fase vapor tienen transiciones de fase conmensuradas-inconmensuradas en la monocapa, con ninguna fase enteramente consistente con el modelo de Groszek [103].

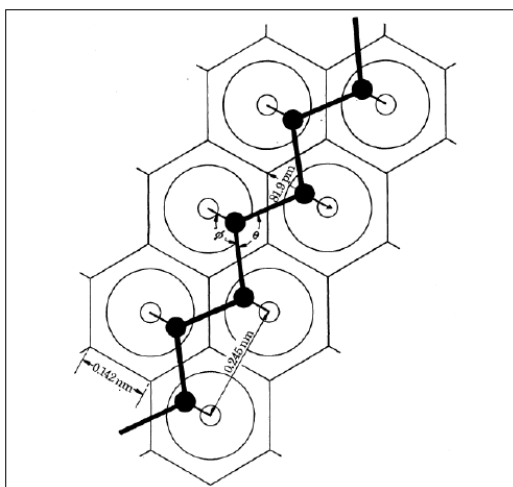


Fig. 1.15. Molécula de alcano adsorbido sobre el plano basal del grafito [13]. Longitud de enlace C-C 1,54 Å, ángulo de enlace  $\theta=105^{\circ}44'$ , ángulo planar  $\varphi=127^{\circ}8'$ .

La estructura de monocapas adsorbidas de alcanos puros se han estudiado por combinaciones de difracción de rayos X y neutrones [14, 104, 105]. Los alcanos exhiben una pronunciada alternancia par-impar con la longitud de la cadena, particularmente para los miembros cortos, por debajo de 10 átomos de carbono en la cadena. Como se muestra en la Fig. 1.16, el grupo puntual de las moléculas

con número impar de átomos de carbono es siempre el mismo y es diferente al de las moléculas con número par. Los miembros impares tienen moléculas que esencialmente son paralelas unas a otras, perteneciendo al grupo planar *cm* [61]. Alcanos pares cortos tienen un conjunto de moléculas en forma de espina de pescado o zig-zag (grupo planar *pgg*), con miembros más largos se vuelve a mostrar la estructura de fase centrada [62].

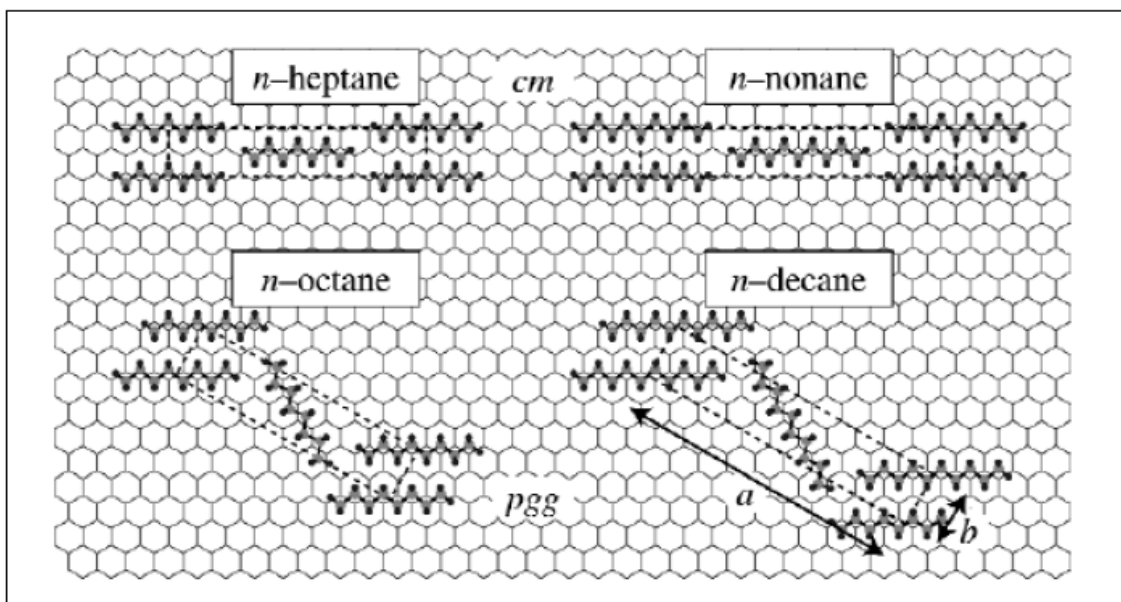


Fig. 1.16. Estructura cristalina de las monocapas de alcanos pares *n*-octano y *n*-decano adsorbidos sobre grafito [62] y los alcanos impares *n*-heptano y *n*-nonano [61]. Figura obtenida de [10].

En muchas especies alquílicas, la forma de empaquetamiento para cadenas con número de átomos de carbono pares e impares homólogos es diferente; esta diferencia se atribuye al empaquetamiento de grupos metilos al final de la cadena. La alteración par-impar en simetría es uno de los elementos clave para comprender el comportamiento de mezcla de estos compuestos en la superficie. Monocapas de *n*-heptano y *n*-nonano, que pertenecen al mismo grupo espacial, se comprobó que se mezclaban, mientras que *n*-nonano y *n*-decano, pertenecientes a diferentes grupos tienen miscibilidad limitada, para un cubrimiento de aproximadamente 0,85 monocapas [106]. Se observó que el *n*-octano y el *n*-nonano no se mezclaban en la superficie para alto cubrimiento (10-40 monocapas), adsorbiéndose preferentemente el de cadena más larga [58]. La adsorción preferente entre especies alquílicas homólogas se ha atribuido a efectos entrópicos [107]. Curiosamente, en cubrimientos por debajo

de una monocapa (aproximadamente 0,5-0,8 monocapas), datos de difracción de neutrones indican que n-octano y n-nonano se mezclan bajo un cierto rango de composición, un fenómeno que se atribuye a la expansión de la celda unidad a bajo cubrimiento, permitiendo así la acomodación de moléculas de diferentes tipos [105, 108].

Los n-alcenos presentan 5 “fases de rotación” plástico-cristalinas que aparecen entre las fases cristalinas de baja temperatura y la temperatura de fusión [109]. Estas fases de rotación son estructuras en forma de capas con el eje largo de la molécula colocada prácticamente a lo largo del eje normal. Exhiben orden cristalino, pero no hay orden de largo alcance en el grado de libertad rotacional de las moléculas sobre su eje largo.

#### *Especies alquílicas funcionalizadas.*

Monocapas sólidas coexisten con la mayor parte de material líquido de una variedad de adsorbatos que se han estudiado usando diferentes técnicas experimentales y teóricas, como dispersión de rayos X y neutrones, calorimetría, microscopía y simulación de dinámica molecular. Se han realizado estudios de monocapas de alcoholes [110, 111], ácidos carboxílicos [112, 113, 114], aminas [53], éteres [55], aldehídos [115], amidas [116, 117, 118, 119] y fluoroalcanos [120, 60] adsorbidos sobre grafito. En todos los casos se identificaron monocapas de los adsorbatos y un análisis estructural detallado reveló las simetrías y transiciones de fase entre estas capas.

Los fluoroalcanos muestran un comportamiento en la adsorción sobre grafito de gran riqueza: para los de cadenas alquílicas con número de átomos de carbono pequeño e impares aparece un grupo planar *pgg*, para los de cadenas alquílicas con número de átomos de carbono pequeño y pares aparece una celda unidad primitiva y para fluoroalcanos con longitud de cadena mayor o igual que 12 átomos de carbono aparece una celda unidad centrada a bajas temperaturas [120]. Un número significativo de fluoroalcanos tienen fases de alta temperatura adicionales, así las ordenaciones podrían facilitar las rotaciones de las moléculas en las fases de rotación.

Los ácidos carboxílicos también exhiben un efecto par-impar, donde los miembros con longitud de cadena con número de átomos de carbono impar poseen estructuras con simetría  $pgg$  y los miembros con número de átomos de carbono par tienen simetría  $p2$ , como se muestra en la figura 1.17 [63]. Se ha publicado también una separación de fases para mezclas binarias de ácidos carboxílicos para miembros cortos poseyendo diferentes simetrías por DSC [114].

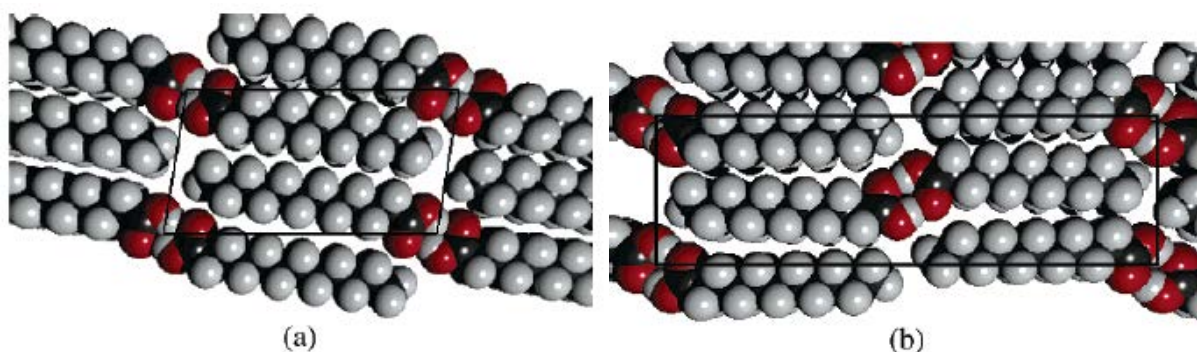


Fig. 1.17. Ilustración esquemática de las estructuras bidimensionales adsorbidas sobre grafito descritas en [63] para (a) el ácido dodecanoico y (b) el ácido undecanoico.

Un estudio reciente de Wang y col. [111] ha mostrado un comportamiento inusual de alcoholes binarios. Para mezclas difiriendo en longitud de la cadena en un átomo de carbono, si el miembro corto es impar entonces la mezcla es esencialmente ideal, y si el miembro corto es par se forma un complejo molecular. Los alcoholes adsorbidos poseen estructura ordenadas de sus moléculas en zig-zag, paralela o mezclada, según los estudios por STM y difracción de rayos X, con cambios de fase que aparecen con un cambio en temperatura o cubrimiento (por ejemplo el dodecanol cambia de fase de zig-zag a paralela entre 308 y 313 K). Los alcoholes primarios también muestran un efecto par-impar en los puntos de fusión de sus monocapas [10].

Un estudio de dodecanol adsorbido sobre grafito por DSC muestra que sus moléculas forman varias capas sobre una monocapa, con capas sólidas donde la mayor parte del material es líquido [121]. Esto tiene importantes implicaciones en comprender el crecimiento de cristales de alcohol: los cristales de un alcohol



dado pueden crecer en modo capa a capa. Como se explicó previamente, muchos gases nobles adsorbidos sobre grafito muestran la formación de capas sobre una monocapa.

Recientemente se ha publicado evidencias experimentales de la formación de monocapas de aldehidos sobre grafito, por difracción de rayos X y difracción de neutrones, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de efecto túnel (STM) [115]. Se presentan diferentes estructuras para la monocapa de dodecanal que ajustan con los datos de dispersión. Las que favorecen la interacción efectiva dipolo-dipolo entre grupos funcionales aldehidos son aquellas que mejor se ajustan, como se observó previamente para otras moléculas más simples.

Para los éteres adsorbidos sobre grafito, se han presentado datos mediante DSC y XRD que demuestran la formación de monocapas que coexisten con la fracción másica del material en estado líquido para el caso de varios éteres simétricos de cadena corta: dibutil éter, dipentil éter y dihexil éter [55].

En el caso de la adsorción de aminas sobre grafito, se han realizado estudios mediante DSC [53]. Los datos presentados muestran que la adsorción de aminas lineales se entiende mejor como una competencia de dos efectos diferentes; la adsorción de las cadenas alquílicas y una conducta del grupo  $\text{NH}_2$  repeliendo la adsorción. Todas las aminas más largas, con número de átomos de carbono desde 6 a 16 forman una monocapa sólida adsorbida sobre grafito que coexiste con la fracción másica del material en estado líquido. Sin embargo, los homólogos más cortos están dominados por el  $\text{NH}_2$  y no muestran solidificación previa de la monocapa.

El estudio de la adsorción de amidas y de sus mezclas binarias sobre grafito mediante DSC [119] y difracción [117] ha mostrado un comportamiento complejo. Cabe destacar que se forman monocapas que funden a una temperatura superior que el resto de especies alquílicas funcionalizadas estudiadas, con respecto a la temperatura de fusión másica. Se ha demostrado que las amidas se adsorben como dímeros paralelos a la superficie del grafito,

produciéndose enlaces por puentes de hidrógeno de dos tipos; intra-dímeros (uniendo las dos moléculas que forman los dímeros) e inter-dímeros (uniendo los diferentes dímeros entre sí). Por otro lado, la estabilidad de las amidas insaturadas es extremadamente sensible tanto a la ubicación de los dobles enlaces en la molécula como al hecho de que los isómeros sean *cis* o *trans*, de manera que el isómero *cis* es menos estable que el *trans*. Además las monocapas de las amidas insaturadas son menos estables que las saturadas. Para los casos estudiados de amidas insaturadas, se observan en todos los casos estructuras planares  $p2$ . Las amidas saturadas, presentan una estructura planar  $p2$  para las que tienen un número par de átomos de carbono. Para las amidas saturadas estudiadas con un número impar de átomos de carbono, se observa una estructura planar  $pgg$  para una longitud de 5 átomos de carbono, y para una longitud de 7 átomos de carbono la estructura es  $pgg$  para una temperatura de 300K y existe un cambio de fase a una estructura  $p2$  a 340 K. Amidas con cadenas de longitudes de 9 y 11 átomos de carbono exhiben estructuras  $p2$ .

Según hemos comentado en las líneas previas, se ha realizado un importante avance en el estudio de la adsorción de cadenas alquílicas con grupos primarios sobre un substrato. Sin embargo, queda avanzar en el estudio de sistemas que contengan grupos primarios y secundarios, con el fin de analizar como la combinación de dos grupos funcionales influye en su adsorción sobre grafito. Entre los grupos de interés en este sentido, cabe destacar los grupos OH, ya que tienen la posibilidad de formar puentes de hidrógeno según las posiciones que ocupen en la cadena alquílica. Este hecho, puede condicionar su adsorción o no preferente en la superficie y también la estructura final de las monocapas formadas.

## Referencias

---

- [1] E.G. Shafrin y W.A. Zisman. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the refraction method of preparing monolayers. *J. Phys. Chem.*, 64(5) (1960) 519–524.
- [2] D.C. Duffy, A. Friedmann, S.A. Boggis y D. Klenerman. Progress in the measurement and modeling of physisorbed layers. *Langmuir*, 14 (1998) 6518-6527.
- [3] J.D. Hines, R.K. Thomas, P.R. Garrett, G.K. Rennie y J. Penfold. Investigation of Mixing in Binary Surfactant Solutions by Surface Tension and Neutron Reflection: Strongly Interacting Anionic/Zwitterionic Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8834-8846.
- [4] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Freeman, New York (1978).
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2) (1938) 309-319.
- [6] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming y E. Teller. On a theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62(7) (1940) 1723-1732.
- [7] *IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4 (1985) 603-619.
- [8] *IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 8 (1994) 1739-1758.
- [9] L.W. Bruch, R.D. Diehl y J.A. Venables. Progress in the measurement and modeling of physisorbed layers. *Rev. Mod. Phys.* 79 (2007) 1381.
- [10] A. Inaba. Structure and phase behavior of two-dimensional solids formed at interfaces. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 5 (2006) 1025–1037.

- 
- [11] E.P. Gilbert, P.A. Reynolds y J.W. White. Characterisation of a basal-plane-oriented graphite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(13) (1998) 1861-1868.
- [12] C. Bockel, J. P. Coulomb and N. Dupont-Pavlovsky. Comparison of the adsorptive properties of papyex and uncompressed exfoliated graphite. *Surf. Sci.*, 116 (1982) 369.
- [13] A.J. Groszek. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 314 (1970) 473-498.
- [14] K.W. Herwig, B. Matthies y H. Taub. Solvent Effects on the Monolayer Structure of Long n-Alkane Molecules Adsorbed on Graphite. *Phys. Rev. Letters*. Vol. 75, 17 (1995) 3154-3157.
- [15] G.H. Findennegg y M. Liphard. Adsorption from solution of large alkane and related molecules onto graphitized carbon. *Carbon*, 29 (1987) 119-128.
- [16] J.P. Rabe y S. Buchholz. *Science, New Series*, Vol. 253, No. 5018 (1991) 424-427.
- [17] T. Arnold, A. Barbour, S. Chanaa, R.E. Cook, D. Fernandez-Canato, P. Landry, T. Seydel, P. Yaron y J.Z. Lareze. Melting of thin films of alkanes on magnesium oxide. *Eur. Phys. J.-Esp. Top.* 167 (2009) 143- 150.
- [18] T. Arnold, S. Chanaa, S.M. Clarke, R.E. Cook y J.Z. Lareze. Structure of an n-butane monolayer adsorbed on magnesium oxide (100). *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 085421-4.
- [19] T. Arnold, R.E. Cook y J.Z. Lareze. Thermodynamic investigation of thin films of ethane adsorbed on magnesium oxide. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8799-805.
- [20] T. Arnold, R.E. Cook, S. Chanaa, S.M. Clarke, M. Farinelli, P. Yaron y J.Z. Lareze. Neutron scattering and thermodynamic investigations of thin films of n-alkanes adsorbed on MgO(100) surfaces. *Physica B*, 385-386 (2006), 205-7.

- 
- [21] Larher, Y. Monolayer adsorption of Ar, Kr, Xe, and CH<sub>4</sub> on layered halides, *Surface properties of layered structures*, edited by G. Benedek (Kluwer, Dordrecht), (1992) 261-315.
- [22] M.T. Alkhafaji y A. D. Migone. Vapor-pressure study of the melting of two-dimensional argon adsorbed on BN. *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 8741-3.
- [23] M.T. Alkhafaji, P. Shrestha y A. D. Migone. Adsorption-isotherm study of monolayer films of N<sub>2</sub> on BN. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 11088-92.
- [24] M. Chan, N. Mulders y J. Reppy. Helium in aerogels. *Physics Today.* 49, 8 (1996) 30-7.
- [25] C. Martin, J.P. Coulomb y M. Ferrand. Direct measurement of the translational mobility of deuterium hydride molecules in a model microporous material: AlPO<sub>4-5</sub> zeolite. *Europhys. Lett.* 36 (1996) 503-8.
- [26] J. Unguris, L.W. Bruch, E.R. Moog y M. B. Webb. Xe adsorption on Ag(111): experiment. *Surf. Sci.* 87 (1979) 415-36.
- [27] J. Unguris, L. W. Bruch, E. R. Moog y M. B. Webb. Ar and Kr adsorption on Ag(111). *Surf. Sci.* 109 (1981) 522-56.
- [28] G.S. Elliott, D.H. Wei, K.J. Wu y S.D. Kevan. Substrate-mediated dispersion interaction effects in the properties of a physisorbed gas. *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4152-9.
- [29] B. Lehner, M. Hohage y P. Zeppenfeld. Kinetic Monte Carlo investigation of Xe adsorption and desorption on Pt(111) and Pt(997). *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 165407.
- [30] P. Zeppenfeld, R. David, C. Ramseyer, P.N.M. Hoang, and C. Girardet. Adsorption and structure of N<sub>2</sub> on Pt(111). *Surf. Sci.* 444 (2000) 163-79.

- 
- [31] P. Zeppenfeld, U. Becher, K. Kern, R. David, and G. Comsa. Structure of monolayer Ar on Pt(111): Possible realization of a devil's staircase in two dimensions. *Phys. Rev. B* 45 (2002) 5179-86.
- [32] J.F. Zhu, H. Ellmer, H. Malissa, T. Brandstetter, D. Semred y P. Zeppenfeld. Lowtemperature phases of Xe on Pd(111). *Phys. Rev. B* 68 (2003) 045406.
- [33] R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt y G. Ertl. Thermodynamics of xenon adsorption on Pd(s)[8(100) × (110)]: from steps to multilayers. *Surf. Sci.* 131 (1983) 61-91.
- [34] E.R. Moog y M. B. Webb. Xenon and krypton adsorption on palladium (100). *Surf. Sci.* 148 (1984) 338-70.
- [35] S. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek y G. Scoles. Energetics and kinetics of the physisorption of hydrocarbons on Au(111). *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9266-75.
- [36] D. Fuhrmann, R. Gerlach, H.G. Rubahn y C. Wöll. Structure and phase transitions of ultrathin films of alkanes adsorbed on Cu(111). *Surf. Sci.* 424 (1999) 145-54.
- [37] P. Lazic, Z. Crljen, R. Brako y G. Gumhalter. Role of van der Waals interactions in adsorption of Xe on Cu(111) and Pt(111). *Phys. Rev. B* 72 (2005) 245407.
- [38] P. Zeppenfeld, M. Buchel, J. Goerge, R. David, G. Comsa, C. Ramseyer y C. Girardet. Structure and phase transitions of xenon monolayers on Cu(110). *Surf. Sci.* 366 (1996) 1-18.
- [39] A. Siber, B. Gumhalter, J. Braun, A.P. Graham, M. Bertino, J.P. Toennies, D. Fuhrmann y C. Wöll. Combined He-atom scattering and theoretical study of the low-energy vibrations of physisorbed monolayers of Xe on Cu(111) and Cu(001). *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5898-914.

- 
- [40] B. Narloch y D. Menzel. Structural evidence for chemical contributions in the binding of the heavy rare gases on a close-packed transition metal surface: Xe or Kr on Ru(001). *Chem. Phys. Lett.* 270 (1997) 163-8.
- [41] B. Narloch y D. Menzel. The geometry of xenon and krypton on Ru(001): a LEED IV investigation. *Surf. Sci.* 412-413 (1998) 562-79.
- [42] N. Ferralis, H.I. Li, K.J. Hanna, J. Stevens, F.M. Pan y R.D. Diehl. Structural and thermal properties of Xe on the Pb(111) surface studied by low-energy electron diffraction. *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 056011.
- [43] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl y M. Scheffler. Adsorption of Xe atoms on metal surfaces: New insights from first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 066104.
- [44] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl y M. Scheffler. Xe adsorption on metal surfaces: first principles investigations. *Phys. Rev. B* 72 (2005) 075424.
- [45] P.J. Thomas, J. Gray, X.D. Zhu y C.Y. Fong. Surface diffusion of Xe on Nb(110). *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 376-80.
- [46] E. Nabighian y X. D. Zhu. Diffusion of Xe on Ni(111). *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 177-80.
- [47] N. Ferralis, R.D. Diehl, K. Pussi, M. Lindroos, I. Fisher y C.J. Jenks. Low-energy electron diffraction study of Xe adsorption on the ten-fold decagonal Al-Ni-Co quasicrystal surface. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 75410.
- [48] L. Utrera y R. Ramírez. Molecular dynamics simulation of Xe diffusion on the Si(100)- $2 \times 1$  surface. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 7838-47.
- [49] J.P. Toennies y F. Traeger. The structures and vibrations of H<sub>2</sub> monolayers on NaCl, MgO and LiF: similarities and differences. *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 305009.

---

[50] K.W. Herwig, J. C. Newton y H. Taub. Structure and growth of butane films adsorbed on graphite. *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 15, 287-296.

[51] J.J. Benítez, J.A. Heredia-Guerrero y M. Salmeron. Steering the Self-Assembly of Octadecylamine Monolayers on Mica by Controlled Mechanical Energy Transfer from the AFM Tip. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12630-12634

[52] J.J. Benítez y M. Salmeron. Kinetic effects in the self-assembly of pure and mixed tetradecyl and octadecylamine molecules on mica. *Surf. Sci.* 600 (2006) 1326 -1330.

[53] N.P. Cheah, L. Messe y S.M. Clarke. The Formation of Solid Monolayers of Linear Amines Adsorbed on Graphite from the Liquid. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4466-4469.

[54] M.A. Castro y R.K. Thomas. An X-ray diffraction study of sulfur hexafluoride-krypton mixtures on graphite. *Surf. Sci.*, 399 (1998) 212-218.

[55] W.C Duim y S.M. Clarke. Adsorption and mixing behavior of ethers and alkanes at the solid/liquid interface. *J. Phys. Chem. B*, 110 (47) (2006) 23853-23859.

[56] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, R.K.Thomas y T. Arnold. Competitive Adsorption of Simple Linear Alkane Mixtures onto Graphite. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10528-10534.

[57] S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K. Thomas. Calorimetric investigation of the monolayers formed at solid-liquid interfase. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 57 (1999) 641-651.

[58] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, R.K. Thomas y T. Arnold. Adsorption behaviour of the binary mixtures of octane and nonane at sub-monolayer coverage on graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3774-3777.



- 
- [59] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, R.K. Thomas. Solid monolayers adsorbed at the solid-liquid interface studied by incoherent elastic neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8878-8882.
- [60] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba y R.K. Thomas. New scattering techniques to characterise the structure of solid monolayers adsorbed from condensed phases to solid substrates. *Physica B*, 241-243 (1998) 1086-1088.
- [61] T. Arnold, C.C. Dong, R.K. Thomas, M.A. Castro, A. Perdigón, S.M. Clarke y A. Inaba. The crystalline structures of the odd alkanes pentane, heptane, nonane, undecane, tridecane and pentadecane monolayers adsorbed on graphite at submonolayer coverages and from the liquid. *Phys Chem Chem Phys.*, 4, (14) (2002) 3430-3435.
- [62] T. Arnold, R.K. Thomas, M.A. Castro, S.M. Clarke, L. Messe y A. Inaba. The crystalline structures of the even alkanes hexane, octane, decane, dodecane and tetradecane monolayers adsorbed on graphite at submonolayer coverages and from the liquid. *Phys Chem Chem Phys.*, 4, (2) (2002) 345-351.
- [63] A.K. Bickerstaffe, N.P. Cheah, S.M. Clarke, J.E. Parker, A. Perdigon y L. Messe. The crystalline structures of carboxylic acid monolayers adsorbed on graphite. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5570-5575.
- [64] C.L. Claypool, F. Faglioni, W.A. Goddard, H.B. Gray, N.S. Lewis, y R.A. Marcus. Source of Image Contrast in STM Images of Functionalized Alkanes on Graphite: A Systematic Functional Group Approach. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5978-5995.
- [65] Y.H. Yeo, G. C. McGonigal y D.J. Thomson. Structural phase transition of a 1-dodecanol monolayer physisorbed at the liquid/graphite interface by scanning tunneling microscopy. *Langmuir*, 9 (1993) 649-651.

- 
- [66] N. Miyashita, H. Mohwald y D.G. Kurth. 2-D Structure of Unsaturated Fatty Acid Amide Mono- and Multilayer on Graphite: Self-Assembly and Thermal Behavior. *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4259-4262.
- [67] T. Bhide. Adsorption of alkyl amides: monolayer structures and mixing behaviour. (2010) D Phil Thesis. University of Cambridge: Cambridge.
- [68] C.W. Mowforth, T. Rayment y R.K. Thomas. Long-period Commensurate structures near the Incommensurate-Commensurate Phase transition in Xenon Layers adsorbed on Graphite observed by X-Ray Diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (82) (1986) 1621-1634.
- [69] J. Suzanne, J.P. Coulomb and M. Bienfait, Auger electron spectroscopy and LEED studies of adsorption isotherms: Xenon on (0001) graphite. *Surface Science*, 40(2) (1973) 414.
- [70] M.D. Chinn y S.C.J. Fain. Structural phase transition in Epitaxial Solid Krypton Monolayers on Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 39(3) (1977) 146-149.
- [71] P.W. Stephens, P.A. Heiney, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, D.E. Moncton y G.S. Brown. High resolution x-ray scattering study of the commensurate-incommensurate transition of monolayer Kr on graphite. *Phys. Rev. B*, 29(6) (1984) 3512-3532.
- [72] J.Z. Larese. Multilayer Argon Films on Graphite: Structural and Melting properties. *Accounts of Chemical Research*, 26(7) (1993) 353-360.
- [73] F. Hanono, C. Gatts y E. Lerner. Multilayer isotherms of neon adsorbed on exfoliated graphite. *J. Low Temp. Phys.*, 60(1) (1985) 73-84.
- [74] G.J. Goellner, J.G. Daunt y E. Lerner. Helium adsorption on exfoliated graphite. *J. Low Temp. Phys.*, 21(3) (1975) 347-358.

- 
- [75] K. Carneiro, L. Passell, W. Thomlinson y H. Taub, Neutron-diffraction study of the solid layers at the liquid-solid boundary in He<sub>4</sub> films adsorbed on graphite. *Phys. Rev. B*, 24(3) (1981) 1170.
- [76] M. Bienfait, J.G. Dash y J. Stoltenberg, Growth of <sup>4</sup>He films on graphite, kryptonplated graphite, magnesium oxide, and Mylar substrates. *Physical Review B*, 21(7) (1980) 2765.
- [77] J.K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J.G. Dash y A.D. Novaco. Neutron scattering study of nitrogen adsorbed on basal-plane-oriented graphite. *Phys. Rev. B*, 13(4) (1976) 1446-1462.
- [78] H. Asada, M. Udaka y S. Doi. Phase transition of nitrogen adsorbed on benzenepreplated graphite at 77K. *Surface Science*, 296 (1993) 21-24.
- [79] T.T. Chung y J.G. Dash, N<sub>2</sub> Monolayers on graphite: Specific heat and vapor pressure measurements -- thermodynamics of size effects and steric factors. *Surface Science*, 66(2) (1977) 559-580.
- [80] K. Morishige, C. Mowforth y R.K. Thomas. Orientational order in CO and N<sub>2</sub> monolayers on graphite studied by X-ray diffraction. *Surface Science*, 151 (1985) 289-300.
- [81] J.P. McTague y M. Nielsen. Magnetic and Structural Phases of Monolayer O<sub>2</sub> on Graphite. *Physical Review Letters*, 37(10) (1976) 596.
- [82] H. Freimuth, H. Wiechert y H.J. Lauter. The commensurate-incommensurate transition of hydrogen monolayers physisorbed on graphite. *Surface Science*, 189-190 (1987) 548-556.
- [83] H. Freimuth, H. Wiechert, H.P. Schildberg y H.J. Lauter. Neutron-diffraction study of the commensurate-incommensurate phase transition of deuterium monolayers physisorbed on graphite. *Physical Review B*, 42(1) (1990) 587.

- 
- [84] H. Wiechert, H. Freimuth y H.J. Lauter. Heat-capacity and neutron-diffraction studies of HD monolayers physisorbed on graphite. *Surface Science*, 269-270 (1992) 452-459.
- [85] A. Thomy, X. Duval y J. Regnier. Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids. *Surf. Sci. Rep.*, 1(1) (1981) 1-38.
- [86] M. Bienfait. Adsorbed layers on surfaces, in *The Landolt-Bornstein database*. (2001) Springer-Verlag. 117-130.
- [87] A. Thomy y X. Duval. Stepwise isotherms and phase transitions in physisorbed films. *Surface Science*, 299-300 (1994) 415-425.
- [88] S.M. Clarke y R.K. Thomas. The structure and dynamics of molecules adsorbed on graphite, in *Dynamics of molecular crystals*, J. Lascombe, Editor. (1987) Elsevier: Amsterdam.
- [89] R.D. Diehl y S.C. Fain Jr. Structure and orientational ordering of nitrogen molecules physisorbed on graphite. *Surface Science*, 125(1) (1983) 116-152.
- [90] G. Bomchil, N. Harris, M. Leslie, J. Tabony, J.W. White, P.H. Gamlen, R.K. Thomas y T.D. Trewern. Structure and dynamics of ammonia adsorbed on graphitized carbon black. Part 1.—Adsorption isotherms and thermodynamic properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 1535 - 1541.
- [91] P.H. Gamlen, R.K. Thomas, T.D. Trewern, G. Bomchil, N. Harris, M. Leslie, J. Tabon y J.W. White. Structure and dynamics of ammonia adsorbed on graphitized carbon black. Part 2.—Neutron diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 1542 - 1552.
- [92] P. Rowntree, G. Scoles y J. Xu. The structure of ammonia overlayers physisorbed onto the surface of single crystal graphite, determined by means of atomic beam diffraction. *The Journal of Chemical Physics*. 92(6) (1990) 3853-3857.

- 
- [93] A. Cheng y W.A. Steele. Computer simulation of ammonia on graphite. I. Low temperature structure of monolayer and bilayer films. *The Journal of Chemical Physics*. 92(6) (1990) 3858-3866.
- [94] A. Cheng y W.A. Steele. Computer simulation of ammonia on graphite. II. Monolayer melting. *The Journal of Chemical Physics*. 92(6) (1990) 3867-3873.
- [95] K. Morishige, Y. Tajima, S. Kittaka, S.M. Clarke y R.K. Thomas. The structure of chloromethane monolayers adsorbed on graphite. *Molecular Physics*. 72(2) (1991) 395-411.
- [96] S.M. Clarke y R.K. Thomas. The structure of a bromomethane monolayer adsorbed on graphite. *Molecular Physics*. 72(2) (1991) 413 - 423.
- [97] S.M. Clarke. The Structure and Properties of Adsorbed Layers by X-Ray and Neutron Scattering, en *Physical Chemistry Laboratory*. (1989) University of Oxford: Oxford.
- [98] R.E. Bucknall, , S.M. Clarke, R.A. Shapton y R.K. Thomas. The structure of a methyl iodide monolayer adsorbed on graphite. *Mol. Phys.*, 67(2) (1989) 439 - 446.
- [99] A. Inaba, H. Chihara, S.M. Clarke y R.K. Thomas. The structure and heat capacity of fluoromethane monolayers adsorbed on graphite. *Molecular Physics*, 72(1) (1991) 109-120.
- [100] K. Knorr. Monolayers of polar methane derivatives physisorbed on graphite. *Physics Reports*, 214(2) (1992) 113-157.
- [101] H. Kern, W. Rybinski y G.H. Findenegg. Prefreezing of Liquid n-alkanes near Graphite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 59(2) (1977) 301-307.
- [102] Domingo-García, M., F.J. López-Garzón, R. López-Garzón y C. Moreno-Castilla. Gas chromatographic determination of adsorption isotherms,

---

spreading pressures, london force interactions and equations of state for n-alkanes on graphite and carbon blacks. *J. Chromatography A*, 324 (1985) 19-28.

[103] A. Diama, B. Matthies, K.W. Herwig, F.Y. Hansen, L. Criswell, H. Mo, M. Bai y H. Taub. Structure and phase transitions of monolayers of intermediate-length n-alkanes on graphite studied by neutron diffraction and molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 131(8) (2009) 084707-10.

[104] P. Espeau, P.A. Reynolds, T. Dowling, D. Cookson y J.W. White. X-Ray diffraction from layers of n-alkanes adsorbed on graphite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(17) (1997) 3201 - 3208.

[105] T. Arnold, The adsorption of alkanes from their liquids and binary mixtures. (2001) D. Phil Thesis, University of Oxford: Oxford.

[106] A. Inaba, S.M. Clarke, T. Arnold y R.K. Thomas. Mixing behaviour in 2D layers of linear alkanes adsorbed on graphite. *Chem. Phys. Lett.*, 352 (2002) 57-62.

[107] D.H. Everett. Adsorption at the Solid/Liquid Interface: Non-aqueous Systems, in a specialist periodical report - *Colloid Science*, D.H. Everett, Editor. (1973) Adlard & Son Ltd., Bartholomew Press: Dorking. p. 49.

[108] M.A. Castro, M.A., S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K. Thomas. The investigation of mixed monolayers adsorbed from solution: octane and nonane mixtures on graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 5017-5023.

[109] E.B. Sirota, H.E.J. King, H.H. Shao y D.M. Singer. Rotator phases in Mixtures of n-Alkanes. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 798-804.

[110] G.H. Findenegg. Ordered layers of aliphatic alcohols and carboxylic acids at the pure liquid/graphite interface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 69 (1973) 1069 - 1078.

- 
- [111] G.S. Wang, S. Lei, S. De Feyter, R. Feldman, J.E. Parker y S.M. Clarke. Behavior of Binary Alcohol Mixtures Adsorbed on Graphite Using Calorimetry and Scanning Tunneling Microscopy. *Langmuir*, 24(6) (2008) 2501-2508.
- [112] M. Liphard, P. Glanz, G. Pilarski y G.H. Findenegg. Adsorption of carboxylic acids and other chain molecules from n-heptane onto graphite. *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, 67 (1980) 131-140.
- [113] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, C.C. Dong y R.K. Thomas. Crystalline Monolayer of Dodecanoic Acid Adsorbed on Graphite from n-Heptane Solution. *J. Phys. Chem. B*, 102(5) (1998) 777-781.
- [114] A.K. Bickerstaffe y S.M. Clarke. The interpretation of mixing behaviour in carboxylic acid monolayers adsorbed on graphite using a regular solution description. *Colloids Surf. A: Physicochem. and Engg. Aspects*, 298(1-2) (2007) 80-82.
- [115] T.K. Phillips, T. Bhide, S.M. Clarke, S.Y. Lee, K.S. Mali y S.D. Feyter. Adsorption of Aldehydes on a Graphite Substrate: Combined Thermodynamic Study of C6-C13 Homologues with a Structural and Dynamical Study of Dodecanal. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13) (2010) 6027-6034.
- [116] T. Bhide, T. Arnold y S.M. Clarke. The structure of dodecanamide monolayers adsorbed on graphite. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 137 (2010) 5-8.
- [117] T. Bhide, S.M. Clarke, T.K. Phillips, T. Arnold y J.E. Parker. Crystalline Structures of Alkylamide Monolayers Adsorbed on the Surface of Graphite. *Langmuir*, 26(11) (2010) 8201-8206.
- [118] H. Takeuchi, S. Kawauchi y A. Ikai. Differentiation in Chemically Functional Groups in Stearoyl Amide and Anilide with Scanning Tunelling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 3754-3758.

---

[119] T. Arnold y S.M. Clarke. Thermodynamic Investigation of the Adsorption of Amides on Graphite from Their Liquids and Binary Mixtures. *Langmuir*, 24(7) (2008) 3325-3335.

[120] J.E. Parker y S.M. Clarke. Mixing in Adsorbed Monolayers: Perfluorinated Alkanes. *Langmuir*, 24 (2008) 4833-4844.

[121] L. Messe, A. Perdigon, S.M. Clarke, M.A. Castro y A. Inaba. Layer-by-layer surface freezing of linear alcohols at the graphite/liquid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(1) (2003) 19-27.





# OBJETIVOS

Los Objetivos planteados en este trabajo son consecuencia directa del estado del arte de este tema de investigación descritos en la sesión de Antecedentes de la presente Memoria.

## **I.- Desarrollo de una metodología necesaria a escala de laboratorio para optimizar el estudio de la interfase sólido-líquido.**

La situación actual del estado del arte de la interfase sólido-líquido, consecuencia de los antecedentes presentados en esta Memoria, da un primer conjunto de objetivos del trabajo, en el contexto de las instalaciones existentes en el Laboratorio de Rayos X del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), en el cual trabaja el autor de esta Memoria de Tesis Doctoral.

Los objetivos concretos con respecto al estudio de los sistemas mediante difracción de rayos X se enumeran a continuación:

1. **Optimización de la cámara TTK450**, mediante la construcción de un dispositivo específico, para realizar medidas en modo transmisión. Se hace constar la existencia de una relación iniciada con la empresa fabricante (Anton Paar) para llevar a la práctica este dispositivo y se pretende la realización de un proyecto de desarrollo.

2. La **obtención de diagramas 2D** de sistemas **ya analizados** previamente y publicados en la bibliografía, lo cual constatará la viabilidad de la instrumentación.
3. El **estudio de un sistema binario no descrito en la bibliografía** y conectado a la estrategia general de la Investigación desarrollada por el conjunto de Grupos de Investigación mencionado.

A partir de los antecedentes citados, la inclusión de la técnica de NMR para sólidos en el estudio de la interfase sólido-líquido, origina un segundo grupo de objetivos de este trabajo, tal como se describen a continuación:

4. Estudio mediante NMR de Sólidos de sistemas **ya analizados** previamente por otras técnicas y publicados en la bibliografía, lo cual constatará la viabilidad de la instrumentación disponible.
5. **Estudio de un sistema binario no descrito en la bibliografía**, en el entorno de investigación de los grupos involucrados.

## **II.- Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional primario en la adsorción preferente sobre grafito: límite de la relación de tamaño de la cadena alifática en la adsorción preferente de alcoholes frente a alcanos.**

Una vez se haya probado la capacidad de las técnicas disponibles para el análisis de sistemas binarios, surge como objetivo el estudio sistemático de sistemas binarios concretos, con lo que planteamos un nuevo objetivo:

6. Estudio mediante NMR de Sólidos de los **grupos hidroxilos como grupo funcional primario en la adsorción preferente sobre grafito**, buscando el **límite de relación de tamaños de la cadena alifática en la adsorción preferente de alcoholes frente a alcanos.**

### **III.- Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico adsorbido sobre grafito.**

Los antecedentes descritos que demuestran el papel crucial que juegan los grupos funcionales principales en la adsorción de materia orgánica sobre grafito y la deficiencia detectada en la bibliografía en el estudio de este papel cuando coexisten grupos funcionales principales y secundarios en la cadena alquílica, han dado pie al planteamiento del último objetivo de la Tesis:

7. Estudio de la **influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico** adsorbido sobre grafito.



# HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

De acuerdo con los antecedentes presentados y con el propósito de alcanzar los objetivos concretos con respecto al desarrollo metodológico que permita emplear la difracción de rayos X a nivel de laboratorio, se enuncian las hipótesis del presente trabajo y se propone una metodología viable que permita validar las mismas.

La **primera hipótesis** considera que la optimización de la cámara TTK450 montada en el difractómetro de cámaras D8 Advance de Bruker (D8C) del CITIUS, a través de la construcción de un dispositivo abierto que permita el alineamiento y control de la temperatura de la muestra, debe posibilitar la obtención de diagramas de difracción de rayos x en modo transmisión de láminas bidimensionales comparables a las publicadas en la bibliografía. La **segunda hipótesis** propone que el tipo de medidas que se obtendrán en la cámara modificada podrá suministrar información estructural nueva y valiosa sobre sistemas binarios cuyos componentes compitan por superficies limpias de sustratos.

Para ello, se ha desarrollado una metodología que consta de la realización de las siguientes actividades:

1. Optimización de la cámara TTK450. Se divide en tres apartados:
  - a. Estudio del dispositivo inicial y elaboración de un boceto del nuevo portamuestras en el que se incluye una propuesta de

material y un diseño detallado del conjunto de modificaciones necesarias.

- b. Construcción de prototipo por una empresa local.
- c. Elaboración un nuevo sistema de alineación y montaje del portamuestras fabricado.

2. Selección de los sistemas de estudio. El conjunto de medidas experimentales presentadas en esta Tesis se ha realizado sobre sistemas seleccionados a partir de las siguientes consideraciones:

- a. Existencia de información previa disponible en la bibliografía, con el objeto de cumplir con el segundo de los objetivos. Para ello, los dos adsorbatos seleccionados, ácidos undecanoico y dodecanoico, se estudiaron previamente, como sistemas puros adsorbidos sobre grafito, a través de difracción de rayos X y difracción de neutrones usando fuente de radiación sincrotrón y neutrones. Adicionalmente, se estudió su comportamiento en mezclas a través de calorimetría diferencial de barrido para cubrimientos multicapas.
- b. Los sistemas están enmarcados en la estrategia investigadora desarrollada en colaboración con los Grupos del Prof. S.M. Clarke (Universidad de Cambridge) y del Prof. A. Inaba (Universidad de Osaka), dentro del estudio programado de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito.

3. Preparación y medida de los sistemas de estudio. Incluye las siguientes actividades:

- a. El sistema ácido undecanoico / ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito se ha preparado a diferentes grados de composición y cubrimiento y se ha medido en un rango de temperaturas que ha permitido observar la fusión completa de los diferentes componentes adsorbidos del sistema.
- b. Los sistemas motivos de estudio se han medido antes y después de incorporar el material adsorbido, con el objeto de obtener,

mediante substracción, la señal XRD procedente de las fases adsorbidas.

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en la aplicación de la técnica de NMR de Sólidos al estudio de sistemas adsorbidos sobre grafito, establecemos la siguiente hipótesis. La **Tercera hipótesis** propone que el tipo de medidas que se podría obtener en un equipo de NMR de Sólidos podrá suministrar información estructural nueva y valiosa sobre sistemas binarios cuyos componentes compitan por superficies limpias de sustratos. Estos resultados podrían sustituir a la información obtenida hasta ahora por IQNS evitándose así la demora en los tiempos de medida en fuentes de neutrones.

Para ello, se ha desarrollado una metodología que consta de la realización de las siguientes actividades:

4. Selección de los sistemas de estudio. El conjunto de medidas experimentales presentadas en esta Tesis se realizó sobre sistemas seleccionados a partir de las siguientes consideraciones:
  - a. Existencia de información previa disponible en la bibliografía, con el objeto de cumplir con el cuarto de los objetivos. Para ello, el adsorbato seleccionado, n-decano, fue previamente estudiado, como sistema puro adsorbido sobre grafito, a través de DSC e IQNS. Adicionalmente, se estudió su comportamiento en mezclas a través de calorimetría diferencial de barrido así como IQNS para cubrimientos multicapas.
  - b. Estudio combinado mediante NMR de Sólidos e IQNS de un sistema binario nuevo no analizado previamente, para verificar el quinto de los objetivos. Se eligió el sistema compuesto por n-decano y 1-heptanol.
  - c. Los sistemas están enmarcados en la estrategia investigadora desarrollada en colaboración de los Grupos mencionados previamente.



5. Preparación y medida de los sistemas de estudio. Incluye las siguientes actividades:
  - a. El n-decano adsorbido sobre grafito se ha preparado con un cubrimiento en multicapas en la forma protonada y deuterada y se ha medido en un rango de temperaturas que ha permitido observar la fusión completa del material.
  - b. El sistema n-decano/1-heptanol adsorbido sobre grafito se ha preparado a diferentes grados de composición y cubrimiento y se ha medido en un rango de temperaturas que ha permitido observar la fusión completa de los diferentes componentes adsorbidos del sistema.

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en el análisis de los factores que influyen en la competencia de adsorción del sistema binario alcoholes y alcanos en la superficie de grafito, establecemos la siguiente hipótesis.

**Cuarta hipótesis**, que propone que cuando hay sistemas binarios combinación de cadena alquílica sin grupo funcional y otra con grupo funcional que puede formar puentes de hidrógeno, hay una competencia entre la formación de puentes de hidrógeno y la longitud de la cadena y que, por tanto, habrá un límite marcado por la diferencia de longitud de la cadena alquílica entre ambas, en la fase adsorbida.

Para el estudio de la influencia del hidroxilo como grupo funcional primario para responder al sexto objetivo, se ha desarrollado una metodología que consta de los siguientes apartados:

6. Selección de los sistemas de estudio. El conjunto de medidas experimentales presentadas se realizó sobre sistemas seleccionados a partir de las siguientes consideraciones:
  - a. Elección de un sistema que permita estudiar donde está el límite de adsorción preferente entre las cadenas alifáticas con y sin grupo hidroxilo. Para ello se han preparado mezclas de 1-heptanol con n-decano y con n-octano y 1-octanol con n-octano.

- b. Los sistemas se encuentran enmarcados en la estrategia investigadora desarrollada en colaboración de los Grupos mencionados previamente.
7. Preparación y medida de los sistemas de estudio. Incluye las siguientes actividades:
- a. Los sistemas 1-heptanol/n-decano, 1-heptanol/n-octano y 1-octanol/n-octano adsorbido sobre grafito se han preparado a diferentes grados de composición y cubrimiento y se han medido en un rango de temperaturas que ha permitido observar la fusión completa del material.

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos al estudio de la influencia del hidroxilo como grupo funcional secundario en sistemas adsorbidos, establecemos la siguiente hipótesis. La **Quinta hipótesis** propone que el tipo de adsorción y la estructura de la monocapa de cadenas alquílicas con grupo funcional secundario varían por la competencia entre volumen-forma de la cadena con grupos funcionales y la formación de puentes de hidrógeno.

Para el estudio de la influencia del hidroxilo como grupo funcional secundario, con el fin de cumplir el séptimo objetivo, se desarrolló una metodología que consta de los siguientes apartados:

8. Selección de los sistemas de estudio. El conjunto de medidas experimentales presentadas se realizó sobre sistemas seleccionados a partir de las siguientes consideraciones:
- a. Elección de un sistema que permita estudiar la influencia del grupo hidroxilo como grupo funcional secundario. Para ello se han elegido cadenas de la misma longitud con un grupo funcional principal sin otros grupos funcionales secundarios, el mismo adsorbato con un grupo funcional secundario y el mismo con dos grupos funcionales secundarios. Para ello se ha elegido ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico, todos ellos adsorbidos sobre grafito.

9. Preparación y medida de los sistemas de estudio. Incluye las siguientes actividades:

- a. Los sistemas ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico adsorbidos sobre grafito se han preparado a alto cubrimiento para análisis mediante DSC y en régimen del orden de la monocapa para XRD, posteriormente se han medido en un rango de temperaturas que ha permitido observar la fusión completa del material. Para contrastar los datos estructurales obtenidos previamente mediante XRD, se han obtenido imágenes mediante STM para el sistema en régimen de monocapa adsorbido sobre grafito.

Para los diferentes experimentos se han preparado muestras adsorbidas sobre grafito exfoliado y recomprimido, en régimen de alto cubrimiento para DSC, y en régimen de bajo cubrimiento para XRD y una parte de los experimentos de IQNS (estudio de mezclas de alcoholes con alcanos). Este grafito es el más idóneo para estas técnicas, debido su homogeneidad y una relativamente alta superficie específica. Se ha elegido alto cubrimiento para el caso de DSC, con idea de poder comparar los datos de alto y bajo cubrimiento, y para que la temperatura de la monocapa obtenida sea estable. En el caso de XRD e IQNS, ya que es posible, es más adecuado medir en bajo cubrimiento, con el fin de estudiar la monocapa adsorbida con menos interferencia del material en cantidad máxima. En el caso de NMR de Sólidos se ha usado un grafito pulverulento en régimen de bajo cubrimiento, debido a que presenta mayor superficie específica que el exfoliado y recomprimido, y es necesario para obtener una señal medible de la monocapa en NMR. Para el estudio mediante STM se ha usado grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), debido a que al ser monocristalino presenta una elevadísima homogeneidad superficial, imprescindible para la obtención de imágenes adecuadas. Sobre este grafito se ha preparado la muestra en régimen de monocapa.

La metodología de caracterización elegida combina el uso de distintas técnicas complementarias que dan información composicional y estructural a largo y

corto alcance, con el fin de obtener una descripción completa del sistema. La técnica DSC se ha usado para la caracterización de las temperaturas de cambios de fase tanto del material en cantidad másica como de las monocapas formadas en la interfase sólido-líquido. Para caracterizar la estructura de las monocapas adsorbidas, tanto para sistemas individuales como de dos adsorbatos, es necesario recurrir a la XRD y los resultados obtenidos se pueden comprobar mediante imágenes de STM para el caso de un solo adsorbato. Por otro lado, añadiendo la variación de temperatura a la técnica de XRD se obtienen las temperaturas de cambios de fase para régimen de bajo cubrimiento, lo que no era posible en DSC que sólo permite trabajar a alto cubrimiento. Para el estudio de la competencia por la adsorción sobre grafito entre adsorbatos de sistemas binarios se han usado las técnicas de IQNS y de NMR de Sólidos, prefiriendo incidir en la segunda debido a que es una técnica accesible a nivel de laboratorio sin tener que acudir a grandes instalaciones.



## MATERIALES Y MÉTODO

La totalidad de los experimentos realizados se llevaron a cabo sobre sistemas compuestos por un substrato sólido de grafito, bien caracterizado y ampliamente empleado en investigaciones anteriores, y una fase adsorbida formada por diferentes combinaciones de composición y cubrimiento de los siguientes materiales: ácidos undecanoico y dodecanoico, 1-heptanol, 1-decano, 1-octano, 1-octanol, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

El grafito usado para los experimentos de XRD, DSC e IQNS, fue un grafito degasificado, exfoliado y recomprimido de la marca Papyex de Carbone Lorraine, con un área superficial de  $31,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  determinada por el método BET. Las láminas comerciales poseen un grosor de 2mm y presentan un tamaño similar al DIN A4. Una caracterización detallada del substrato puede encontrarse en la bibliografía [1, 2].

Para los experimentos de NMR de Sólidos, el grafito usado fue carbón negro grafitizado Carbopack de Supelco Inc., Bellefonte [3]. El área específica de este grafito determinada por el método BET es de  $98,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Para los experimentos de STM se usó un grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) grado 2 de SPI Supplies, USA. Se trata de una pieza de 1 mm de espesor y con área específica de  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Los ácidos carboxílicos undecanoico ( $C_{11}H_{22}O_2$ , CAS: 112-37-8), dodecanoico ( $C_{12}H_{24}O_2$ , CAS: 143-07-7) y esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$ , CAS: 57-11-4), los ácidos 12-hidroxiesteárico ( $C_{18}H_{36}O_3$ , CAS: 106-14-9) y ácido trans-9,10-dihidroxiesteárico ( $C_{18}H_{36}O_4$ , CAS: 3639-32-5), se han adquirido a través de Sigma-Aldrich, todos al 99% de pureza.

Para los experimentos de sistemas binarios se usaron 1-heptanol ( $C_7D_{14}O$ ) y 1-octanol ( $C_8D_{18}O$ ) deuterados de Sigma-Aldrich, ambos al 98% de pureza, y 1-heptanol protonado ( $C_7H_{14}O$ , CAS: 111-70-6) al 99% de pureza. Los compuestos deuterados se prepararon por el fabricante mediante intercambio isotópico de los correspondientes ácidos carboxílicos y su posterior reducción a alcohol. Los niveles de deuteración se estiman mayores del 98%. También se usaron n-octano ( $C_8H_{18}$ , CAS: 111-65-9) y n-decano ( $C_{10}H_{22}$ , CAS: 124-18-5) protonados y finalmente para su uso individual también se usó n-decano deuterado ( $C_{10}D_{22}$ , CAS: 16416-29-8), todos al 99% de pureza y obtenidos de Sigma-Aldrich excepto el decano deuterado que se obtuvo de Chemotrade, con nivel de deuteración estimado mayor del 99%.

Tabla. 4.1. Datos físico-químicos de los ácidos carboxílicos, alcoholes y alcanos empleados.

	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición	Peso molecular	Densidad
Ácido Undecanoico	26 °C	228 °C a 160 mmHg	186,297	0,890 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
Ácido Dodecanoico	44-46 °C	225 °C a 100 mmHg	200,324	0,883 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
Ácido esteárico	69 °C	361 °C a 760 mmHg	284,48	0,845 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
Ácido 12-hidroxiesteárico	74-76 °C	Sin datos disponibles	300,48	Sin datos disponibles
Ácido 9,10-dihidroxiesteárico	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles	316,48	Sin datos disponibles
1-h-heptanol	-36 °C	174-176 °C	116,20	0,822 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
1-d-heptanol	-36 °C	174-176 °C	130,29	Sin datos disponibles
1-d-octanol	-15 °C	196 °C	148,34	Sin datos disponibles
h-octano	-57 °C	125-127 °C	114,23	0,703 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
h-decano	-30 °C	174 °C	142,28	0,730 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
d-decano	-30 °C	174 °C	164,20	0,842 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C

En la Tabla 4.1 se detallan datos físico-químicos disponibles de todas las sustancias (punto de fusión, punto de ebullición, peso molecular y densidad).

En el caso de la técnica de XRD, la preparación de cada sistema se realizó a través de un proceso normalizado compuesto de tres actividades:

El primer paso consistió en la obtención de la muestra substrato inicial. Para ello, se corta una pieza rectangular de grafito de, aproximadamente, dimensiones 15 mm x 30 mm y masa de 1 gramo. La pieza de grafito se somete a alto vacío (del orden de  $10^{-6}$  mbares) durante 3 horas a la temperatura de 350 °C, in situ en el interior de la cámara TTK 450. Con este proceso de evacuación se considera el grafito superficialmente limpio y listo para servir como blanco.

A continuación, se procede a la preparación de los sistemas compuestos motivo de estudio. Para ello, se coloca la muestra de grafito en un pesasustancias de vidrio, como se puede observar en la Fig. 4.1, junto a cantidades apropiadas del componente, o de los componentes, que se desean adsorber. Estas cantidades se determinan a partir de la superficie expuesta de grafito, estimada a partir de la masa empleada y de la  $S_{BET}$  de éste, de una parte, y del peso molecular y la superficie ocupada por molécula de componente adsorbido, de otra. La superficie ocupada por cada molécula de adsorbato se determina a partir del modelo de Groszek [4, 5], resultando unos valores de 79,25 Å<sup>2</sup>/molécula para el ácido undecanoico, de 86 Å<sup>2</sup>/molécula para el dodecanoico, de 122 Å<sup>2</sup>/molécula para el esteárico, de 129 Å<sup>2</sup>/molécula para el 12-hidroxiesteárico y de 135 Å<sup>2</sup>/molécula para el 9,10-dihidroxiesteárico. El sistema así preparado se calienta en un horno o en una estufa, durante 3 horas, a una temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición de los adsorbatos y se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.





Fig. 4.1. Pesasustancias de vidrio pyrex empleado para preparar una muestra con el grafito en su interior.

Finalmente, las muestras así obtenidas se transfieren al portamuestras de la cámara TTK450 donde, tras cerrarlo, se procede a la obtención de las medidas.

Se incluyen, en la Tabla 4.2, los datos experimentales concretos correspondientes a las series de medidas realizadas para el sistema binario ácido undecanoico-dodecanoico, y en la Tabla 4.3, para el ácido esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico.

Tabla 4.2. Valores teóricos y experimentales para las diferentes combinaciones de ácidos undecanoico y dodecanoico medidos por XRD.

Grafito	Peso (g) grafito	Valores teóricos				Valores reales medidos			
		Mono-capas C11	Mono-capas C12	Peso (g) C11	Peso (g) C12	Peso (g) C11	Peso (g) C12	Mono-capas C11	Mono-capas C12
M0	0,9959		1,00		0,0081		0,0081		1,00
M0	0,9959		3,00		0,0248		0,0248		3,00
M1	0,9849	0,72	0,18	0,0083	0,0021	0,0083	0,0022	0,72	0,19
M2	0,9774	0,54	0,36	0,0062	0,0041	0,0061	0,0041	0,53	0,36
M3	0,9331	0,45	0,45	0,0049	0,0049	0,0049	0,0050	0,45	0,46
M4	0,9029	0,36	0,54	0,0038	0,0057	0,0037	0,0056	0,35	0,53
M5	0,8660	0,18	0,72	0,0018	0,0072	0,0018	0,0071	0,18	0,71
M6	0,8760	0,00	0,90	0,0000	0,0091	0,0000	0,0092	0,00	0,91
M7	0,8148	0,90	0,00	0,0086	0,0000	0,0087	0,0000	0,91	0,00

Tabla 4.3. Valores teóricos y experimentales para las diferentes combinaciones de ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico medidos por XRD.

Ácido	Grafito	Peso (g) grafito	Valores teóricos		Valores reales medidos	
			Peso (g) ácido	Monocapas	Peso (g) ácido	Monocapas
Esteárico	M10	0,9436	0,0099	0,90	0,0100	0,91
	M11	0,8957	0,0312	3,00	0,0312	3,00
12-hidroxiesteárico	M12	0,9404	0,0098	0,90	0,0099	0,91
	M13	0,8224	0,0286	3,00	0,0285	2,99
9,10-dihidroxiesteárico	M14	0,9821	0,0103	0,90	0,0106	0,92
	M15	0,8805	0,0308	3,00	0,0310	3,02

En las medidas de n-decano mediante NMR de Sólidos, los sustratos de grafito pulverulento se sometieron a vacío en un horno a 350 °C antes de que se añadieran gota a gota mediante una jeringuilla, cantidades conocidas de adsorbato en una atmósfera inerte de He. El adsorbato fue en todos los casos mezclas molares 1:1 de n-decano completamente protonado y completamente deuterado. En el caso de DSC se siguió el mismo procedimiento pero usando en todos los casos grafito Papyex, y para las mezclas n-heptanol/n-decano también se usó este grafito para las medidas mediante IQNS. Las cantidades de adsorbato se calcularon según se describió para los ácidos carboxílicos, a partir de la superficie expuesta de grafito de acuerdo al modelo de Grozcek, donde el valor del n-decano es de 61,2 Å<sup>2</sup>/molécula para una superficie nominal de 7 monocapas del producto deuterado y protonado. En el sistema n-heptanol/n-decano, el cubrimiento total fue de 40 monocapas para DSC y para las medidas de IQNS y NMR de Sólidos se prepararon 8 monocapas de heptanol y se añadieron sucesivas cantidades de decano hasta alcanzar las composiciones requeridas. De la misma manera, se trabajó en las mezclas 1-heptanol/n-octano y de 1-octanol/n-octano para las medidas de NMR, usando 8 monocapas de alcohol y añadiendo las cantidades de alcano necesarias. En el caso de los ácidos esteáricos puro e hidroxilados, para la técnica de DSC se prepararon aproximadamente 60 monocapas del material (en la Tabla 4.4 se presentan los valores teóricos y experimentales para las cantidades de los ácidos usados). Las muestras se calentaron a una temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición de los adsorbatos y el sistema se dejó enfriar lentamente hasta la temperatura inicial de medida.

Tabla 4.4. Valores teóricos y experimentales para los de ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico medidos por DSC.

Ácido	Grafito	Peso (g) grafito	Valores teóricos		Valores reales medidos	
			Peso (g) ácido	Monocapas	Peso (g) ácido	Monocapas
Esteárico	M16	0,0036	0,0025	60,00	0,0027	64,57
12-hidroxiesteárico	M17	0,0033	0,0023	60,00	0,0026	67,91
9,10-dihidroxiesteárico	M18	0,0038	0,0027	60,00	0,0028	63,10

Tabla 4.5. Valores experimentales y técnicas para caracterizar las combinaciones de: n-decano, n-octano, 1-heptanol y 1-octanol. Los valores para IQNS en n-decano se obtienen de la bibliografía.

Material	Grafito usado	Técnica de exploración	Monocapas del material	Mezclado con	Fracción molar del material
n-decano	Papyex	DSC	40,00		
n-decano	Carbopack	NMR e IQNS	1,00		
n-decano	Carbopack	NMR e IQNS	5,00		
1-heptanol	Papyex	DSC	40,00	n-decano	1,00
					0,98
					0,96
					0,88
					0,85
					0,81
					0,78
					0,75
					0,69
					0,67
					0,55
					0,54
					0,37
					0,35
1-heptanol	Papyex	IQNS	8,00	n-decano	1,00
					0,90
					0,80
					0,70
1-heptanol	Carbopack	NMR	8,00	n-decano	1,00
					0,90
					0,80
					0,70
1-heptanol	Carbopack	NMR	8,00	n-octano	1,00
					0,62
					0,44
					0,24
1-octanol	Carbopack	NMR	8,00	n-octano	1,00
					0,13
					0,09
					0,05

En la Tabla 4.5 se presentan los valores experimentales y técnicas usadas para caracterizar las diferentes combinaciones de: n-decano, n-octano, 1-heptanol y 1-octanol.

En el caso de la preparación de las muestras para las medidas por STM, se prepararon disoluciones del orden de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> en feniloctano para el ácido esteárico y el 12-hidroxiesteárico y en 1-octanol para el 9,10-dihidroxiesteárico. A partir de estas disoluciones se aplicó una gota sobre un sustrato de grafito HOPG al que inmediatamente antes se habían extraído las capas más externas de grafito y se esperó entre 5-10 minutos antes de iniciar las medidas para estabilizar el sistema.

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **XRD**

En primer lugar, se describe la configuración experimental usada para las medidas de material adsorbido sobre grafito. Se realiza, como punto de partida, una breve descripción de la cámara TTK450, de la marca Anton Paar [6], instalada en el equipo de Difracción D8C de CITIUS, la cual permite obtener medidas de XRD bajo varias condiciones atmosféricas: aire, vacío o gas inerte.

El equipo de difracción posee una configuración con un sistema de espejos haz paralelo con geometría Johansson (espejos Göbel) y un detector en línea modelo VANTEC de Bruker, accesorios indispensables para la realización de las medidas propuestas. El sistema de espejos transforma el haz cónico de salida del tubo de rayos X en un haz paralelo, reduciendo la componente principal de la radiación Cu K<sub>β</sub>, por un lado, y eliminando aberraciones en las posiciones de los picos ocasionadas por las características topográficas del sistema de estudio, por otro. El detector múltiple permite recibir información simultánea de un arco de ángulo de hasta 12° 2θ, lo cual facilita una adquisición muy rápida de datos y posibilita la realización de estudios estructurales a tiempo real.

Se ha incluido una fotografía de la cámara en la Fig. 4.2. El conjunto dispone de un sistema que permite alto vacío consistente en la combinación de una bomba turbomolecular con una bomba rotatoria. Es posible trabajar a diferentes temperaturas, con rango entre  $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para el calentamiento, el equipo dispone de un sistema de resistencias eléctricas y para el enfriamiento se usa un sistema de flujo de nitrógeno líquido que es el que marca el límite inferior de temperatura. El portamuestras inicial (ver Fig. 4.2(b) y Fig. 4.2(c)) está fabricado en cobre de alta pureza y está recubierto de una capa cromada, proporcionándole una alta conductividad y una alta resistencia a la corrosión. Para la medida de la temperatura se usa un termopar Pt 100 insertado en la parte frontal (1 en Fig. 4.2(a)). El portamuestras encaja adecuadamente en la mesa destinada a soportarlo (2 en Fig. 4.2(a)).

Con el objeto de modificar la ubicación de la muestra y la configuración óptica del equipo se desarrolló el siguiente boceto, siguiendo las siguientes consideraciones, de acuerdo con lo expresado en metodología:

- Debe encajar adecuadamente en la base, es decir con la “mesa” original y debe acoplar el termopar de modo que suministre una lectura apropiada de la temperatura de la muestra.
- Debe poseer unas dimensiones adecuadas para que encaje el grafito a emplear y la ventana de transmisión debe poseer un tamaño apropiado para la transmisión de los rayos.
- Debe contar con un sistema de tornillos para el posible ajuste del substrato y poseer suficiente superficie de contacto para realizar una transmisión de calor apropiada y alcanzar una temperatura de homogeneidad suficiente.

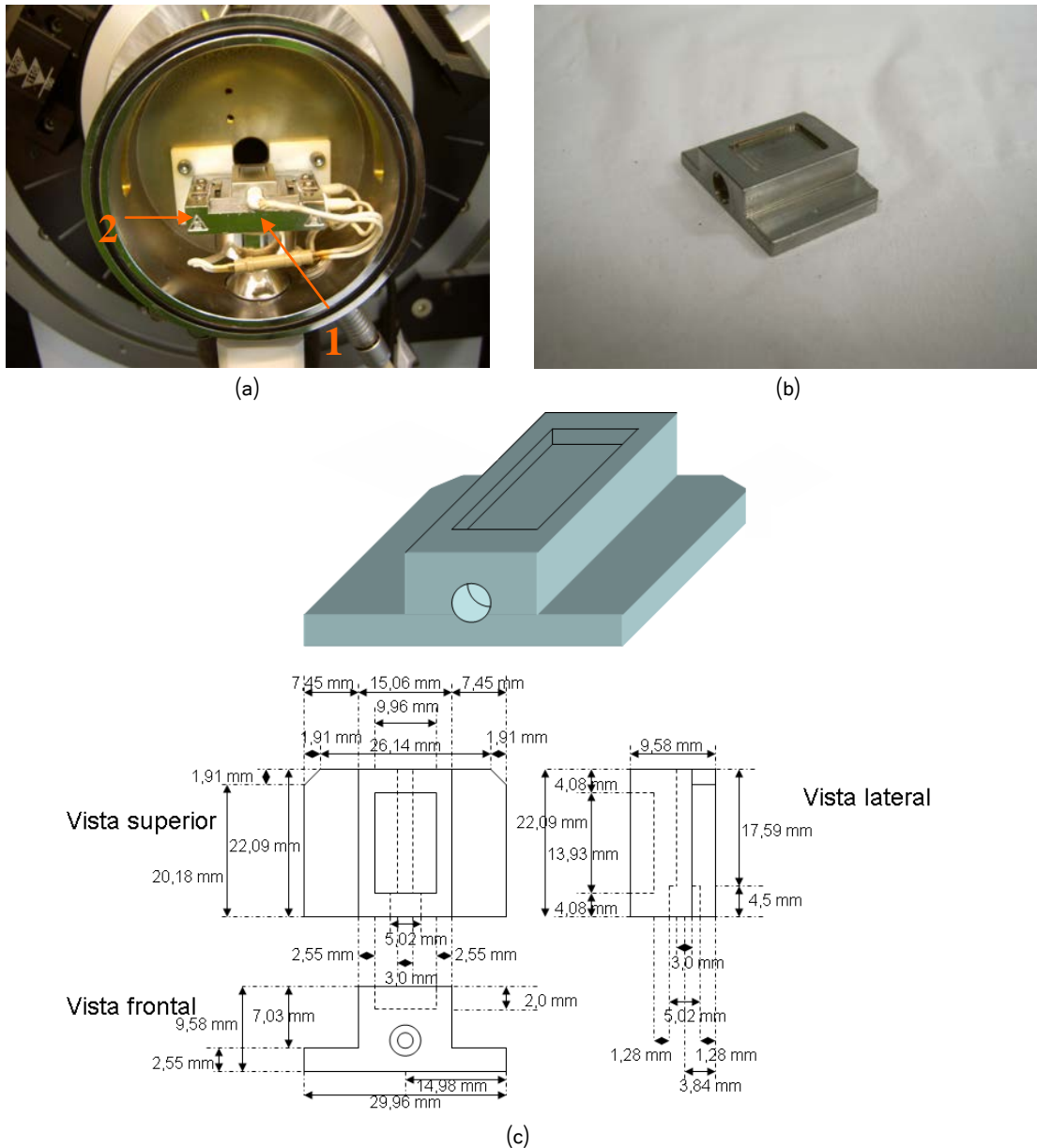


Fig. 4.2. (a) Fotografía del portamuestras inicial montado adecuadamente en la cámara TTK 450. (b) Fotografía del portamuestras original. (c) Alzado, planta y perfil del portamuestras original.

El boceto, incluido en la Fig. 4.3, se realizó siguiendo todas las consideraciones expuestas. Su tamaño es apropiado para encajar en la mesa (2 en Fig. 4.2(a)) y permite introducir el termopar en la parte frontal (1 en Fig. 4.2(a)). Presenta un marco superior que permite la introducción de la muestra de grafito. Ese marco se diseña con un grosor de 3 mm, suficiente para albergar las muestras de grafito de 2 mm de grosor. Presenta un marco para transmisión con un tamaño muy semejante al que permitía depositar la muestra en el modelo de reflexión. Finalmente, dispone de un sistema de tornillos para sujetar y alinear la muestra.

La métrica elegida para los tornillos es la más pequeña y adecuada al tamaño del portamuestra, métrica M6, con un tamaño de diámetro broca-agujero de 5 mm.

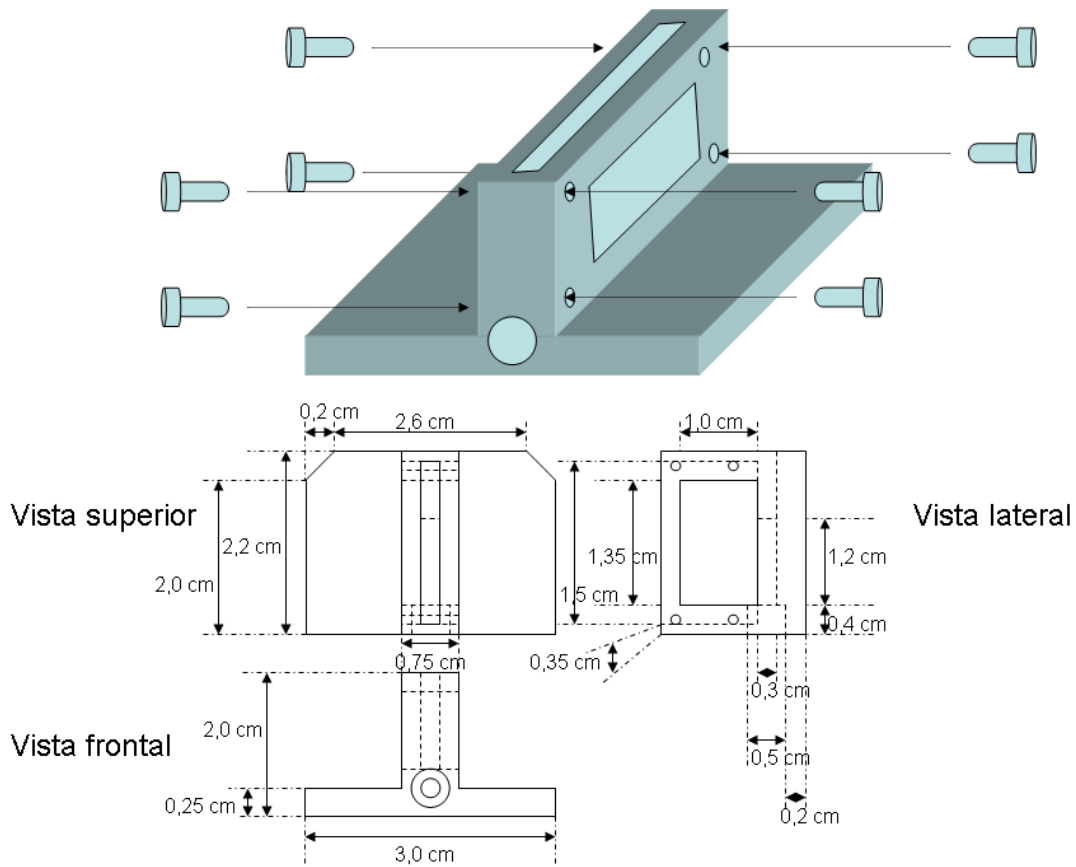


Fig. 4.3. Alzado, planta y perfil del portamuestras de transmisión propuesto.

En cuanto al material, se propuso la construcción de este primer prototipo en aluminio por ser un metal con buenas características conductoras, fácil de obtener y de baja dificultad para su mecanizado. De acuerdo con la colaboración iniciada con la empresa fabricante (Anton Paar), se pretende, una vez demostrada la utilidad del accesorio, fabricarlo con los materiales del porta inicial.

La construcción de este primer prototipo se encargó a la empresa Talleres Oscense, con sede en Sevilla. El resultado se muestra en la Fig. 4.4.

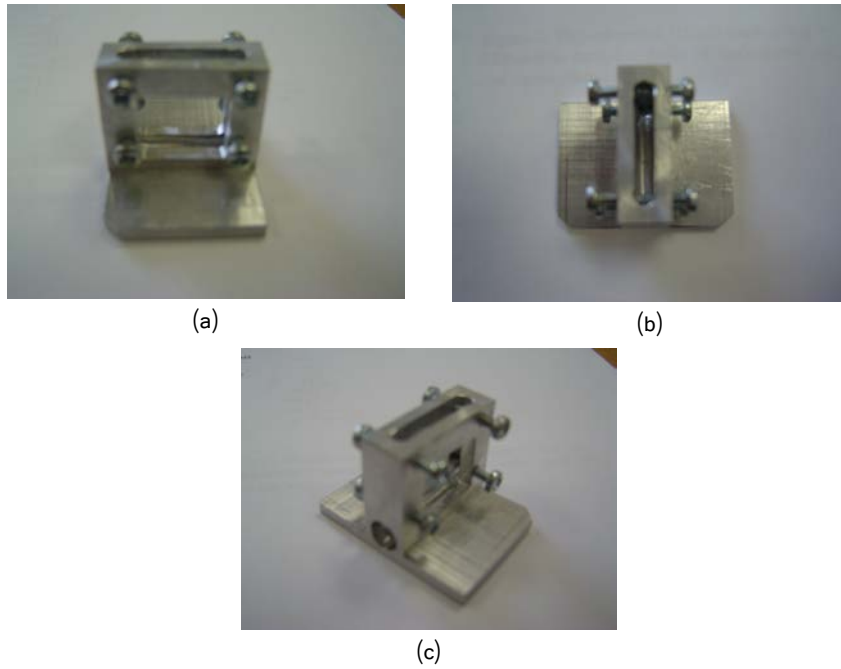


Fig. 4.4. Diferentes vistas del portamuestras de transmisión desarrollado.

La Fig. 4.5 muestra una fotografía que permite observar tanto el encaje adecuado de la base del nuevo portamuestras en el soporte base de la cámara TTK450, como el correcto acoplamiento del termopar y de una muestra de grafito en su ubicación.

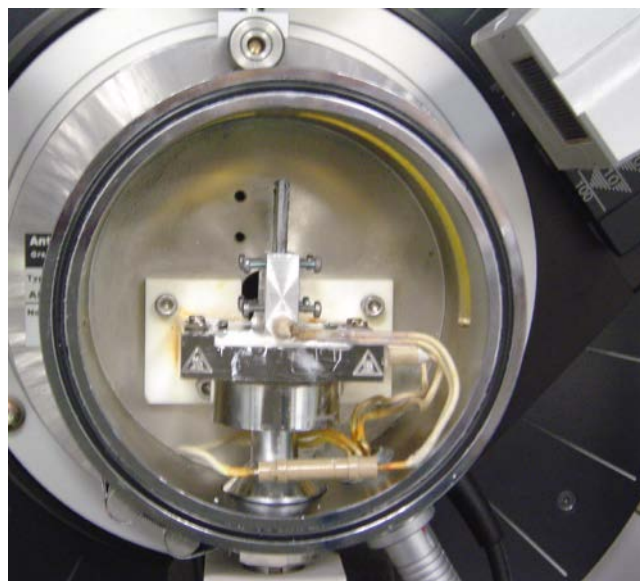
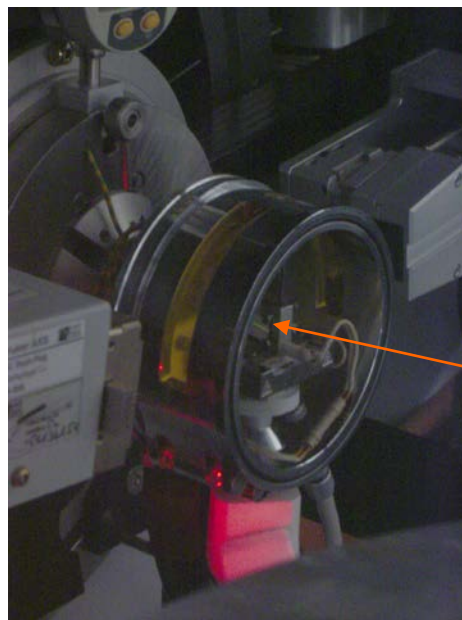


Fig. 4.5. Montaje del portamuestras de transmisión en la cámara TTK450.



Finalmente, se ha desarrollado un sistema de alineación para el nuevo portamuestras. Para ello, se realiza una alineación previa del sistema siguiendo el protocolo normalizado de trabajo del Laboratorio de Rayos X del CITIUS [7, 8]. La alineación consiste en una primera alineación vertical del sistema para el portamuestras de reflexión y seguidamente una alineación del cero del tubo y del detector.

A continuación, se lleva a cabo una alineación especial vertical, para el portamuestras de transmisión. Una vez se encuentran bien alineados los ceros de tubo y detector, se monta el portamuestras de transmisión con un grafito montado, con una lámina fluorescente a los Rayos X en la cavidad destinada a la transmisión. Se disminuye la luminosidad del laboratorio en la medida de lo posible y se procede a una alineación vertical elevando o bajando el sistema (el movimiento vertical es posible por un motor de alineación al efecto [7]) hasta que la luz fluorescente de la lámina indique que el haz está enfocado en el centro de la cavidad (Fig. 4.6). Una vez se encuentre centrada, la alineación vertical se considera correcta.



Luz fluorescente que denota la posición de incidencia del haz de Rayos x

Fig. 4.6. Imagen de la posición de incidencia del haz de Rayos X.

A continuación pasamos a describir la configuración experimental usada para las medidas de materiales puros sin presencia de sustrato. Se usó el equipo de difracción D8I-90 de CITIUS, modelo D8 Advance A25 de Bruker, que posee una configuración Bragg-Brentano y un detector lineal modelo Lynxeye de Bruker. El sistema dispone en el haz incidente de un conjunto de rendijas variables, usándose en los experimentos una rendija fija de 0,5 grados. Se usaron rendijas Soller de 2,5 grados en haz incidente y difractado. Por otro lado se utilizó un filtro de Níquel para reducir la componente principal de la radiación Cu K $\beta$ . El detector lineal recibe información simultánea de un arco de ángulo de hasta 6,6° 2 $\theta$ , lo cual permite una adquisición rápida de datos. El montaje y medida de muestras se realizó siguiendo el protocolo normalizado de trabajo del Laboratorio de Rayos X del CITIUS [9, 10].

#### *MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.*

En las medidas de los materiales puros se examinaron rangos angulares de 3 a 120° 2 $\theta$  y se empleó un paso de 0,015° y un tiempo por paso de 0,1 s. El tubo con anticátodo de cobre trabajó en condiciones de 40 kV y 30 mA.

En las medidas para material adsorbido realizadas se examinaron rangos angulares variables dentro del entorno 2,5 – 70° 2 $\theta$  y se emplearon pasos entre 0,015 y 0,030° y tiempos de pasos entre 1 y 3 s. El tubo con anticátodo de cobre trabajó en condiciones de 40 kV y 50 mA en todos los casos.

Para cada una de las temperaturas examinadas de cada sistema, se obtuvieron diagramas de difracción a partir de la muestra de grafito una vez evacuada a 350 °C, obtención del blanco, y del sistema compuesto por el grafito y la fase adsorbida motivo de estudio. En los casos necesarios, el examen de los diagramas obtenidos se realizaba tras la substracción del blanco al diagrama obtenido a partir de la muestra compuesta.

En la Tabla 4.6 aparece el listado de las medidas de XRD realizadas para el sistema ácido undecanoico-dodecanoico y para los ácidos esteáricos puro e hidroxilado.

Tabla 4.6. Sistemas y Temperaturas examinadas mediante XRD para el sistema ácido undecanoico-dodecanoico y para los ácidos esteáricos puro e hidroxilados.

Grafito	$\Theta_{\text{undecanoico}}$	$\Theta_{\text{dodecanoico}}$	$\Theta_{\text{esteárico}}$	$\Theta_{12\text{-hidroxiest.}}$	$\Theta_{9,10\text{-dihidroxiest}}$	$\Theta_{\text{total}}$	Rango de temperatura examinado
M0		1,00				1,00	21 – 92 °C
M0		3,00				3,00	21 – 92 °C
M1	0,72	0,19				0,91	10 – 28 °C
M2	0,53	0,36				0,89	10 – 28 °C
M3	0,45	0,46				0,91	10 – 29 °C
M4	0,35	0,53				0,88	10 – 37 °C
M5	0,18	0,71				0,89	10 – 46 °C
M6	0,00	0,91				0,91	10 – 48 °C
M7	0,91	0,00				0,91	10 – 35 °C
M10			0,91			0,91	25 – 90 °C
M11			3,00			3,00	25 – 100 °C
M12				0,91		0,91	25 – 90 °C
M13				2,99		2,99	25 – 100 °C
M14					0,92	0,92	25 – 84 °C
M15					3,02	3,02	25 – 125 °C

## DSC.

Los experimentos de DSC para la mayor parte de las muestras se realizaron en un equipo serie Pyris I de Perkin Elmer, en el BP Institute de la Universidad de Cambridge (Cambridge, Reino Unido) por el método de compensación de energía y en un equipo Q20P de Analytical Instrument Systems en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla para los ácidos esteáricos puro e hidroxilados. La forma de trabajo de los diferentes equipos disponibles está analizada en la bibliografía [11]. El rango de temperatura de trabajo varió entre -60 °C y 10 °C para el sistema binario heptanol-decano y entre 30 °C y 200 °C para los ácidos esteárico e hidroxilados. Se usó una rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup> [12], que representa un compromiso entre sensibilidad y resolución con la temperatura.

## **IQNS.**

Para el análisis mediante esta técnica se usó el espectrómetro de retrodispersión de alta resolución IN10 [13], en el Instituto Laue-Langevin, Grenoble, Francia. Se usó una resolución de  $\pm 1,5 \mu\text{eV}$  para obtener una evidencia absoluta de la composición de monocapas en las mezclas binarias [14]. La longitud de onda incidente fue de 0,6275 nm y se usaron un monocromador y un cristal analizador de Si(111). Se apagó el mecanismo Doppler de manera que solamente los neutrones dispersados elásticamente alcanzaran el detector. Para evitar figuras de dispersión coherente, dispersión a bajo ángulo y picos de difracción de las muestras, los detectores se situaron en valores de momento de transferencia de 5,97, 8,62, 14,16 y 16,40  $\text{nm}^{-1}$ , y se usaron máscaras de cadmio para prevenir que neutrones difractados alcanzaran los detectores. El momento de transferencia  $Q$ , se define como  $(4\pi\text{sen}\theta)/\lambda$ , con  $\lambda$  la longitud de onda de los neutrones y  $\theta$  la mitad del ángulo de dispersión. Los resultados que se obtuvieron de todos los detectores eran similares, por lo que sólo se presentarán en este trabajo los de un detector.

## **NMR de Sólidos.**

El equipo usado fue un espectrómetro DRX400 de Bruker, en el Servicio de NMR situado en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Sevilla. Se realizaron medidas estáticas de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  a 9,39 T. El equipo posee una sonda multinuclear y un convertidor analógico-digital ADC de 2 MHz. Los espectros se obtuvieron a diferentes temperaturas después de un tiempo de equilibrio de 5 min. Durante la adquisición de datos, se emplearon tiempos de equilibrio más largos para asegurar que el tiempo seleccionado era suficiente para conseguir la relajación total de los espines. Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  se obtuvieron usando una secuencia de pulsos simple con anchuras de pulso  $\pi/2$  típicos de 4,1  $\mu\text{s}$  y un espacio de pulso de 5 s para señal de  $^1\text{H}$  y usando una secuencia de pulsos simple con anchuras de pulso  $\pi/2$  típicos de 4,9  $\mu\text{s}$  y un espacio de pulso de 4 s para señal de  $^2\text{H}$ .

La metodología empleada se basa en el hecho de que la NMR ofrece una respuesta diferente dependiendo de la movilidad de las especies. En la Fig. 4.7 se observa que para un mismo sistema a medida que la temperatura disminuye la intensidad de la señal disminuye y la anchura aumenta como consecuencia de la solidificación de las especies adsorbidas y, por tanto, la consecuente disminución de la movilidad de las especies adsorbidas.

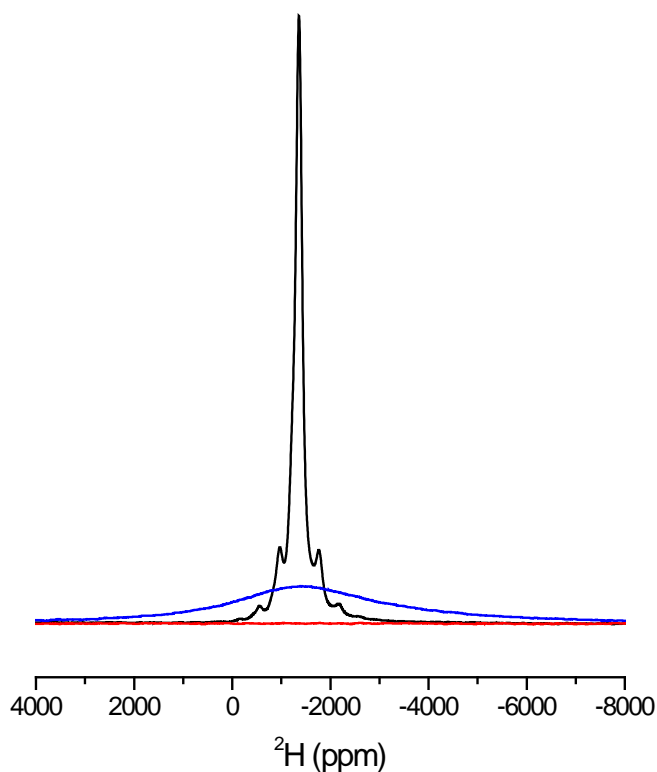


Fig. 4.7. Espectros de <sup>2</sup>H NMR de 10 monocapas de d-heptanol adsorbido sobre grafito obtenidos a las siguientes temperaturas: 320 K (negro), 240 K (azul) y 210 K (rojo).

Por ello, para interpretar los datos de NMR desde un punto de vista cuantitativo, se han de hacer dos consideraciones previas:

- El área bajo la curva de la señal de NMR debe ser constante con la temperatura y proporcional al número de núcleos activos al NMR [15].
- El ensanchamiento de las señales al bajar la temperatura se produce como consecuencia de la transición líquido a sólido [16].

Por tanto, la anchura total de la línea es una contribución de la señal debida a las especies en estado líquido y sólido:

$$\delta\nu = \alpha_s(\delta\nu)_s + (1 - \alpha_s)(\delta\nu)_l$$

donde,  $(\delta\nu)_s$  y  $(\delta\nu)_l$  son la anchura de la señal de la especie en estado sólido y líquido, respectivamente, y  $\alpha_s$  y  $(1 - \alpha_s)$  son las correspondientes fracciones de ambos estados.

En este trabajo, para el análisis de la evolución de la señal de NMR de las especies en estado líquido con la temperatura se ha integrado la señal de NMR en el rango de frecuencias en el que aparece la señal cuando el adsorbente está completamente líquido (temperatura más alta del experimento).

Sin embargo, es bien conocido que la intensidad de una señal en NMR, está afectada por factores independientes del sistema analizado y dichos factores se agrupan en tres tipos diferentes, como se ilustra en la Fig. 4.8 [17]:

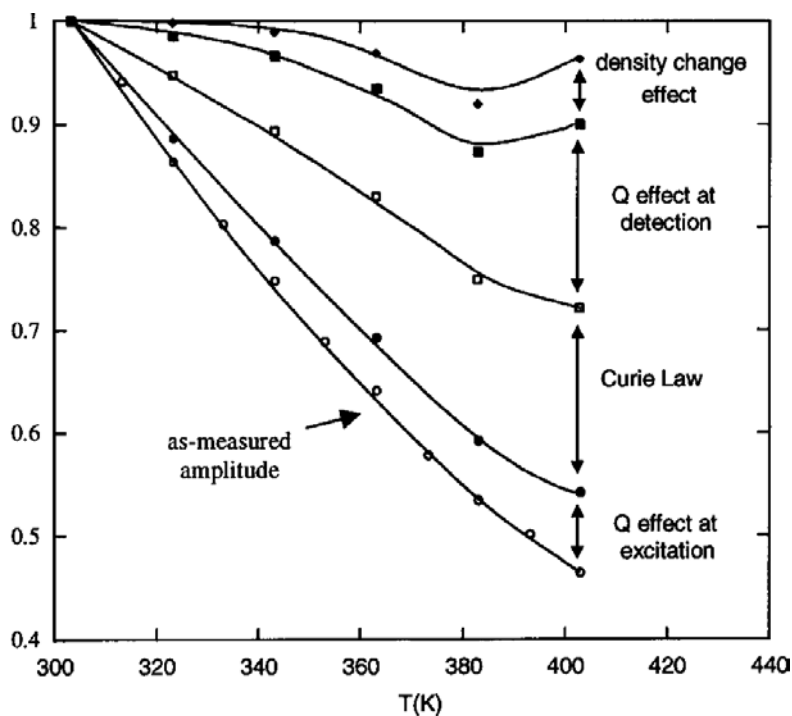


Fig. 4.8. Intensidad de la señal de  $^{14}\text{N}$  NMR frente a la temperatura y factores que afectan a su intensidad [17].

- Ley de Curie: El módulo del vector la magnetización,  $M_0$ , varía con la temperatura:

$$M_0 = \chi_0 B_0$$

$$\chi_0 \propto \frac{1}{T}$$

donde,  $\chi_0$  es la susceptibilidad magnética, de modo que en el rango de temperatura 303 a 403 K se produce una reducción del 25% en la intensidad.

- Factor Q en la excitación y detección de la señal: La intensidad de las señales de NMR es función de la eficacia de transmisión de la potencia de r.f. a lo largo de la bobina y la eficacia de tal proceso depende de la calidad de la sonda. La potencia efectiva del campo de r.f. ( $B_1$ ) viene definida por la ecuación de Clark [18]:

$$B_1 = \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{P\eta Q}{v_0 V}}$$

donde, P es la potencia eléctrica,  $v_0$  es la frecuencia de Larmor, V el volumen de la bobina y Q es el factor Q de la sonda.

- Densidad de carga: se debe a las variaciones de la conductividad eléctrica y constante dieléctrica de la muestra con la temperatura, y ambas afectan al factor Q de la sonda.

Los factores anteriormente mencionados son los responsables de que una vez que se alcanza la temperatura en la que el adsorbato es totalmente líquido la intensidad normalizada ( $I/I_0$ ) de la señal de NMR con la temperatura no permanezca constante (Fig. 4.9 (a)). Dicho efecto debe corregirse y para ello se sustrae la contribución de estos factores reflejados en el tramo de recta a temperatura superior a la temperatura de fusión del adsorbato (Fig. 4.9 (b)).

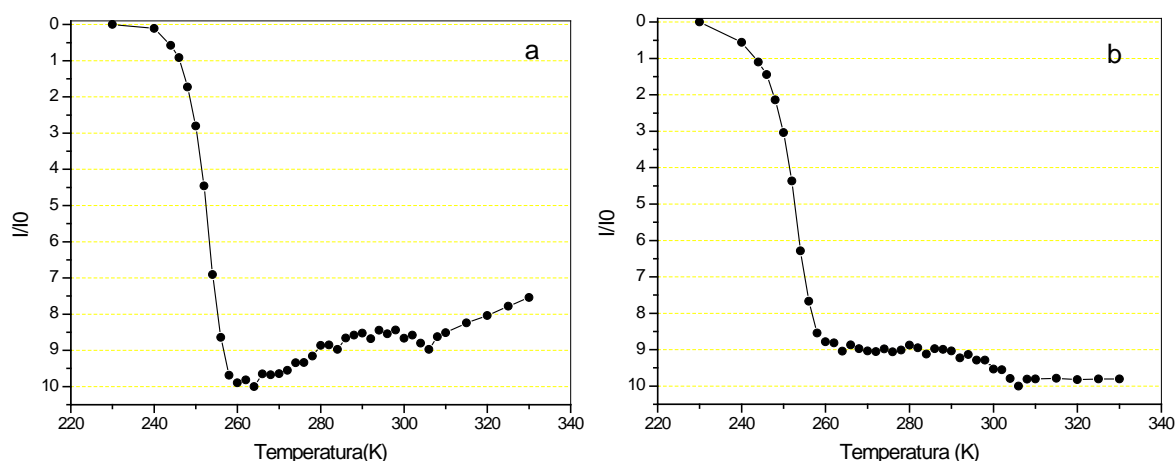


Fig. 4.9. Evolución de la intensidad de la señal de  $^2\text{H}$  NMR de 10 monocapas de d-octanol adsorbido sobre grafito: (a) sin corregir el factor Q y ley de Curie, y, (b) tras corregir el factor Q y ley de Curie.

## STM.

Una vez preparadas las muestras, se trabajó a temperatura ambiente. Se usaron puntas de Pt/Ir en relación del 80-20 %. Los equipos de STM utilizados en las medidas fueron un equipo de la marca Discoverer con un escáner de  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ , del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, y un equipo de la marca Molecular Imaging con un escáner de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , perteneciente al Servicio de Microscopía de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Las medidas se realizaron introduciendo las puntas en la gota de disolución conteniendo el material de estudio. Los microscopios operaron en modo imagen de corriente con valores fijos de voltaje negativo aplicado a los sustratos relativamente altos (entre 0,12 y 1,2V). Cuando se usó 1-octanol como disolvente, se detectó una contribución de corriente iónica muy elevada, lo cual limitó el rango de valores de voltaje usados. La estructura de empaquetamiento molecular sólo se obtuvo a muy bajo y muy estrecho rango de corriente túnel con el rango de valores de voltaje mencionado. Un pequeño incremento en la corriente usada causa la obtención de imágenes de la superficie del grafito bajo el objeto de estudio. Este efecto se usa para una calibración inmediatamente después de la adquisición de datos.



## Referencias

---

- [1] E.P. Gilbert, P.A. Reynolds y J.W. White. Characterisation of a basal-plane-oriented graphite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(13) (1998) 1861-1868.
- [2] C. Bockel, J. P. Coulomb and N. Dupont-Pavlovsky. Comparison of the adsorptive properties of papyex and uncompressed exfoliated graphite. *Surf. Sci.*, 116 (1982) 369.
- [3] G. Neue y B. Boddenberg. *An NMR study of an n-butane film on graphite. II. 1H relaxation of the 2D fluid state. Mol. Phys.* 68 (1989) 771-790.
- [4] A.J. Groszek. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 314 (1970) 473-498.
- [5] K. Morishige y T.J. Kato. Chain-length dependence of meeting of n-alcohol monolayers adsorbed on graphite: n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, and nonanol. *Chem. Phys.*, 111 (1999) 7095-7102.
- [6] TTK 450. Low-Temperature Chamber. Instruction Manual. Anton Paar. 1998.
- [7] PNT07LRX0005 Alineación vertical de la cámara TTK 450. Rev 02. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.
- [8] PNT07LRX0006 Alineación del cero de la cámara TTK 450. Rev 02. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.
- [9] PNT07LRX0046 Preparación de muestras por carga lateral. Rev 02. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.
- [10] PNT07LRX0048 Montaje y medida de muestras en equipo D8I-90. Rev 01. Laboratorio de Rayos X, CITIUS.

---

[11] J.D. Menczel y R.B. Prime. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. John Wiley & Sons: New Jersey, 2009

[12] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K. Thomas. *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10528-10534.

[13] ILL, Neutron Research Facilities at the ILL High Flux Reactor, Institut Laue-Langevin, 1996.

[14] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba y R.K. Thomas. *Physica B.* 241-243 (1998) 1086-1088.

[15] R.K. Harris. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, Scientific & Technical, New York (1986).

[16] V. Grundke y B. Boddenberg. One and two component adsorption layers of n-hexane and benzene on graphite studied by  $^2\text{H}$  NMR spectroscopy. *Mol. Phys.* 79 (1993) 1215-1226.

[17] C. Gerardin, M. Haouas, C. Lorentz y F. Taulelle. NMR quantification in hydrothermal in situ synthesis. *Mag. Reson. Chem.* 38 (2000) 429-435.

[18] W.G. Clark. Pulsed Nuclear Resonance Apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 35 (1964) 316.



## RESULTADOS

- I. Desarrollo metodológico de difracción de rayos X a escala de laboratorio para el estudio de la interfase sólido-líquido.**
- II. Desarrollo metodológico de Resonancia Magnética Nuclear de Sólido para el estudio de la interfase sólido-líquido.**
- III. Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos de la adsorción preferente de sistemas binarios con y sin grupo funcional primario hidroxilo sobre grafito.**
- IV. Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico.**



# I. Desarrollo metodológico de difracción de rayos X a escala de laboratorio para el estudio de la interfase sólido-líquido.

El conjunto de los experimentos desarrollados en este epígrafe está dirigido a la consecución de los tres primeros objetivos marcados en la presente Tesis Doctoral. Para ello, se ha desarrollado un procedimiento experimental que permite el estudio de la frontera sólido líquido, a través de medidas de difracción de rayos X en modo transmisión en el equipo D8C del CITIUS, utilizando el accesorio instrumental descrito en la Sección Materiales y desarrollando una metodología adecuada para la realización de las medidas. La validez del procedimiento se ha examinado comparando los resultados obtenidos en el equipo con otros ya publicados en la bibliografía, analizándose el sistema ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito a cubrimiento de 1 y 3 monocapas. Finalmente, se ha explorado, a través de este método, un sistema binario no descrito con anterioridad, formado por mezclas de ácido dodecanoico y ácido undecanoico sobre grafito, en régimen de submonocapa.

## **ESTUDIO DE UN SISTEMA YA ANALIZADO PREVIAMENTE EN LA BIBLIOGRAFÍA. SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO.**

La Fig. 5I.1 (a) muestra los diagramas de difracción de rayos X obtenidos a 22 °C a partir de 1 (rojo) y 3 (azul) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito. Se ha substraído el fondo del grafito para aislar las reflexiones del adsorbente y facilitar su estudio. Imperfecciones del proceso de substracción ocasionan las anomalías observadas alrededor de 26,6° y 43,8° 2θ.

El diagrama de difracción rojo contiene al menos un pico, centrado en 18,5° ( $Q=2\pi\text{sen}\theta/\lambda = 13,1 \text{ nm}^{-1}$ ), con las características de forma de “diente de sierra”

típica de un crecimiento bidimensional (pico 2D) correspondiente a una monocapa adsorbida [1]. Este pico 2D es compatible con el encontrado a  $30,4^\circ$  ( $Q = 13,1 \text{ nm}^{-1}$ ) en el diagrama de difracción de neutrones publicado en la bibliografía [2]. Se incluye una copia de ese diagrama de difracción para su comparación en la Fig. 5I.1 (b).

En ella se pueden observar tres picos de difracción adicionales, identificados en el artículo a  $16,2^\circ$ ,  $63,6^\circ$  y  $65,8^\circ$  ( $Q$  de  $7,0$ ,  $26,3$  y  $27,1 \text{ nm}^{-1}$  respectivamente). Estas posiciones son equivalentes a  $9,9^\circ$ ,  $37,6^\circ$  y  $38,8^\circ$  respectivamente para nuestros rayos X, señalados con asteriscos en la Fig. 5I.1 (a) y enmarcadas en azul en la Fig. 5I.1. La intensidad reducida, o la ausencia real, de esos tres picos de difracción en nuestro diagrama puede interpretarse como debida a la diferencia entre los valores del factor de estructura entre neutrones y rayos X.

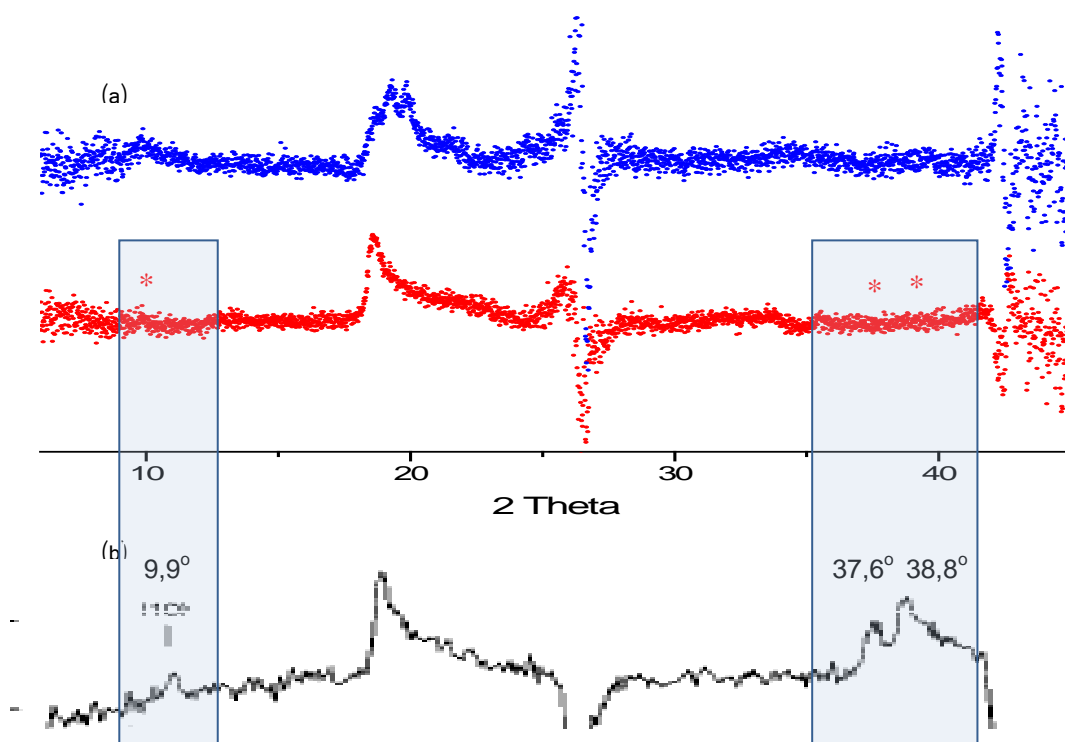


Fig. 5I.1. (a) Diagrama de difracción de Rayos X para 1 (rojo) y 3 (azul) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, obtenidas a  $22^\circ\text{C}$ . (b) Diagrama de difracción de neutrones para una monocapa de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, sacado de la ref. [2].

Con respecto al diagrama azul, correspondiente a un cubrimiento de tres monocapas, debe destacarse la aparición de un mayor número de picos de forma más simétrica, típico de una estructura de mayor dimensionalidad, lo

cual es compatible con el mayor rango de cubrimiento empleado en este experimento.

Una vez examinada la capacidad del equipo modificado para obtener diagramas de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas, en condiciones similares a las publicadas en la bibliografía, se analiza ahora la variación estructural de ambos sistemas con la temperatura, con el propósito de evaluar el nivel de control que se tiene sobre esta variable. Para ello, cada sistema se ha calentado desde 22 °C hasta 92 °C. Se han obtenido diagramas de difracción de Rayos X en el rango 14-24° 2θ cada 5 °C. La Fig. 5I.2 muestra el resultado para sistemas con 1 (izquierda) y 3 (derecha) monocapas.

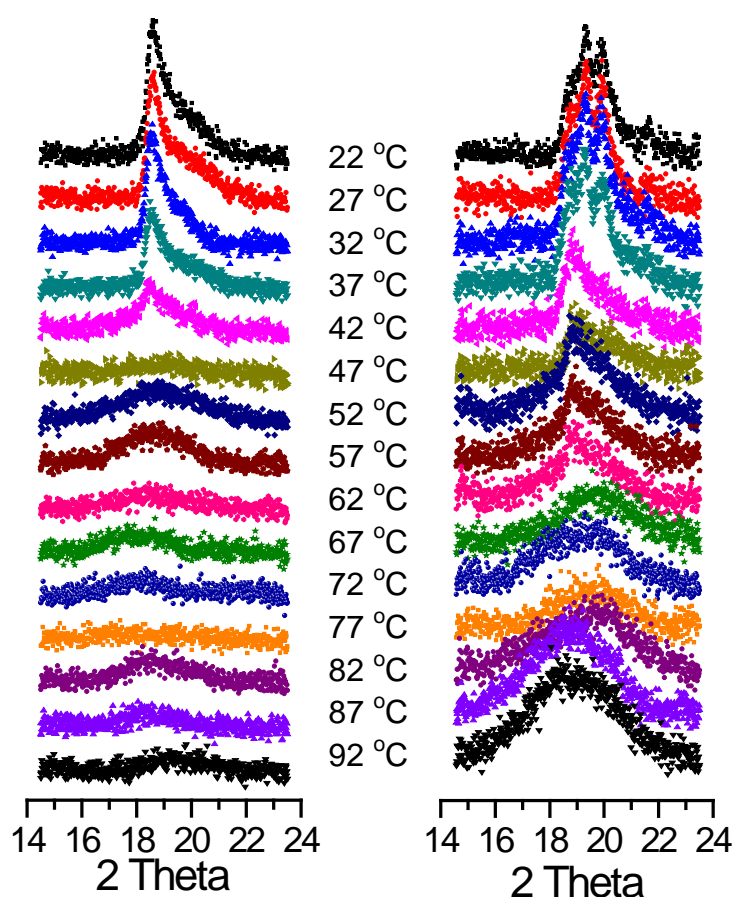


Fig. 5I.2. Diagramas de difracción para rampas de calentamiento cada 5 °C para 1 (izquierda) y 3 (derecha) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito.

Los diagramas correspondientes a la muestra conteniendo una monocapa, muestran una transición sólido – líquido para material 2D entre 42 °C y 47 °C. Sin embargo, una observación de los diagramas de difracción obtenidos de la



muestra conteniendo tres monocapas muestra un comportamiento más complicado. En primer lugar, el pico simétrico, correspondiente a la fase de mayor dimensionalidad, desaparece a una temperatura cercana a 37 °C, observándose más claramente un pico 2D a partir de esa temperatura. Este pico 2D se encuentra presente hasta una temperatura entre 62 °C y 67 °C, mucho más alta que la observada para el caso de la monocapa aislada, indicando un aumento de la estabilidad de esta monocapa en este nuevo entorno. Así, para esta muestra, los diagramas de difracción obtenidos, sugieren primero una transición sólido - líquido 3D para la mayor parte de la muestra, aproximadamente a 37 °C, y una posterior transición sólido – líquido 2D, para la monocapa sólida, aproximadamente a 62 °C.

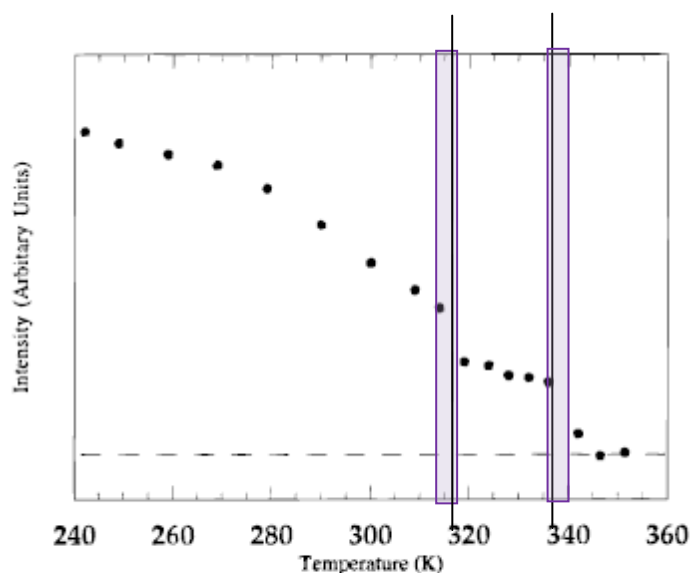


Fig. 5I.3. Dispersión elástica incoherente de neutrones como función de la temperatura para 3 monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito sacada de la bibliografía [3]. La línea vertical negra indica el punto de fusión para la mayor parte del material (izquierda) y la monocapa (derecha) y la horizontal discontinua el nivel del fondo [3]. Se ha añadido un marco color violeta que marca las temperaturas obtenidas experimentalmente en este trabajo.

Trabajos previos de dispersión cuasielástica de neutrones están de acuerdo con esta observación [3]. La Fig. 5I.3, sacada de esta referencia, muestra un acuerdo razonable con los experimentos de difracción presentados. Las temperaturas para las dos transiciones en el artículo, a 44 °C y 62 °C, son muy similares a las obtenidas en los experimentos realizados en la cámara TTK 450.

En resumen, el conjunto de resultados aquí presentados permiten validar la primera de las hipótesis planteada en este trabajo y alcanzar los dos primeros objetivos del mismo, respecto de la posibilidad de obtener diagramas de difracción de láminas sólidas bidimensionales adsorbidas de modo análogo al mostrado en la bibliografía y respecto de la adecuación de la transformación de la cámara TTK450 para este fin. Este último apartado es de interés para proceder al desarrollo del proyecto de construcción de este dispositivo en colaboración con la empresa suministradora, del cual la Universidad de Sevilla cuenta con los derechos de propiedad intelectual (Número de la Patente o CCP en el Boletín Oficial de la Propiedad Intelectual (BOPI): ES 2361989 B1).

## **ESTUDIO DE UN SISTEMA BINARIO: SISTEMA ÁCIDO DODECANOICO - ÁCIDO UNDECANOICO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO.**

La estructura correspondiente al ácido undecanoico descrita en la bibliografía posee una celda rectangular de dimensiones  $32,7 \times 9,7 \text{ \AA}$ , grupo espacial 2D de simetría *pgg* y cuatro moléculas por celda unidad [4]. La estructura correspondiente al ácido dodecanoico se describe a partir de una celda oblicua con valores de  $a_0=17,9 \text{ \AA}$ ,  $b_0=9,6 \text{ \AA}$  y ángulo  $100^\circ$ , grupo espacial de simetría 2D *p2* y dos moléculas por celda unidad [4]. Ambos poseen una conformación abierta en zig-zag y disponen sus esqueletos carbonados paralelos a la lámina de grafito. Se incluye la Fig. 5I.4 con la representación gráfica de las estructuras.

Trabajos previos sobre el comportamiento de este sistema sólo han examinado, a través de medidas calorimétricas, mezclas de ambos compuestos en régimen de alto cubrimiento donde unos 20 mg de grafito se mezclaron con unos 10 mg de las mezclas preparadas de los ácidos. La Fig. 5I.5 muestra el comportamiento observado para la mezcla motivo de estudio.

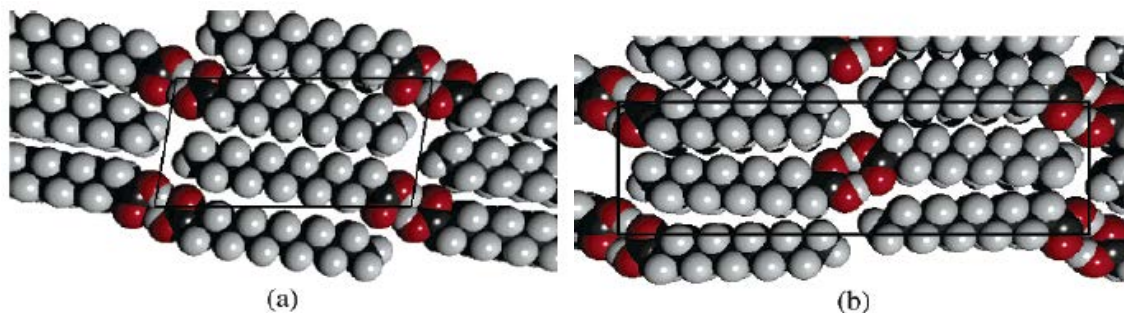


Fig. 5I.4. Ilustración esquemática de las estructuras bidimensionales adsorbidas sobre grafito descritas en [4] para (a) el ácido dodecanoico y (b) el ácido undecanoico.

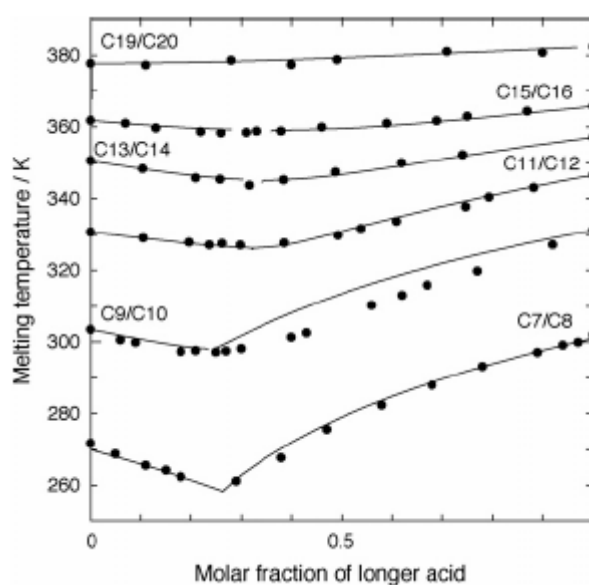


Fig. 5I.5. Diagramas de fases para la monocapa de las mezclas de ácido carboxílicos indicadas en condiciones de alto cubrimiento. Sacado de la referencia [5].

La Fig. 5I.6 incluye el conjunto de diagramas de XRD medidos entre  $17$  y  $22^\circ 2\theta$  en función de la temperatura para el sistema formado por 0,9 monocapas de diferentes composiciones del sistema ácido undecanoico / ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito. Se representan los datos experimentales mediante conjuntos de puntos de color rojo y las mejores funciones de ajuste a través de líneas continuas azules. La zona angular explorada contiene el pico 2D más intenso de cada una de las estructuras puras aisladas.

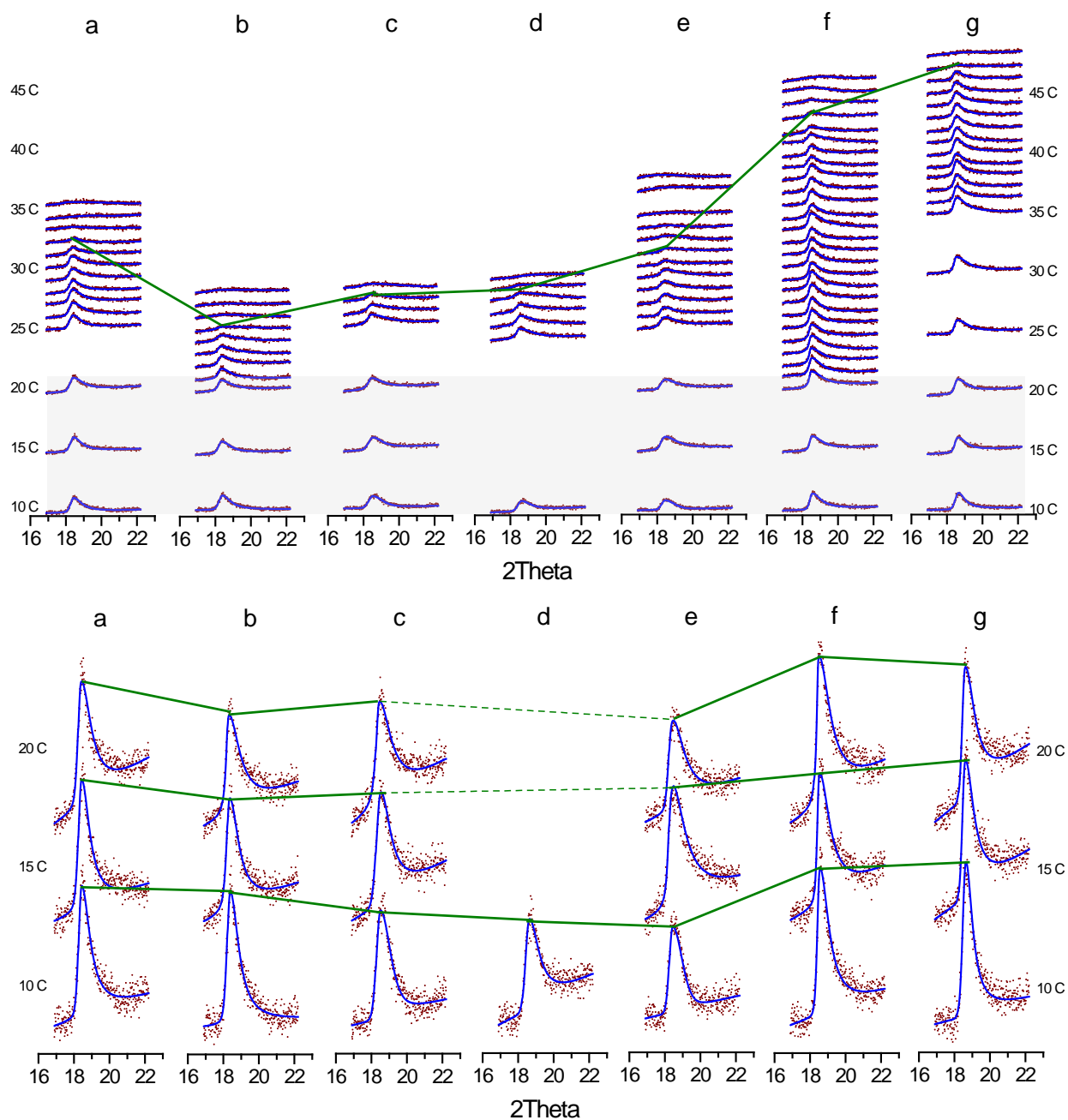


Fig. 51.6. Parte superior: Diagramas de VTXRD experimentales (puntos) y funciones de ajuste (líneas) para ácido undecanoico, C11 (lado izquierdo), ácido dodecanoico, C12 (lado derecho) y sus mezclas binarias adsorbidas sobre grafito para un cubrimiento total de 0.9 monocapas y las siguientes fracciones molares: (a) C11 1.0, C12 0.0; (b) C11 0.8, C12 0.2; (c) C11 0.6, C12 0.4; (d) C11 0.5, C12 0.5; (e) C11 0.4, C12 0.6; (f) C11 0.2, C12 0.8; (g) C11 0.0, C12 1.0. Las temperaturas están indicadas en los márgenes laterales. Una línea que sirve como guía visual marca las temperaturas de fusión 2D para cada composición. Parte inferior: ampliación de la zona en color gris de la parte superior incluyendo los patrones de difracción entre 10 y 20 °C. La línea sirve como guía visual y marca la evolución de la intensidad de los picos para cada temperatura.

El conjunto de XRD mostrados en la Fig. 5I.6 permite hacer un seguimiento del intervalo de estabilidad de la fase sólida 2D en función de la temperatura y de la composición del sistema, para este cubrimiento, lo cual no se ha descrito previamente. Los datos de la columna a son para el ácido undecanoico puro. El pico característico, centrado en  $18,3^\circ$  en  $2\theta$  para el diagrama obtenido a  $10^\circ\text{C}$  corresponde a la reflexión  $(-1, 2)$ , de acuerdo a los datos mostrados previamente en la bibliografía. Cuando se incrementa la temperatura, se pueden hacer dos observaciones: en el rango de temperaturas más bajo ( $10\text{--}25^\circ\text{C}$ ), el pico 2D se desplaza a valores  $2\theta$  ligeramente más bajos, debido a la expansión térmica de la red; en el rango de temperaturas más alto ( $26\text{--}32^\circ\text{C}$ ), cuando se está aproximando el punto de fusión 2D, el pico se va ensanchando bien debido a un dominio cristalino de menor tamaño o un aumento del desorden. Finalmente, a  $33^\circ\text{C}$ , el pico 2D desaparece lo cual indica una fusión completa de la monocapa. Un comportamiento similar, se puede observar para el ácido dodecanoico en la columna g de la Fig. 5I.6. El pico 2D  $(-1, 2)$  2D para esta fase, centrado a  $18,6^\circ$  en  $2\theta$  para el diagrama obtenido a  $10^\circ\text{C}$ , desaparece a  $47^\circ\text{C}$ , en acuerdo con la transición de fase 2D descrita previamente para ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito.

Las columnas b a f en la Fig. 5I.6 muestran los diagramas VTXRD obtenidos para las mezclas de ácidos C11 y C12. Una inspección de los datos de la Fig. 5I.6 indica que los picos 2D observados para todas las composiciones se modifican por un lado en los parámetros de sus perfiles (intensidad, posición y anchura) y por otro en la temperatura a la que desaparecen (es decir el punto de fusión 2D) con los cambios en composición.

Para mostrar más claramente las variaciones en la forma e intensidad de los picos 2D, la Fig. 5I.7 incluye los diagramas XRD para el conjunto completo de datos a la menor temperatura examinada. Los datos experimentales, representados por puntos negros en la columna de la izquierda, muestran una reducción de la intensidad y un incremento de la anchura del pico para las composiciones mezcladas ( $X_{\text{C11}} = 0,6, 0,5, \text{ y } 0,4$ ) con concentraciones similares para cada componente. Las composiciones con mayor concentración de un

componente ( $X_{C11}:X_{C12}$ ), 0,8:0,2 y 0,2:0,8, se parecen mucho más a los picos 2D obtenidos para los componente puros.

En la Fig. 5I.7 la columna derecha muestra con líneas de color violeta, las mejores funciones de ajuste obtenidas de combinaciones lineales de las funciones de ajuste empleadas para los componentes puros: líneas azules para la fase de ácido undecanoico y líneas rojas para la fase de ácido dodecanoico. Las funciones de ajuste se obtienen con funciones Pearson VII divididas, usando el software Topas 4.2 de Bruker [6].

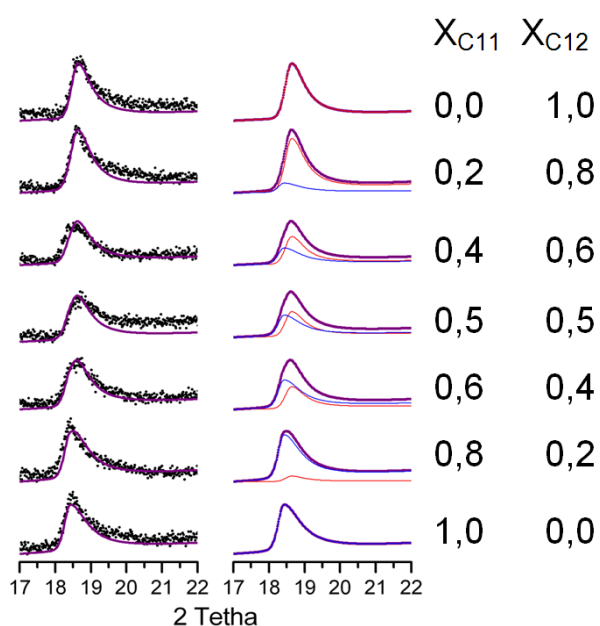


Fig. 5I.7. Izquierda: diagramas experimentales XRD (círculos negros) y funciones de ajuste (líneas violetas) obtenidas de combinaciones lineales de las empleadas para los componentes puros para diferentes composiciones del sistema undecanoico - dodecanoico adsorbido sobre grafito para un cubrimiento total de 0,9 monocapas (abajo: undecanoico puro). Columna derecha: funciones de ajuste (líneas violetas) mostrando la contribución de cada componente (líneas azules para el ácido undecanoico y líneas rojas para el ácido dodecanoico).

El buen acuerdo encontrado entre estas funciones de ajuste y los datos experimentales XRD, comparados en la columna de la izquierda de la figura, nos permite concluir que los datos son consistentes con una separación de los

componentes en la monocapa sólida para el rango de composición estudiado. Si el sistema estuviera compuesto por una única fase cristalina formada por una disolución de los componentes, la posición del pico se iría desplazando proporcionalmente a la composición de un extremo a otro con unos parámetros de forma de pico similares, de acuerdo con la ley de Vegard. Los datos experimentales se ajustan mejor a combinaciones lineales de los picos correspondientes a las fases puras, lo cual provoca un ensanchamiento de la señal y una disminución de la intensidad máxima del pico. Sin embargo, por razones entrópicas, la mezcla de ambas fases en la monocapa a composiciones cercanas a los componentes puros podría tener un comportamiento anormal. Se han observado comportamientos similares en muchos otros sistemas, como monocapas mezcladas de gases nobles adsorbidos sobre grafito [7].

En la Fig. 5I.8 se representan los datos obtenidos a partir de las temperaturas de fusión para cada una de las composiciones estudiadas a partir de la desaparición del pico 2D en la Fig. 5I.6, junto a la información extraída de la Fig. 5I.5 para un cubrimiento diferente. Esto permite realizar las siguientes consideraciones: primero, las temperaturas de fusión encontradas en este trabajo son claramente inferiores a las publicadas para mayores cubrimientos. Ello es coherente con lo observado para sistemas similares [8, 9, 10, 11] y está de acuerdo con la variación de la forma de los picos 2D mencionados previamente. De modo general, el crecimiento de una fase líquida sobre una monocapa ejerce una presión que estabiliza ésta en un margen mayor de temperatura. Segundo, la reducción de la temperatura de fusión de las mezclas, comparadas con aquéllas mostradas por los sistemas puros es mayor en el caso de nuestro trabajo y el mínimo se desplaza hacia la zona más rica en ácido undecanoico. Dado que esta reducción se considera una medida del grado de mezcla que se produce entre ambos componentes [5], esta mayor reducción debe considerarse asociada a una disminución en el grado de mezcla del sistema. Ello parece razonable si se tiene en cuenta que en el régimen de alto cubrimiento habrá una competencia por la superficie disponible y un desplazamiento de una fracción de moléculas del ácido de cadena más corta.

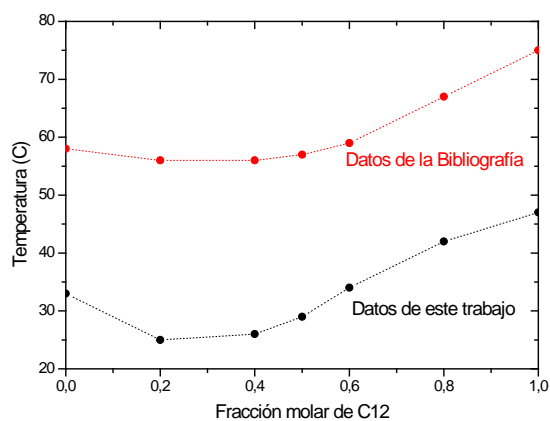


Fig. 5I.8. Comparación de las temperaturas de fusión del sistema C11/C12 en función de la composición y cubrimiento.

En consecuencia, los resultados incluidos en la segunda parte de esta sección validan la segunda hipótesis de este trabajo y logran cumplimentar el tercer objetivo, en cuanto al estudio de un sistema binario en condiciones no descritas en la bibliografía. Ello permite afirmar que la optimización y puesta en marcha del equipo D8C de CITIUS para el estudio de interfases se ha concluido con éxito y que el equipo se halla disponible para realizar este tipo de medidas dando servicio a la comunidad científica interesada.



## **CONCLUSIONES PARCIALES**

1. La optimización realizada en la cámara TTK450 permite la colocación adecuada de muestras para ser medidas mediante difracción de rayos X en configuración óptica de transmisión. El control de las condiciones experimentales de la muestra –temperatura, presión, composición de la atmósfera de la cámara- posee una precisión similar a la que se posee con la configuración comercial de la cámara.
2. Se ha validado la reproducibilidad y coherencia de los resultados obtenidos con dicha configuración. En concreto, las medidas obtenidas a partir del sistema ácido dodecanoico / grafito, en régimen tanto de submonocapa como de multicapa, son comparables a las realizadas en otros instrumentos y publicadas en la bibliografía.
3. El sistema binario ácido undecanoico-ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, en régimen de submonocapa muestra una reducción considerable del punto de fusión para diversas composiciones. Este comportamiento demuestra una reducida tendencia de mezclado, siendo ésta menor que la observada para el régimen de multicapa.

## Referencias

---

- [1] B.E. Warren. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. *Phys. Rev.*, 59 (1941) 693-698.
- [2] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, C.C. Dong y R.K. Thomas. Crystalline Monolayer of Dodecanoic Acid Adsorbed on Graphite from n-Heptane Solution. *J. Phys. Chem. B*, 102(5) (1998) 777-781.
- [3] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, R.K. Thomas. Solid monolayers adsorbed at the solid-liquid interface studied by incoherent elastic neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8878-8882.
- [4] A.K. Bickerstaffe, N.P. Cheah, S.M. Clarke, J.E. Parker, A. Perdigon y L. Messe. The crystalline structures of carboxylic acid monolayers adsorbed on graphite. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5570-5575.
- [5] A.K. Bickerstaffe y S.M. Clarke. The interpretation of mixing behaviour in carboxylic acid monolayers adsorbed on graphite using a regular solution description. *Colloids Surf. A: Physicochem. and Engg. Aspects*, 298(1-2) (2007) 80-82.
- [6] TOPAS 4.2 User Manual. Bruker (2009).
- [7] C. Marti, C. de Beauvais, T. Ceva, B. Croset y M. Goldmann. Incommensurate - commensurate transition driven by concentration in rare gas mixtures adsorbed on graphite. *Phys. Stat. Solidi B*, 152, 2 (1989) 463-473.
- [8] I.E. Polishchuk, V.E. Oliker, V.B. Voitovich y I.V. Goshtovt. Special features of the wear of gas-thermal coatings of eutectic alloys. *Trenie i Iznos*. 8, 3 (1987) 467-472;
- [9] V.E. Oliker, A.S. Klimanov, G.A. Bovkun. Antifriction properties of sintered iron with additions of carbon. *Poroshk. Metall.* 2 (1987) 94-99.

---

[10] V.E. Oliker. Structure formation of powders and coatings of eutectic iron alloys. *Powder Metall. Mat. Prod. Coat., Powder Metall. Metal Ceram.* 29 (1990) 535-539.

[11] Ch. Charbon y R. LeSar. A 2D micro-macro model of equiaxed eutectic solidification. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 5 (1997) 53-65.

## **II. Desarrollo metodológico de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos para el estudio de la interfase sólido-líquido.**

En esta sección se va estudiar en profundidad el potencial empleo de la técnica NMR de Sólidos para aportar información acerca de la composición química de la monocapa de sistemas puros y mezclas binarias de compuestos orgánicos adsorbidos sobre grafito. En concreto, para sistemas binarios cuyos componentes compitan por la superficie limpia de un sustrato, los resultados obtenidos pueden sustituir a la información obtenida hasta ahora por IQNS, evitándose así la demora en los tiempos de medida en fuentes de neutrones.

Para alcanzar este objetivo se ha desarrollado una metodología adecuada. En primer lugar, se ha estudiado mediante NMR de Sólidos un sistema ya analizado previamente mediante IQNS y DSC, el sistema n-decano adsorbido sobre grafito. En segundo lugar, se ha estudiado un sistema binario mediante NMR de Sólidos, IQNS y DSC, obteniéndose resultados semejantes por las distintas técnicas. El sistema elegido ha sido el sistema combinación de n-decano y 1-heptanol.

### **ESTUDIO MEDIANTE NMR DE SÓLIDOS DE N-DECANO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO**

El sistema n-decano adsorbido sobre grafito se ha estudiado previamente usando calorimetría y dispersión incoherente de neutrones. Los datos para DSC se muestran en la Fig. 5II.1.

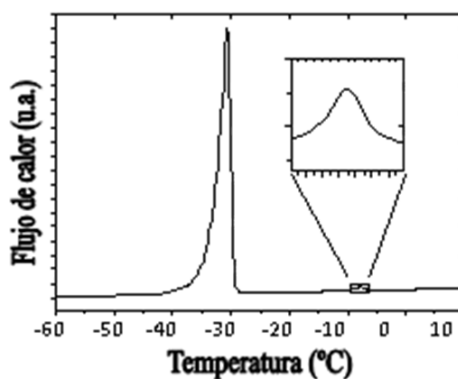


Fig. 5II.1. Termogramas obtenidos por DSC para 40 monocapas de decano adsorbido sobre grafito.

La transición a estado líquido de la mayor parte del material se produce en el punto de fusión descrito para este producto, a 239 K (-34 °C) [1]. Se observa un segundo pico de menor intensidad, también expandido en la Fig. 5II.1, que aparece a temperaturas por encima del punto de fusión másico y no está presente en el diagrama DSC para decano puro en ausencia de grafito o en grafito puro. La temperatura del punto de fusión de esta monocapa sólida es evidente a aproximadamente 265 K (-8 °C).

La Fig. 5II.2 muestra dos figuras tridimensionales en las que se incluyen los espectros de NMR para  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  de n-decano protonado y deuterado adsorbido sobre grafito para cubrimientos de 7 monocapas en función de la temperatura.

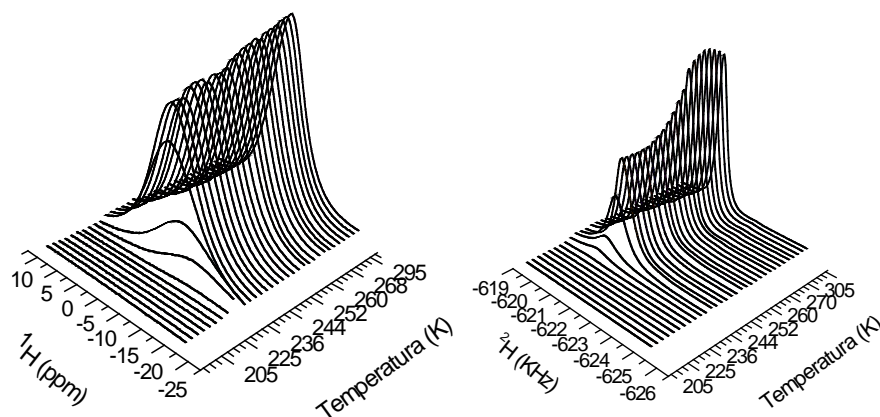


Fig. 5II.2. Espectros NMR de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  de 7 monocapas de n-decano protonado y deuterado adsorbido sobre grafito en función de la temperatura.

En ambas series de espectros de NMR se observa que la señal disminuye ligeramente su intensidad a la temperatura de aproximadamente 260 K, a continuación se observa un plató de intensidad de la señal, en el rango entre 240 y 260 K, previa a su desaparición brusca. Estos resultados son compatibles con la fusión de la mayor parte del material y la presencia de una fase sólida minoritaria por encima del punto de fusión del n-decano que finalmente acaba también haciéndose líquida.

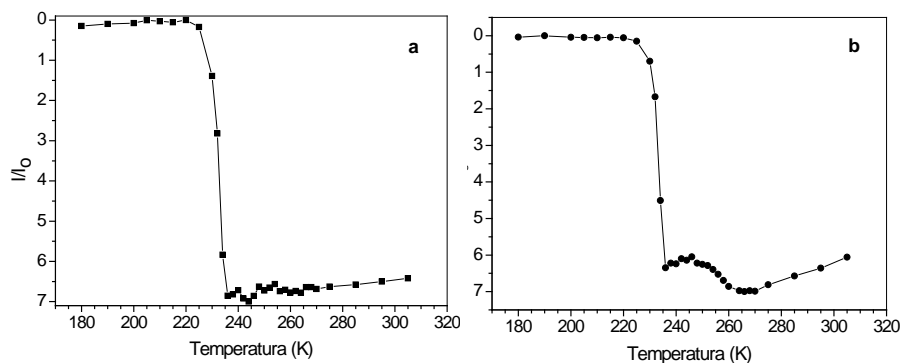


Fig. 5II.3. Intensidad relativa de señal de  $^1\text{H}$  (a) y  $^2\text{H}$  (b) NMR de Sólidos en función de la temperatura para 7 monocapas de n-decano, protonado y deuterado, adsorbidos sobre grafito.

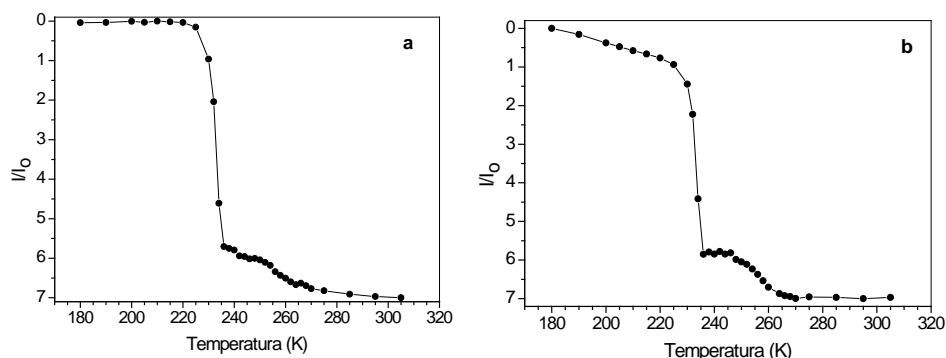


Fig. 5II.4. Intensidad relativa de señal de  $^1\text{H}$  (a) y  $^2\text{H}$  (b) NMR de Sólidos, tras corregir la intensidad por el efecto de Curier y factor Q, en función de la temperatura para 7 monocapas de n-decano, protonado y deuterado, adsorbidos sobre grafito.

La Fig. 5II.3 muestra la intensidad relativa para las señales de NMR de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$ , para un cubrimiento 7 monocapas de n-decano adsorbido sobre grafito y en ella se observa como a elevadas temperaturas, por encima de 260 K, la tendencia de la relación Intensidad relativa-temperatura cambia su pendiente, esto es debido como se detalló en el apartado experimental a la influencia de dos factores: la ley de Curie y el factor Q de la sonda. En la Fig. 5II.4 se muestra una

representación similar en la que se han corregido dichos factores, como se detalló en el capítulo experimental. En estas gráficas se observa para las señales de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$ , la existencia de un proceso en 3 pasos. En la primera parte se observa que, en el rango de temperaturas entre 220 K y 240 K, hay un incremento brusco de la intensidad. Este primer paso se asocia con la fusión de la mayor parte de material del n-decano (6 monocapas). Desde esta temperatura hasta aproximadamente 250 K se observa un conjunto de valores constantes atribuidos a la existencia de una fase sólida 2D remanente. Finalmente, a una temperatura por encima de 250 K, se observa un incremento de la intensidad que evidencia la fusión de la fase sólida 2D. Se puede realizar una estimación de la cantidad de sólido que se mantiene justo por encima del punto de fusión de la mayor parte de material y el resultado indica que solamente una monocapa sólida sobrevive sobre la superficie del grafito. Estos resultados corroboran tanto las medidas de DSC como los resultados de IQNS [1].

En consecuencia, los resultados incluidos anteriormente logran cumplimentar el cuarto objetivo, en cuanto al estudio mediante NMR de Sólidos de sistemas ya analizados previamente por otras técnicas. La técnica de NMR de Sólidos demuestra ser perfectamente viable para el estudio de sistemas adsorbidos sobre grafito tras la corrección de la intensidad debido al efecto de la ley de Curie y del factor Q de la sonda.

## **SISTEMA BINARIO N-DECANO/N-HEPTANOL.**

### **Caracterización por DSC.**

La Fig. 5II.5 incluye los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para decano puro (Fig. 5II.5(a)) y heptanol (Fig. 5II.5(b)) adsorbido sobre grafito y una proyección 3D (Fig. 5II.5(c)) ilustrando termogramas a un número de composiciones diferentes. Todos los termogramas se han representado de forma que los picos orientados hacia arriba se corresponden con transiciones endotérmicas y, para el rango de temperaturas investigado, no

hay señal ninguna del sustrato de grafito, todas las señales observadas provienen de los adsorbatos.

Las señales endotérmicas de transiciones de la mayor parte de material de los adsorbatos, se distinguen con facilidad de la señal mucho más pequeña de las temperaturas de fusión de las monocapas sólidas adsorbidas [2], apareciendo a aproximadamente un 10% más en temperatura absoluta que la mayor parte del material [3].

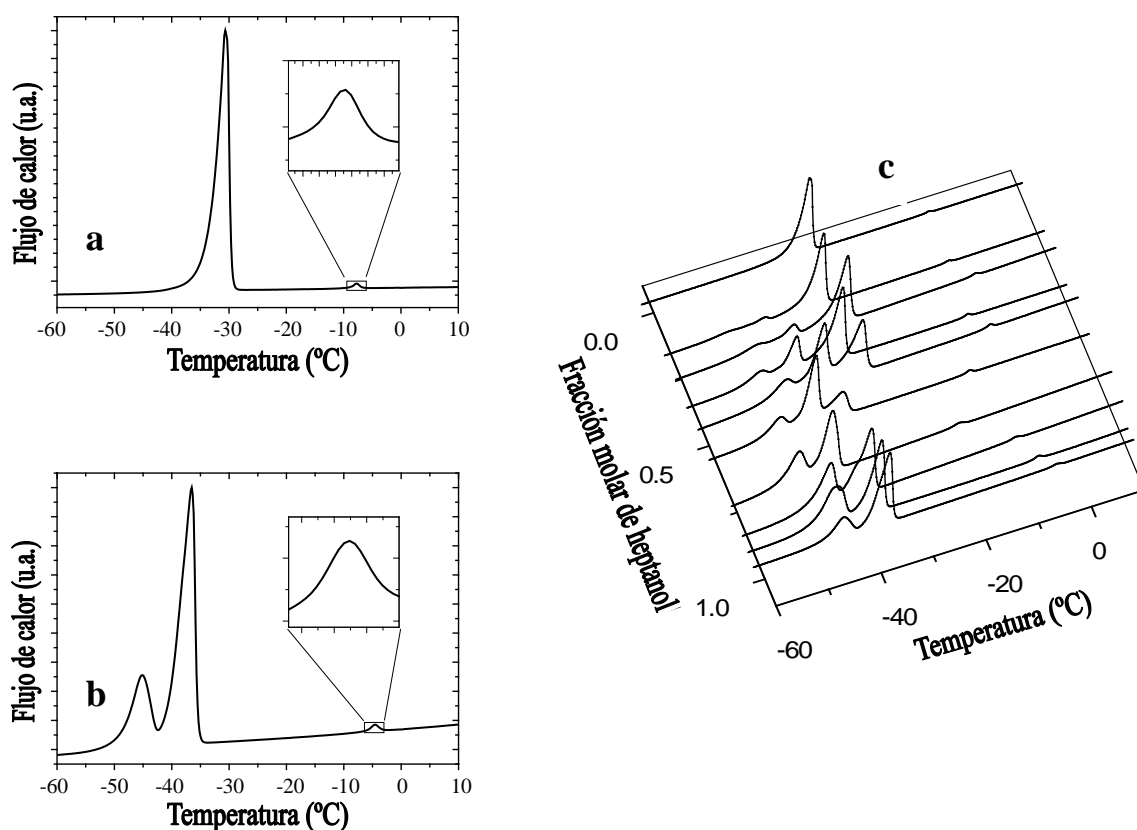


Fig. 5II.5. Termogramas obtenidos por DSC para: (a) 40 monocapas de decano adsorbido sobre grafito, (b) 40 monocapas de heptanol adsorbido sobre grafito, y (c) mezcla de heptanol y decano a diferentes composiciones.

Así, para el decano, en la Fig. 5II.5(a), el gráfico tiene dos picos como ya se describió en la sesión anterior de este capítulo. El pico de máxima intensidad mostrado a menor temperatura, cercano a la temperatura de fusión del decano puro en ausencia de grafito, se asigna a la fusión másica. El segundo pico de menor intensidad, también expandido en la Fig. 5II.5(a), aparece a temperaturas por encima del punto de fusión másica y no está presente en el



diagrama DSC para decano puro en ausencia de grafito o en grafito puro. Este hecho se ha observado previamente, y su asignación a una monocapa sólida se ha corroborado por difracción e IQNS. Una interpretación similar se puede hacer a partir del análisis de los datos de heptanol, Fig. 5II.5(b). En este caso, sin embargo se observan dos picos de alta intensidad a temperaturas bajas. Mientras el segundo centrado a  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , está cercano al punto de fusión para el heptanol, el primero, aproximadamente a  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se interpreta como una transición sólido-sólido [2].

La Fig. 5II.5(c), muestra los cambios producidos en los termogramas de DSC como función de la composición absoluta de mezclas heptanol-decano. Para poder clarificar esas variaciones, la Fig. 5II.6 ilustra las transiciones de temperatura observadas para cada composición. Se pueden observar tres señales en la región de baja temperatura (por debajo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y discutidas en términos de transiciones de la parte masiva del material para sistemas eutécticos. Una primera señal, ocurre entre  $-46$  y  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  y está marcada con triángulos, corresponde a la transición sólido-sólido de heptanol y solamente hay una reducción en intensidad cuando disminuye la concentración de heptanol. A aproximadamente  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  se marca una segunda señal que es interpretada como el eutéctico invariante de la transición de fusión. Finalmente, la transición líquidus de la mayor parte de material está marcada con cuadrados sólidos. La composición del eutéctico se determina como una fracción molar de decano de aproximadamente de 0,15.

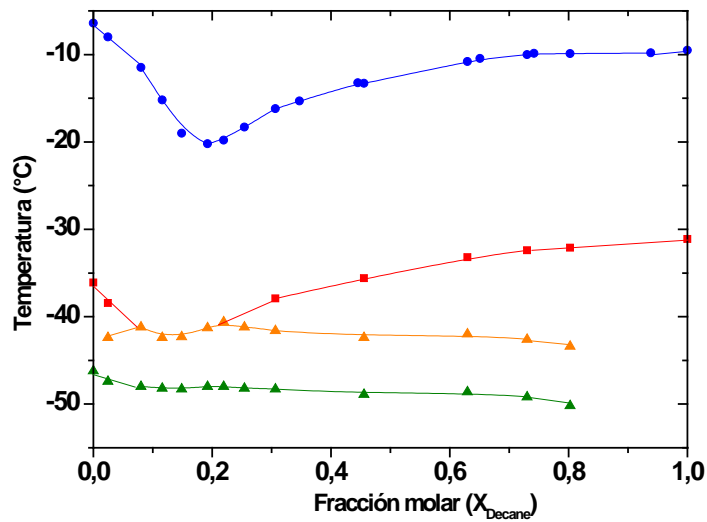


Fig. 5II.6. Diagrama de fases para el sistema heptanol/decano en presencia de grafito como función de la composición de la solución determinadas de las medidas por DSC: (●) transición de la monocapa, (▲) transición sólido-sólido de heptanol, (▲) transición eutéctica de la mayor parte de material, (■) y transición líquidus de la mayor parte de material.

La temperatura de fusión de la monocapa, responsable del pico de baja intensidad a alta temperatura, muestra también una dependencia distintiva con la composición similar al comportamiento de la fusión másica, aunque el mínimo es más pronunciado y ocurre a una composición ligeramente diferente (fracción molar de decano de 0,20). Es importante destacar que la técnica de DSC es incapaz de distinguir que componente o mezcla de componentes se absorbe a cualquier composición, excepto en los límites de los componentes puros. El efecto de la adsorción preferente es desplazar la posición del mínimo horizontalmente a través del diagrama de fases. Sin embargo, aunque la temperatura del eutéctico puede ser invariable en el diagrama, la composición del eutéctico en la monocapa para el caso de mezclas no se puede determinar a partir de esta figura.

## Caracterización por IQNS.

La Fig. 5II.7(a) muestra la intensidad del pico elástico como función de la temperatura para 8 monocapas de h-heptanol adsorbido sobre grafito y después la adición sucesiva de d-decano a la muestra de h-heptanol para alcanzar la composición requerida. Como la dispersión coherente se debe principalmente a los componentes protonados y mínimamente a los deuterados [3], los datos de IQNS están determinados casi exclusivamente por el componente h-heptanol. A las temperaturas más bajas en la figura todo el heptanol, tanto en su forma masiva como de monocapa es sólido y proporciona una señal de intensidad elevada. Cuando hay una aproximación al punto de fusión másico (sobre  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $210\text{ K}$ ), la intensidad del pico elástico comienza a bajar, cayendo particularmente rápido en el rango sobre los  $200\text{-}220\text{ K}$  ( $-73\text{ a }-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, justo sobre la temperatura de fusión no toda la intensidad correspondiente a la dispersión cuasielástica ha desaparecido, la intensidad remanente corresponde a la monocapa sólida. La señal desaparece al nivel del fondo aproximadamente a  $280\text{ K}$  ( $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Las temperaturas observadas están en un acuerdo razonable con las obtenidas por DSC.

Se puede hacer una estimación de la cantidad de sólido justo por encima de la temperatura de fusión másica a partir de las relaciones de intensidades de la dispersión elástica a esta temperatura y a la temperatura más baja donde el heptanol es sólido [4]. En la Fig. 5II.7(b) se muestra una expansión de la región de transición de la monocapa, y esto ilustra que hay una disminución importante en el nivel de la intensidad residual correspondiente a la monocapa sólida, claramente indicando que la cantidad de h-heptanol sólido en la monocapa está disminuyendo conforme se añade decano. Este resultado indica que hay una adsorción preferente del decano sobre el heptanol y proporciona una medida cuantitativa de la variación de la composición en la superficie con la variación de la composición de la disolución. Se requiere sólo una pequeña cantidad de decano para producirse un desplazamiento completo del heptanol, para  $X_{\text{heptanol}}$  de  $0,70$  por  $X_{\text{decano}}$  de  $0,30$ , casi no hay h-heptanol en la superficie. La estabilidad proporcionada por el grupo hidroxilo en la molécula de heptanol es neutralizada por la mayor longitud de la cadena en la molécula de decano. La

composición relativa de la capa superficial se puede calcular por comparación del nivel de intensidad residual para una composición dada con aquella del alcohol puro.

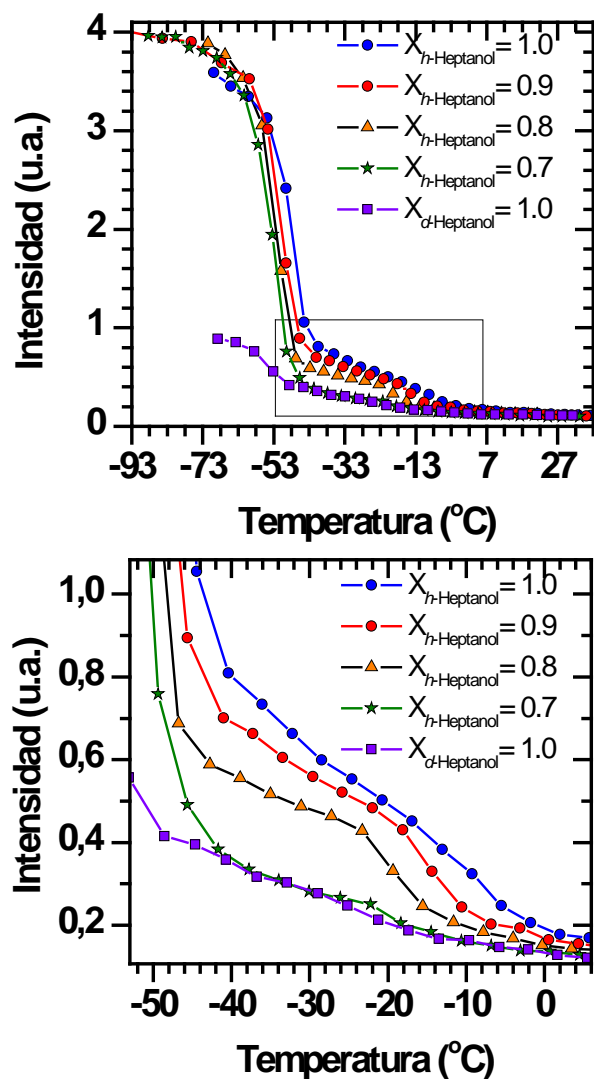


Fig. 5II.7. (a) Datos de IQNS de mezclas de heptanol/decano adsorbido sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones. (b) Figura expandida para el área de la monocapa.

## Caracterización por NMR de Sólidos.

La Fig. 5II.8 muestra los valores de intensidad máxima para las señales de NMR de  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$ , correspondientes a una mezcla binaria d-heptanol/h-decano adsorbida sobre grafito. Las intensidades se han determinado por integración de los picos  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$ , como se describe en detalle en la sesión *Materiales y Método*. Se han corregido las pérdidas de amplitud total durante el incremento de la temperatura en la excitación y detección debido a la ley de Curie y el efecto del factor Q [5, 6] según se explicó previamente en el capítulo anterior.

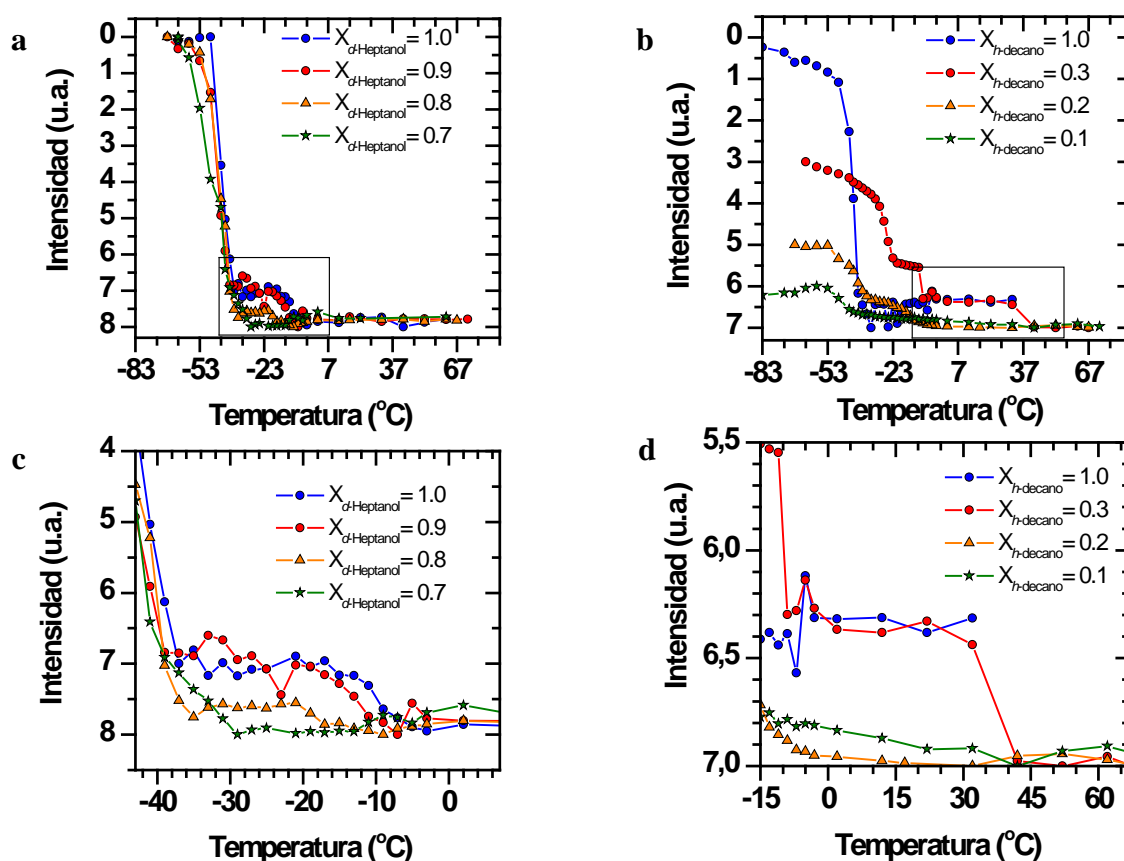


Fig. 5II.8. (a) Datos de señal de NMR de Sólidos para  $^2\text{H}$  de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución. (b) Datos de señal de NMR de Sólidos para  $^1\text{H}$  de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución. (c) Figura expandida de (a) para la zona de la monocapa. (d) Figura expandida de (b) para la zona de la monocapa.

Las figuras correspondientes a las señales  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$ , Fig. 5II.8(a) y 5II.8(b), muestran la existencia de un proceso en dos pasos. En la primera parte, a una temperatura sobre los 230 K (-43 °C), para d-heptanol (Fig. 5II.8(a)) y sobre los 240 K (-33 °C), para h-decano (Fig. 5II.8(b)), se observa un aumento de la intensidad con una coincidente reducción drástica en la anchura de línea de la señal (Fig. 5II.9). Esto indica una mayor movilidad en la mayor parte del material de las fases d-heptanol y h-decano. Este primer paso se asocia con la fusión másica de ambos componentes en la mezcla binaria. A partir de estas temperaturas se obtiene un conjunto de valores constantes que se observan en ambas gráficas y debe ser atribuido a una fase remanente 2D. Finalmente, a temperaturas sobre el punto de fusión de 263 K (-10 °C), para d-heptanol (Fig. 5II.8(a)), y de 310 K (37 °C), para h-decano (Fig. 5II.8(b)), se observa un mayor incremento de la intensidad debido a la fusión de la fase sólida 2D.

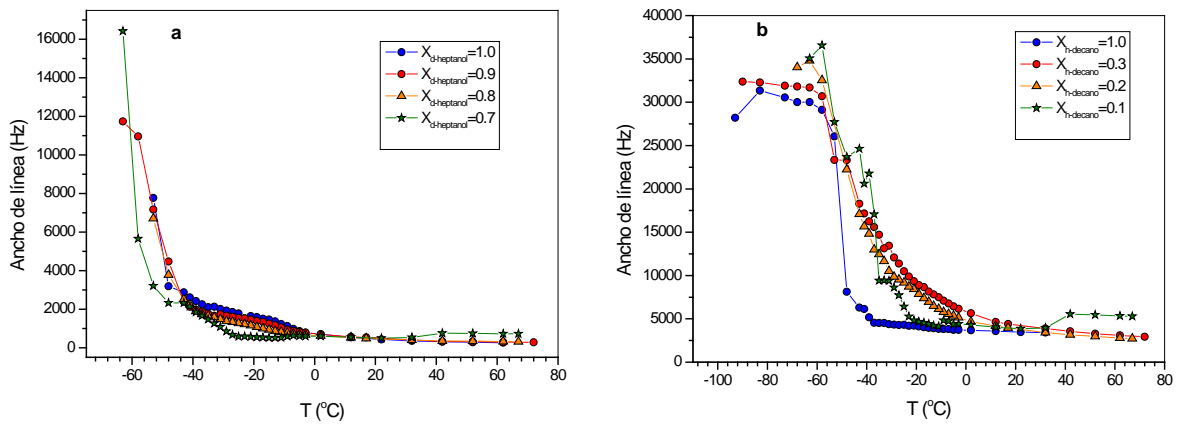


Fig. 5II.9. Valores de anchura completa a mitad de altura de (a) NMR de Sólidos para  $^2\text{H}$  de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución, y (b) NMR de Sólidos para  $^1\text{H}$  de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución.

Se puede realizar una estimación de la cantidad de sólido que queda justo por encima de la temperatura tal como se describe en los apartados previos. En la Fig. 5II.8(c) y 5II.8(d) se muestra una expansión de la región de la segunda transición, y los resultados de nuevo indican que sólo una monocapa sólida sobrevive en la superficie del grafito, en buen acuerdo con las medidas previas de dispersión elástica incoherente de neutrones. En esta región la intensidad de las señales  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$  decrece con el aumento de h-decano o con la disminución de d-heptanol en la mezcla. El decrecimiento es más evidente en la señal  $^2\text{H}$ , lo cual indica que hay una adsorción preferente de decano y es posible una medida

cuantitativa de la variación de composición en la superficie con la variación de composición en la mayor parte de material.

En la Fig. 5II.9, se presentan los valores de anchura completa a mitad de altura de las señales  $^2\text{H}$  (Fig. 5II.9(a)) y  $^1\text{H}$  (Fig. 5II.9(b)) de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución, que complementan la información obtenida en las Figs. 5II.8(a) y 5II.8(b). Según se comentó previamente, conjugando la información de las Figs. 5II.8 y 5II.9, se observa una alta reducción de la intensidad que a su vez conlleva una reducción grande en la anchura de línea de la señal.

De todo lo anterior, podemos concluir que es posible analizar la composición superficial de la mezcla de heptanol/decano adsorbido sobre grafito indistintamente por IQNS y NMR. En la Fig. 5II.10 se realiza una comparación de la fracción de heptanol sólido en la monocapa en función de la composición inicial de la mezcla a partir de los datos de IQNS (●) y NMR (●). Cabe destacar que existe un muy buen acuerdo entre los resultados de ambas técnicas. Es también evidente que para una composición de  $X_{\text{decano}}$  de 0,30, el h-heptanol está esencial y completamente desplazado por el decano en la superficie del grafito.

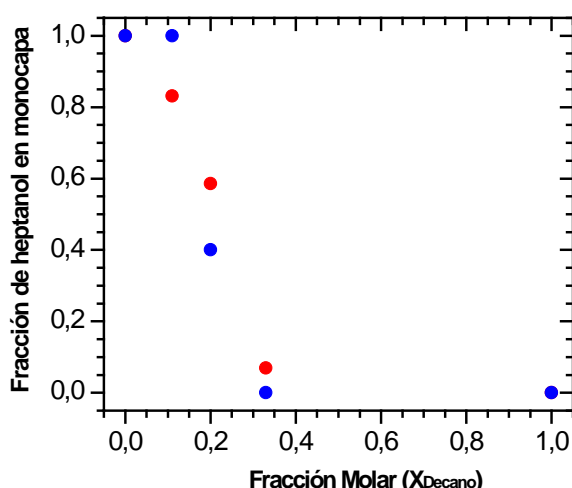


Fig. 5II.10. Composición superficial de la mezcla heptanol/decano adsorbida sobre grafito en función de la composición de la mayor parte de material a partir de datos IQNS (●) y NMR (●).

En consecuencia, los resultados descritos logran cumplimentar el quinto objetivo, en cuanto al estudio mediante NMR de Sólidos de un sistema binario no descrito por la bibliografía, además de avalar la tercera hipótesis, ya que la técnica de NMR de Sólidos demuestra ser perfectamente viable para el estudio de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito y la competencia por la superficie, obteniendo unos resultados de semejante validez que los obtenidos por IQNS. Esto tiene una consecuencia adicional, ya que permite el estudio a nivel de laboratorio de estos sistemas, sin necesidad de acudir a grandes instalaciones.



## **CONCLUSIONES PARCIALES**

### **ESTUDIO MEDIANTE NMR DE SÓLIDOS DE N-DECANO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO.**

1. La técnica de NMR de Sólidos demuestra ser perfectamente viable para el estudio de sistemas adsorbidos sobre grafito. En concreto se ha estudiado el sistema n-decano adsorbido sobre grafito, obteniéndose un resultado similar al obtenido por otras técnicas y publicadas en la bibliografía.

### **SISTEMA BINARIO N-DECANO/N-HEPTANOL**

2. La técnica de NMR de Sólidos demuestra ser perfectamente viable para el estudio de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito y la competencia por la superficie, obteniéndose unos resultados de semejante validez que los obtenidos por IQNS. Esto tiene una consecuencia adicional, ya que permite el estudio a nivel de laboratorio de estos sistemas, sin necesidad de acudir a grandes instalaciones.
3. El sistema binario heptanol/decano presenta una adsorción preferente del decano sobre el heptanol, a partir de un rango de concentraciones muy bajo de decano en comparación con el heptanol con respecto a la mayor parte de material.

## Referencias

---

- [1] M.A. Castro, M.A., S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K. Thomas. Competitive Adsorption of Simple Linear Alkane Mixtures onto Graphite. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10528-10534.
- [2] M.A. Castro, M.A., S.M. Clarke, A. Inaba, T. Arnold y R.K. Thomas. The investigation of mixed monolayers adsorbed from solution: octane and nonane mixtures on graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 5017-5023.
- [3] E.P. Gilbert, P.A. Reynolds, P. Thiyagarajan, D.G. Wozniak y J.W. White. Kinetics of Microphase Separation in n-Alkane Mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2715-2724.
- [4] M.A. Castro, S.M. Clarke, I. Inaba, R.K. Thomas y T. Arnold. Preferential adsorption from binary mixtures of short chain n-alkanes; The octane-decane system. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8577-8582.
- [5] W.G. Clark. Pulsed Nuclear Resonance Apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 35 (1964) 316.
- [6] C. Gerardin, M. Haouas, C. Lorentz y F. Taulelle. NMR quantification in hydrothermal in situ synthesis. *Mag. Reson. Chem.* 38 (2000) 429-435.



### **III. Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos de la adsorción de sistemas binarios con y sin grupo funcional primario hidroxilo sobre grafito.**

Una vez demostrado en la sección anterior, la capacidad de la técnica NMR de Sólidos para el estudio de sistemas binarios adsorbidos sobre grafito, en esta sección se aplica dicha técnica para estudiar un conjunto de sistemas de gran interés y que no han sido estudiados previamente.

Se analizan sistemas combinados con y sin grupo funcional hidroxilo, con el fin de estudiar los mecanismos que rigen la adsorción preferente de estos sistemas. Para ello, se han elegido los sistemas d-heptanol/h-decano, d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano. Con el d-heptanol/h-decano, hay una clara diferencia de longitud entre ambos componentes y, sin embargo, en el caso d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano, hay sólo un carbono de diferencia en la cadena alquílica en el primer caso e igual longitud de la cadena en el segundo.

#### **Estudio mediante resonancia magnética nuclear de sólidos de la adsorción preferente de mezclas de alcano/alcoholes adsorbidos sobre grafito.**

La Fig. 5III.1 muestra la representación 3D del espectro estático de  $^2\text{H}$  NMR del sistema d-heptanol. La figura 3D muestra un ensanchamiento progresivo y una reducción en la intensidad cuando la temperatura disminuye. La variación de la intensidad exhibe un plató sobre la temperatura de 240 K, para d-heptanol. La señal casi ha desaparecido para las temperaturas más bajas. Un comportamiento similar se muestra para el espectro estático de  $^1\text{H}$  NMR y el resto de sistemas. Cada señal de NMR se integró en el rango de frecuencia

correspondiente a la señal líquida del adsorbato y los valores normalizados se analizan en función de la temperatura en las Figs. 5III.2 y 5III.3.

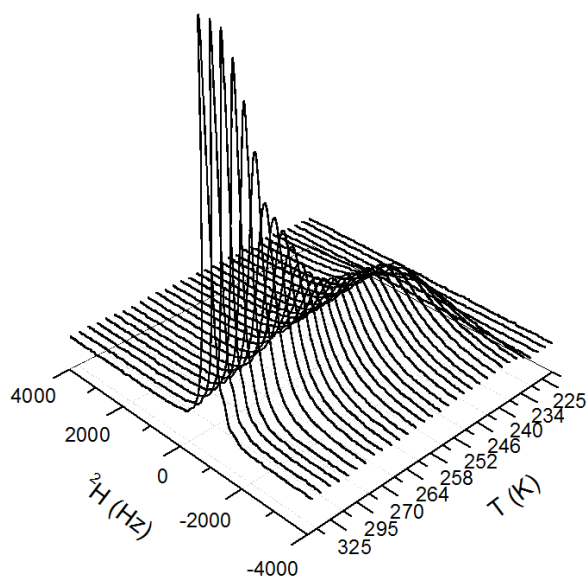


Fig. 5III.1. Figuras 3D del espectro estático  $^2\text{H}$  NMR del sistema d-heptanol.

Las Figs. 5III.2 y 5III.3 muestran los valores para la intensidad integrada normalizada de las señales NMR de  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$ , correspondientes a las mezclas binarias adsorbidas sobre grafito de d-heptanol/h-decano, d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano. Las intensidades se determinaron por integración numérica de los  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$  y se normalizaron al número total de monocapas. Según se ha explicado previamente, se ha corregido la pérdida de amplitud total observada durante el incremento de temperatura debido a la Ley Curie y los efectos del factor Q en la excitación y detección [1, 2]. También según las explicaciones previas, para interpretar los datos desde un punto de vista más cuantitativo se pueden hacer dos consideraciones: (a) las áreas bajo las señales NMR de todos los espectros obtenidos de un sistema dado deberían ser constantes, cuando el sistema no se ha evaporado, y proporcional al número de especies activas para NMR [3] y (b) el alto crecimiento de las anchuras de línea a temperaturas menores se debe asumir para indicar el inicio de la transición de fase 2D sólido / líquido [4].

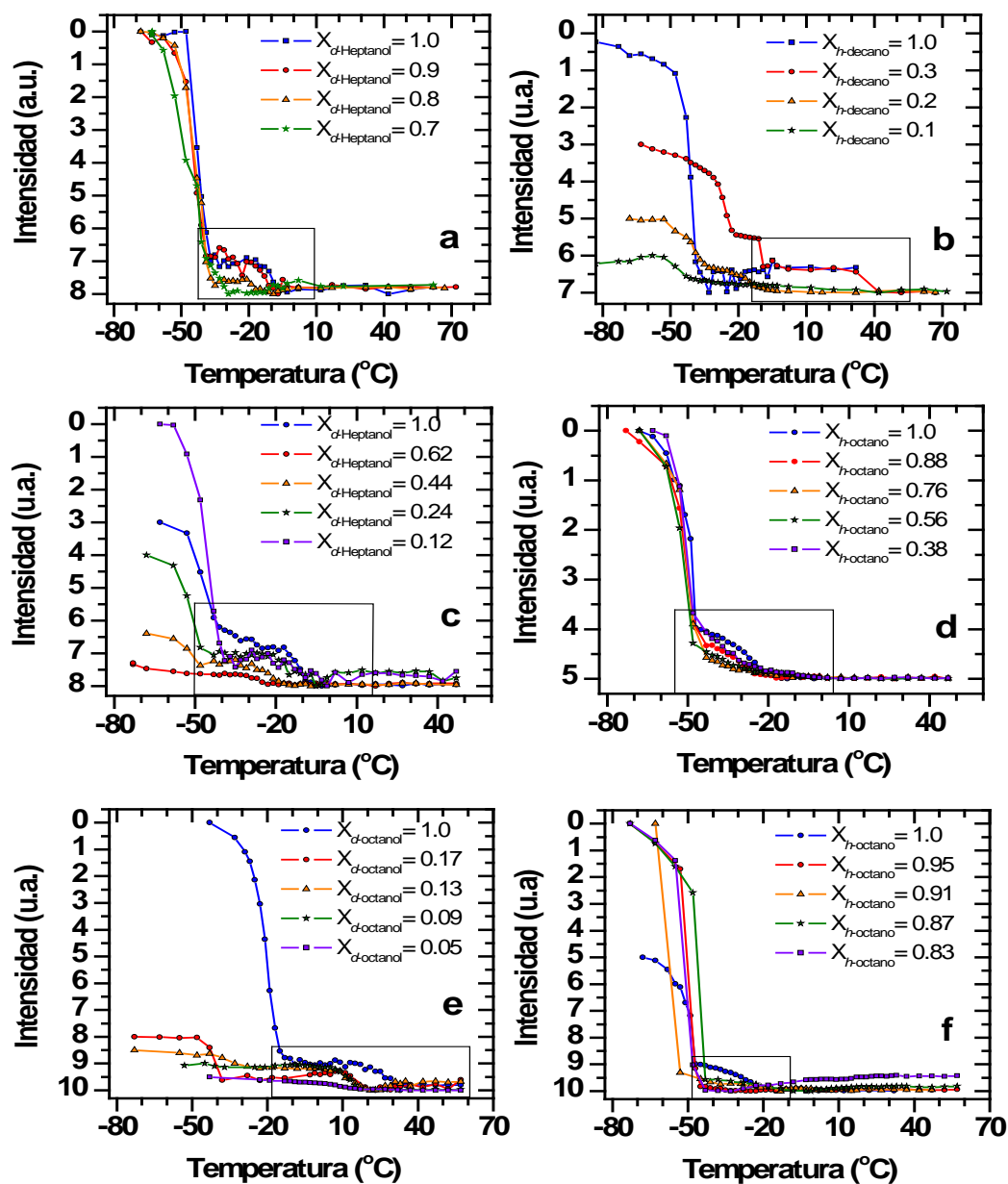


Fig. 5III.2. Datos de NMR de  $^2\text{H}$  estático (izquierda) y NMR de  $^1\text{H}$  (derecha) de (a,b) mezclas de d-heptanol/h-decano, (c,d) mezclas de d-heptanol/h-octano y (e,f) mezclas de d-octanol/h-octano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución.

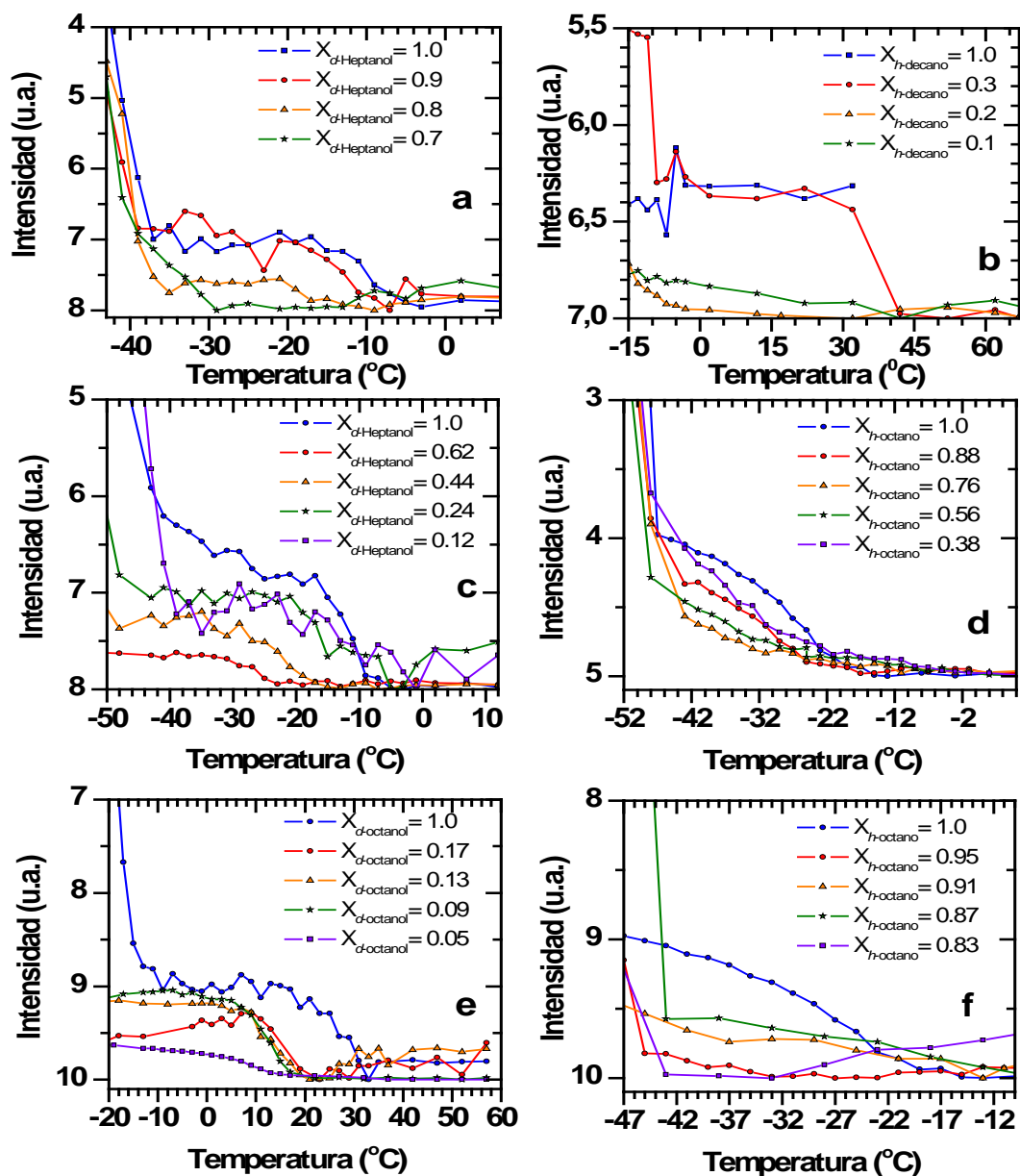


Fig. 5III.3. Datos de NMR de  $^2\text{H}$  estático (izquierda) y NMR de  $^1\text{H}$  (derecha) de (a,b) mezclas de d-heptanol/h-decano, (c,d) mezclas de d-heptanol/h-octano y (e,f) mezclas de d-octanol/h-octano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución.

Las gráficas correspondientes a la Fig. 5III.2 muestran, para las señales de  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$ , la existencia de un proceso en dos pasos. En la primera parte se observa un incremento en la intensidad y una reducción drástica de la anchura de línea de la señal, a un rango de temperaturas desde -55 a -33 °C y desde -33 a -13 °C, para d-heptanol y d-octanol (Fig. 5III.2(a), 5III.2(c) y 5III.2(e)), y un rango de temperatura desde -53 a -31 °C y desde -63 a -47 °C, para h-decano y h-octano

(Figs. 5III.2(b), 5III.2(d) y 5III.2(f). Estos resultados indican una movilidad significativa de las fases de alcohol y alcano. El primer paso se asocia con la fusión másica de ambos componentes de la mezcla binaria. Sobre esas temperaturas se observa una intensidad casi constante en ambas gráficas atribuida a la existencia de una fase sólida 2D remanente. Finalmente, a temperaturas por encima de  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $11\text{ }^{\circ}\text{C}$  para d-heptanol y d-octanol (Figs. 5III.3(a), 5III.3(c) y 5III.3(e)) y por encima de  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  para h-decano y h-octano (Figs. 5III.3(b), 5III.3(d) y 5III.3(f)) se observa un mayor incremento de los valores de intensidad causados por la fusión de la capa sólida 2D.

Tal como se explicó en el apartado II de resultados, se puede realizar una estimación de la cantidad de sólido que se mantiene justo por encima de la temperatura de fusión de la mayor parte de material. En la Fig. 5III.3, se muestran las expansiones de la segunda región de transición y los resultados indican que solamente una monocapa sólida sobrevive en la superficie del grafito, como se puede extraer de las intensidades relativas. En esta región, la intensidad de las señales  $^2\text{H}$  y  $^1\text{H}$  disminuye con el aumento de h-alcano o la disminución de d-alcohol en la mezcla. En el sistema d-heptanol/h-decano, la disminución es más evidente en la señal  $^2\text{H}$  lo cual indica que hay una adsorción preferente de decano. En los sistemas d-heptanol/h-octano y d-octanol/h-octano, la disminución es más evidente en la señal  $^1\text{H}$  lo cual indica que la cantidad de alcohol en la monocapa es mayor que la cantidad de alcano.

En la Fig. 5III.4 se representa la fracción de alcohol sólido en la monocapa en función de la composición inicial de la mezcla.

- En el sistema d-heptanol/h-decano, se observa una adsorción similar entre el alcohol y el alcano a una concentración  $X_{\text{decano}} = 0,20$  y el h-heptanol se desplaza prácticamente por decano sobre la superficie del grafito para una concentración  $X_{\text{decane}} = 0,30$ .
- En el sistema d-heptanol/h-octano, se observa una adsorción similar entre el alcohol y el alcano a una concentración  $X_{\text{heptanol}} = 0,10$  y el octano se desplaza prácticamente por n-heptanol sobre la superficie del grafito para una concentración  $X_{\text{heptanol}} = 0,40$ .



- En el sistema d-octanol/h-octano, se observa una adsorción similar entre el alcohol y el alcano a una concentración  $X_{\text{octanol}} = 0,05$  y el octano se desplaza prácticamente por n-octanol sobre la superficie del grafito para una concentración  $X_{\text{octanol}} = 0,10$ .

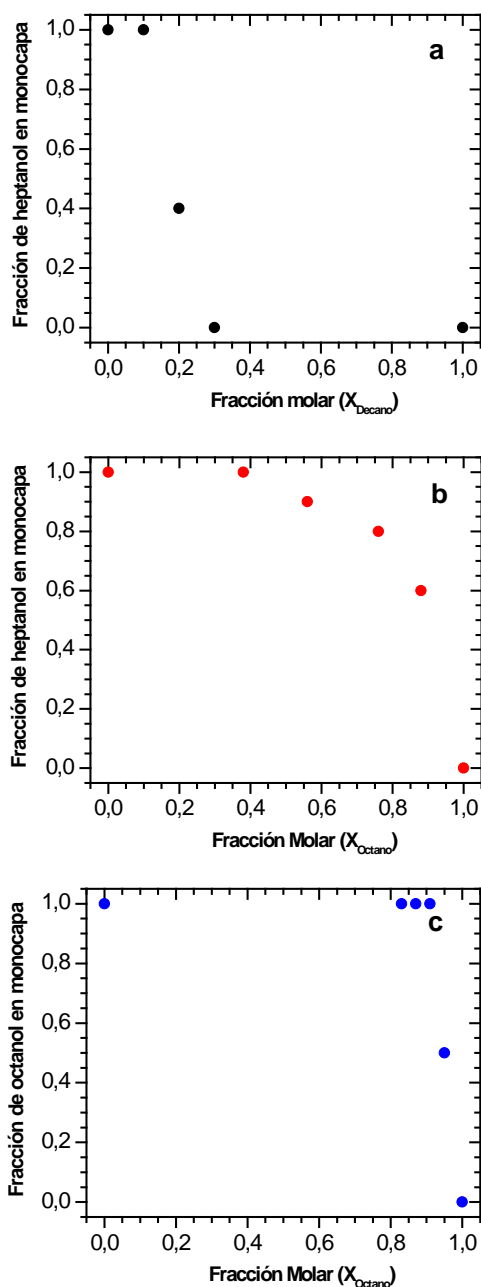


Fig. 5III.4. Composición superficial de: (a) mezclas d-heptanol/h-decano, (b) mezclas d-heptanol/h-octano y (c) mezclas d-octanol/h-octano adsorbidos sobre grafito como función de la composición de la mayor parte de material.

La Fig. 5III.5 muestra la variación del cubrimiento de la monocapa por el alcohol en función de la composición inicial de la mezcla. Para cada combinación de alcano y alcohol se observa un comportamiento diferente. En su modelo general de isothermas de adsorción, Giles y col. [5] proponen que hay 4 formas posibles de las isothermas comúnmente observadas para la adsorción de líquidos sobre la superficie de sólidos. La clasificación de las isothermas de adsorción se basó en sus pendientes iniciales y curvaturas [6]. Ellos distinguieron entre alta afinidad, Langmuir, partición constante, y forma sigmoideal. En este trabajo, se usa esta clasificación para describir los datos usando un criterio cualitativo y sin formalismo matemático.

- La curva del sistema d-heptanol/h-decano muestra una forma sigmoideal y se puede explicar por la competencia en la adsorción por la superficie entre decano y heptanol y solamente a alta concentración de heptanol se favorece la adsorción del alcohol. Es posible que las fuerzas atractivas soluto-soluto en la superficie puedan causar adsorción cooperativa.
- La curva del sistema d-heptanol/h-octano muestra una adsorción tipo Langmuir en la cual la relación entre la concentración del compuesto remanente en la mayor parte del material y el adsorbido en el sólido decrece cuando la concentración de soluto aumenta, proporcionando una curva cóncava. Esto sugiere una saturación progresiva de la superficie.
- La curva del sistema d-octanol/h-octano muestra una pendiente muy alta inicialmente. Este caso se distingue de los otros porque el compuesto exhibe una gran afinidad por la superficie.

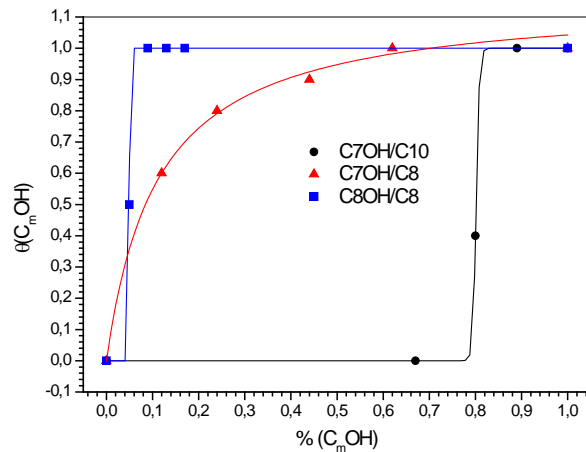
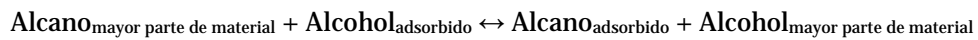


Fig. 5III.5. Determinación experimental de la composición de alcohol de la monocapa en función de la composición de la mayor parte del material.

La adsorción preferente de un componente sobre el otro se ha analizado también a través del uso de la constante de equilibrio,  $K$ , basado en el equilibrio expuesto por Everett [7]:



donde,

$$K = X_{\text{alcano}}(\text{ads.}) \cdot X_{\text{alcohol}}(\text{m. parte de mat.}) / X_{\text{alcano}}(\text{m. parte de mat.}) \cdot X_{\text{alcohol}}(\text{ads.})$$

Cuando ambas especies se adsorben igual,  $K$  tiene valor unitario y una adsorción preferente del alcano se reflejará por un valor de  $K$  mayor que la unidad. La Fig. 5III.6 muestra las mejores funciones de ajuste para los tres sistemas de interés y, sólo, en el caso del sistema d-heptanol/h-octano se observa un comportamiento de adsorción tipo Langmuir. Se encontró un buen ajuste ( $R^2=0,9993$ ) con  $K_{C8}=0,076$ , lo cual sugiere una adsorción preferente de heptanol sobre octano.

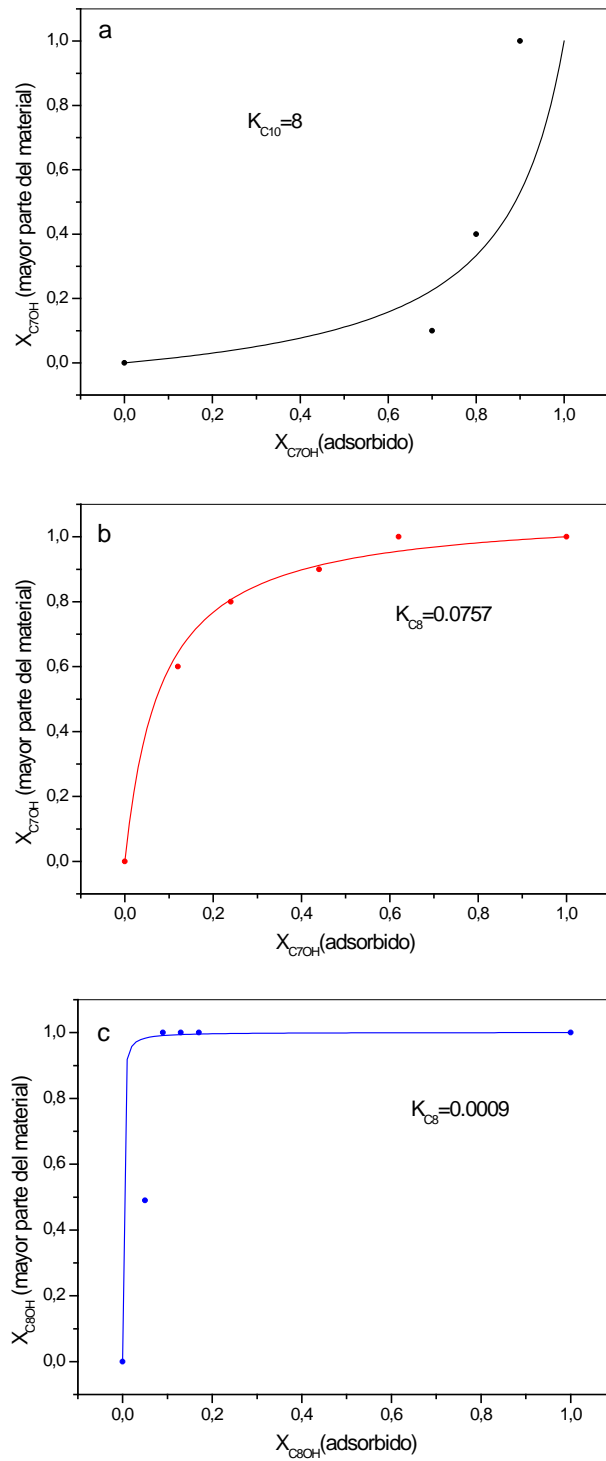


Fig. 5III.6. Composición superficial de alcohol en función de la composición de la mayor parte de material: (a) mezclas d-heptanol/h-decano, (b) mezclas d-heptanol/h-decano y (c) mezclas d-octanol/h-octano. Los datos experimentales se representan como puntos y las funciones de ajuste como líneas.

La Fig. 5III.7 muestra la fracción molar de alcohol para un 95% de cubrimiento de la monocapa como función de la relación de tamaño relativo. La relación de tamaño relativo es una medida de la desigualdad en tamaño de la molécula en comparación con el tamaño general de las moléculas calculada como la diferencia de longitudes de cadena alquílica de los dos componentes dividida por la longitud media de cadena, de la siguiente manera [8]:

$$RS = 2 \frac{|m - n|}{m + n}$$

Queda claro de esa figura que para una relación relativa de tamaños de 0,133 el alcohol y el alcano muestran una preferencia de adsorción similar en la monocapa. El grupo OH de los alcoholes les permite formar enlaces fuertes de hidrógeno los cuales incrementan la longitud de las moléculas de alcohol y permite una adsorción más fuerte. Además, los datos presentados previamente indican que la longitud de la molécula no es el único factor a tener en cuenta, ya que la equivalencia en adsorción no es entre un alcohol de longitud  $m$  y un alcano de longitud  $n=2m$  sino con un alcano aproximadamente un 15% más largo.

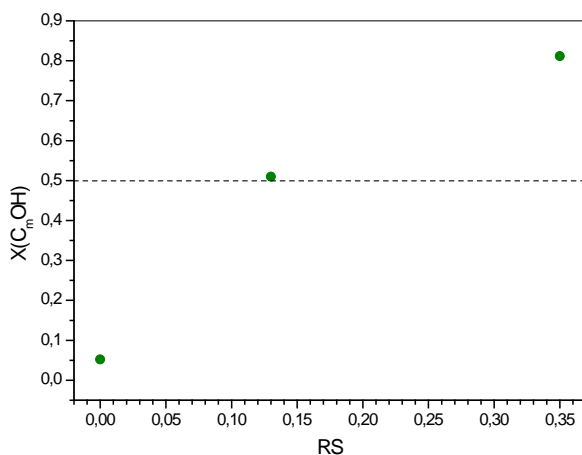


Fig. 5III.7. Fracción molar de alcohol para un cubrimiento de monocapa del 95% como función de la relación relativa de tamaño.

Por lo tanto, podemos concluir que existe una adsorción preferente de los componentes: es evidente que, en general, la molécula con la cadena alquílica más larga se adsorbe preferentemente, como se observa en las mezclas binarias de alcano/alcano y alcohol/alcohol (caso decano frente a heptanol). Si ambos componentes son de longitud similar, el alcohol se adsorbe preferentemente (heptanol frente a octano y octanol frente a octano).

Finalmente, se observa una variación lineal entre la relación de tamaño relativo y la presencia de alcohol para el cubrimiento de la monocapa estando el límite en una longitud aproximadamente un 15 % mayor para el caso del alcano en la adsorción preferente sobre la superficie.

Por tanto, los resultados descritos logran cumplimentar el sexto objetivo, en cuanto al estudio mediante NMR de Sólidos de los grupos hidroxilos como grupo funcional primario en la adsorción preferente sobre grafito en mezclas binarias de compuestos con y sin grupo funcional, buscando también el límite de relación de tamaños de la cadena alifática en la adsorción preferente de los alcoholes frente a los alcanos. Además corrobora el cumplimiento de la cuarta hipótesis, ya que se demuestra que cuando hay sistemas binarios que combinan moléculas orgánicas de cadena alquílica sin grupo funcional y otras con grupo funcional que puede formar puentes de hidrógeno, hay una competencia entre la formación de puentes de hidrógeno y la longitud de la cadena y que, por tanto, hay un límite marcado por la diferencia de longitud de la cadena alquílica entre ambas, en la fase adsorbida.

## **CONCLUSIONES PARCIALES**

1. Hay una adsorción preferente de los componentes: la molécula más larga es preferentemente adsorbida, como se observa en las mezclas binarias de alcano/alcano y alcohol/alcohol (caso decano frente a heptanol). Si ambos componentes son de longitud similar, el alcohol se adsorbe preferentemente (heptanol frente a octano y octanol frente a octano).
2. Se observa una variación lineal entre la relación de tamaño relativo y el aumento de alcohol para el cubrimiento de la monocapa.

## Referencias

---

- [1] W.G. Clark. Pulsed Nuclear Resonance Apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 35 (1964) 316.
- [2] C. Gerardin, M. Haouas, C. Lorentz y F. Taulelle. NMR quantification in hydrothermal in situ synthesis. *Mag. Reson. Chem.* 38 (2000) 429-435.
- [3] R.K Harris. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, Scientific & Technical, New York (1986).
- [4] V. Grundke y B. Boddenberg. One and 2-component adsorption layers of n-hexane and benzene on graphite studied by H-2 NMR-spectroscopy. *Mol. Phys.* 79 (1993) 1215-1226.
- [5] C.H. Giles, D. Smith y A. Huston. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical, J. Collis. *Interface Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [6] C. Hinz. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99 (2001) 225-243.
- [7] D.H. Everett, In *Adsorption from Solution*; R.H. Ottewill, C. H. Rochester, A.L. Smith, Eds.; Academic Press: London, 1982.
- [8] T. Arnold, Ph.D. Thesis, Oxford, 2001.





## IV. Influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico.

Estudios previos han indicado que los ácidos carboxílicos forman monocapas cristalinas conmensuradas de empaquetamiento compacto sobre grafito incluso a temperaturas por encima del punto de fusión de la masa de líquido y en el caso de los ácidos carboxílicos de longitud de cadena desde 14 a 20 (C14-C20) se ha observado que dichas monocapas conmensuradas poseen una estructura en forma de dímeros unidos por puentes de hidrógeno [1, 2, 3].

La mayoría de los ácidos estudiados tienen un número par de átomos de carbono y forman celdas unidad ligeramente oblicuas con grupo planar  $p2$  que exhibe una correlación posicional con el grafito sobre el que descansan. Es decir, forman estructuras conmensuradas [1, 2, 3]. La cadena alquílica se interdigitiza, y hay una superestructura en la dirección perpendicular a la cadena con una distancia repetitiva de cuatro o cinco moléculas. Los miembros impares que se han estudiado, los ácidos heptadecanoico (C17) [1] y nonadecanoico (C19), exhiben una simetría  $pgg$  y una celda unidad rectangular. Rabe y Buchholz [4], que estudiaron los ácidos esteárico (C18), araquídico (C20) y tetracosanoico (C24), concluyeron que hay una falta de correspondencia de aproximadamente un 10% entre la separación lateral de las cadenas alquílicas adsorbidas y los parámetros de red del grafito.

Este capítulo presenta un estudio combinado por calorimetría (DSC), difracción de rayos X (XRD) y microscopía de efecto túnel (STM) de monocapas de ácidos esteárico e hidroxiesteáricos adsorbidas sobre grafito, además de un estudio previo de las estructuras iniciales de cada compuesto puro por XRD y un ajuste de las estructuras mediante el método de Le Bail [5] con el software TOPAS 4.2 de Bruker [6]. Con este estudio se analiza el efecto en la formación de monocapa y estructura de la misma del ácido esteárico por efecto de la presencia de uno o

más grupos hidroxilos como grupos funcionales secundarios, eligiéndose para ello el ácido esteárico, el ácido 12-hidroxiesteárico y el ácido 9,10-dihidroxiesteárico, todos ellos adsorbidos sobre grafito. Aquí, se estudia la adsorción de los materiales puros a partir de sus líquidos. Los datos de difracción se usan para confirmar la formación de monocapas sólidas con las distintas temperaturas y mediante deducciones a partir de los datos bibliográficos, proporcionar un análisis estructural detallado de estas monocapas formadas por todos los miembros. STM es la principal técnica para caracterizar las estructuras superficiales de las monocapas auto-ensambladas formadas y proporciona información detallada de la estructura y dinámica de esas monocapas [7]. La visualización de las estructuras moleculares en el espacio real a escala atómica mediante STM es una herramienta muy útil para comprender los procesos de auto-ensamblado siendo la interfase sólido-líquido un escenario ideal para explotar estas posibilidades [8].

## **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO Y ESTRUCTURAS DE LOS MATERIALES PUROS.**

En esta sección se analiza el comportamiento de los compuestos puros de los ácidos: esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico tras los diferentes métodos de preparación empleados para las técnicas que se usarán en el siguiente apartado para la caracterización de los mismos adsorbidos sobre grafito. Este estudio previo nos permitirá conocer las estructuras estables en las condiciones de adsorción de los ácidos sobre grafito.

Los ácidos carboxílicos saturados con fórmula general  $C_nH_{2n-1}O_2H$ , exhiben un complejo y rico comportamiento polimórfico. El polimorfismo de los ácidos depende de la longitud de la cadena, de si el número de átomos de carbono es par o impar, y de la temperatura. La apariencia de una forma polimórfica depende de la temperatura y el grado de cristalización, la naturaleza del disolvente, la propia pureza del ácido y el número de átomos de carbonos en la cadena. Moreno y col. [9] estudiaron el polimorfismo en los ácidos carboxílicos con cadenas con número par de átomos de carbono. Los ácidos pueden formar, en general, los polimorfos A, B, C y E, que se caracterizan porque las moléculas

están unidas por puentes de hidrógeno formando dímeros. En los polimorfos B, C y E los grupos carboxilo y metilo terminales están en diferentes planos mientras que coexisten en un mismo plano en el polimorfo A. Los polimorfos E y C presentan una conformación alternada o todo-trans, con el plano de los COOH siempre paralelo a la cadena alquílica. El polimorfo B presenta una conformación Gauche, donde el COOH rota en el eje C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y se mantiene prácticamente perpendicular a la cadena alquílica. En la Fig. 5IV.1 se muestran los diferentes polimorfos posibles así como los politipos para los casos B y E.

En la bibliografía, para el ácido esteárico, se han descrito hasta cinco polimorfos, mostrados en la Tabla 5IV.1 [9].

Tabla. 5IV.1. Polimorfos y politipos formados por el ácido esteárico obtenidas de ref. [9].

Fase	Grupo Espacial	Z	Referencia
B <sub>m</sub>	Monoclínico <i>P21/a</i>	4	[10]
B <sub>o</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	8	[11]
E <sub>m</sub>	Monoclínico <i>P21/a</i>	4	[12]
E <sub>o</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	8	[13]
C	Monoclínico <i>P21/a</i>	4	[14]

Para el ácido 12-hidroxiesteárico, existe en la bibliografía, un estudio de su estructura realizado por Kamijo y col. [15], donde se muestra que este ácido forma dímeros con una estructura triclinica, con grupo espacial *P1* y Z=4, que encaja con un polimorfo A.

No se ha descrito en la bibliografía, la estructura del ácido 9,10-dihidroxiestárico, aunque Broterthon y col. [16], estudiaron la estructura del ácido 9,10-metilenesteárico, obteniendo una estructura monoclinica de dímeros con forma trans y grupo espacial *P21/a* y Z=4, que coincide con un polimorfo C.

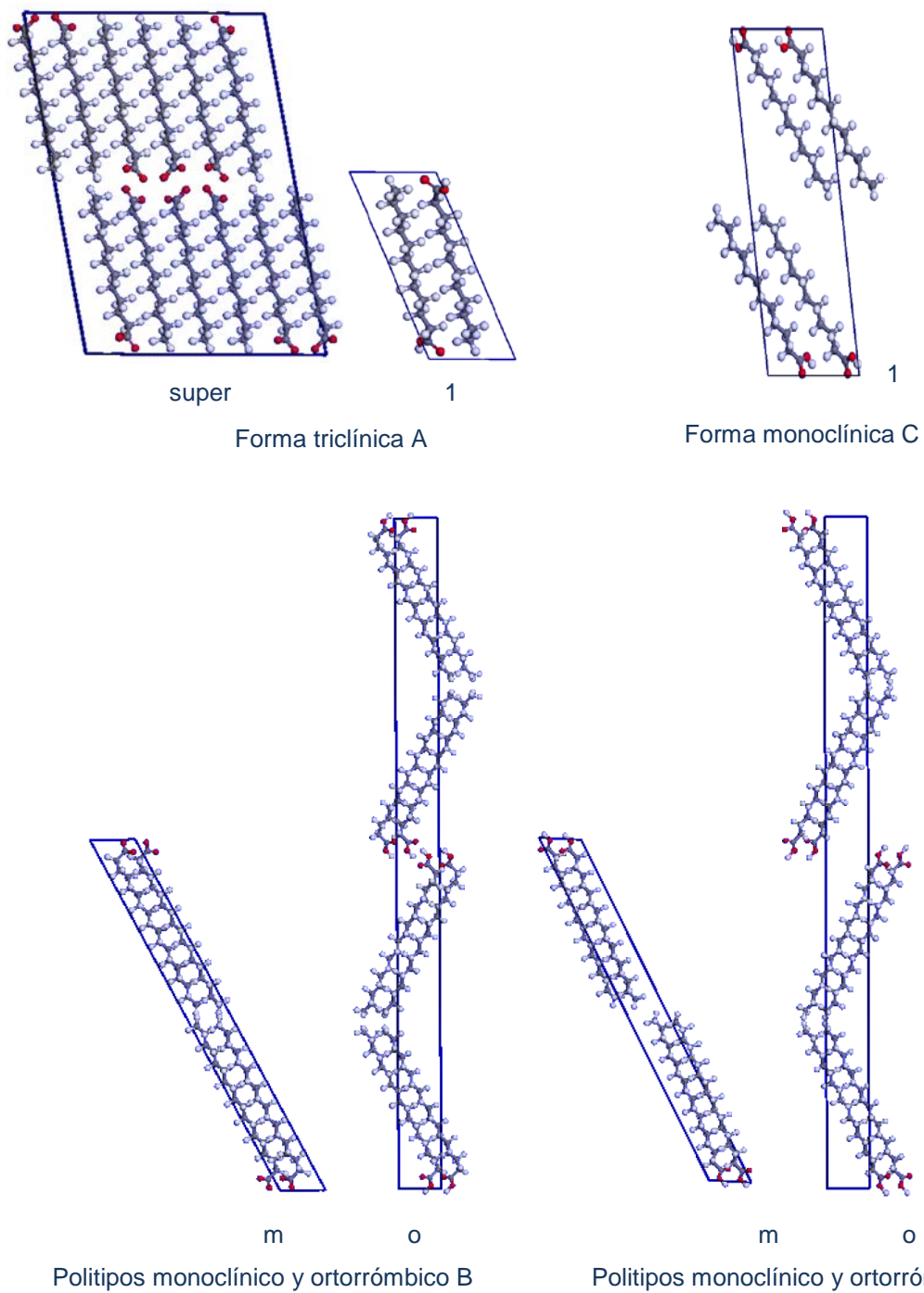


Fig. 5IV.1. Distintos polimorfos para los ácidos carboxílicos. En el caso B y E se muestran además los dos polítipos que cada uno puede formar. Los polimorfos A y C se representan para el ácido láurico y los polimorfos B y E para el ácido esteárico.

En la Fig. 5IV.2, se representan los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos puros de los ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico. Se puede observar, que se corresponden con estructuras diferentes para cada polimorfo.

En la Fig. 5IV.3 se representan los diagramas de difracción de rayos X del ácido esteárico. En la Tabla 2 se presentan los datos del ajuste (tipo de polimorfo, grupo espacial, parámetros reticulares y volumen de la celda unidad) por el método de Le Bail de los diagramas obtenidos para el ácido esteárico y los distintos tratamientos empleados en la preparación de las muestras, que se representan en la Fig. 5IV.3 para: caso puro, calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente a temperatura ambiente, material puro disuelto en feniloctano en una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado y material calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente disuelto en feniloctano en una disolución de concentración 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado durante tres meses. Los datos completos de los ajustes se pueden consultar en el Anexo I. Analizando los resultados obtenidos, cabe destacar que cuando la muestra se somete a disolución el volumen de la celda unidad es mayor. Por otro lado, en el caso de la muestra calentada y posteriormente disuelta y secada, se observa un pico ancho proveniente del material amorfo, que se debe a la coexistencia del disolvente, ya que es necesario un tiempo muy largo para que la muestra se seque completamente. Por otro lado, cabe destacar que en ese caso la muestra revierte en parte a la estructura inicial con polimorfo B<sub>0</sub> desde la estructura de partida para el caso calentado con un polimorfo C, obteniéndose una mezcla de ambas fases. Con el paso del tiempo, a medida que se va secando la muestra, disminuye la parte amorfa y aumenta la cantidad de polimorfo C con respecto a B<sub>0</sub> (ver Fig. 5IV.4). Esto está de acuerdo con la descripción hecha por Moreno y col. [9] que observaron que todos los polimorfos de los ácidos de número de átomos de carbono par se transforman irreversiblemente a polimorfo C antes de fundir mediante una transformación sólido-sólido de primer orden. Sin embargo, para el ácido esteárico la cristalización del polimorfo C es lenta, de ahí, que el polimorfo B<sub>0</sub> persista [9].

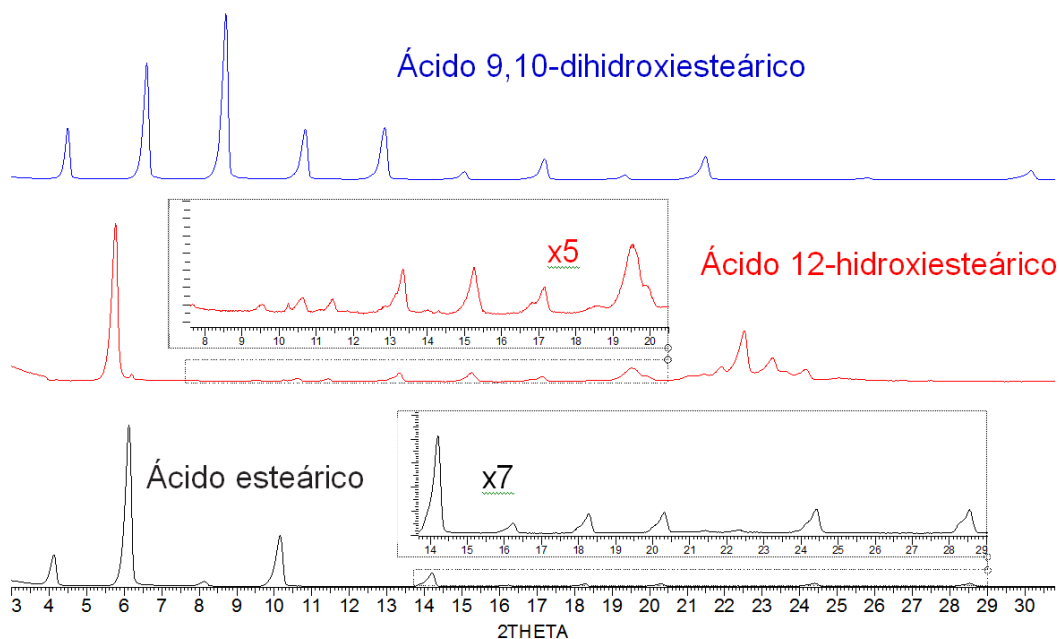


Fig. 5IV.2. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para los ácidos: esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos para mostrar los picos de menor intensidad.

### Ácido esteárico

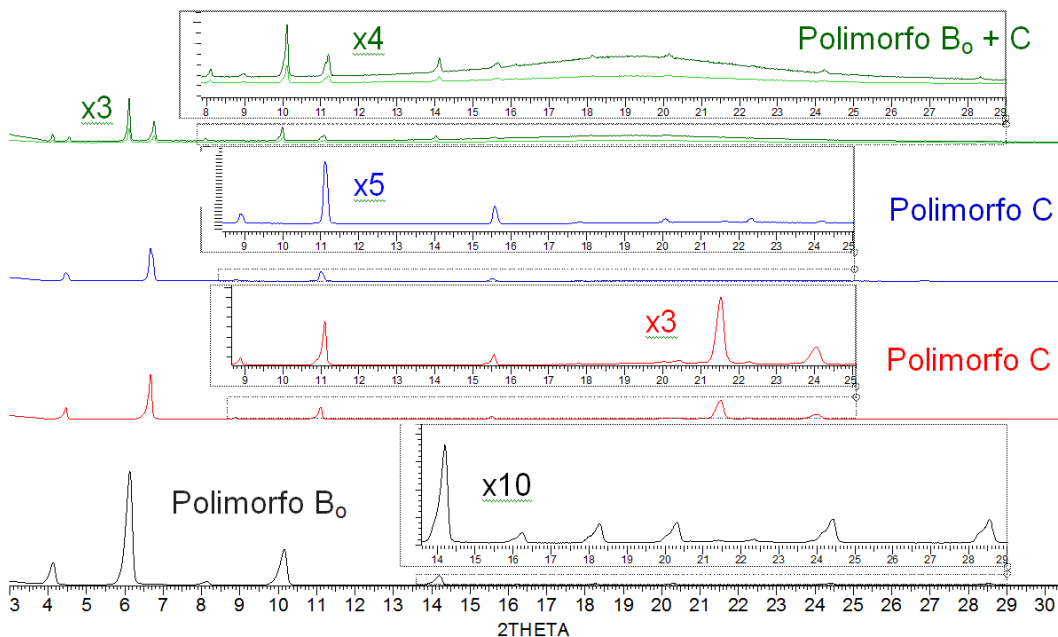


Fig. 5IV.3. Diagramas de difracción de rayos X del compuesto puro para el ácido esteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a 150 °C y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo), disuelto en feniloctano en una disolución 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado (azul), y calentado a 150 °C y enfriado lentamente a temperatura ambiente y posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado (verde claro y verde oscuro, este último es el anterior multiplicado por 3), en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos.

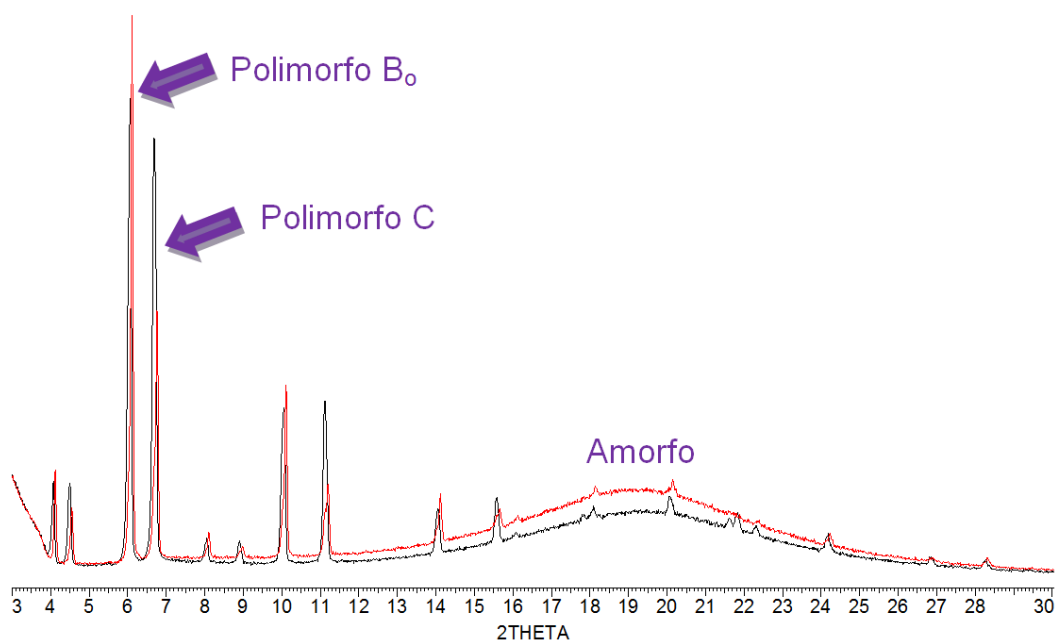


Fig. 5IV.4. Diagramas de difracción de rayos X del ácido esteárico calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado, en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. En rojo el diagrama obtenido tras una medida inicial y en negro tras pasar un mes. Se observa como la parte amorfa disminuye y aumenta la proporción del polimorfo C con respecto al B<sub>0</sub>.

Tabla. 5IV.2. Polimorfos formados por el ácido esteárico, grupo espacial, y parámetros reticulares correspondientes.

Muestra	Polimorfo	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β grados	Volumen Celda (Å <sup>3</sup> )
Pura	B <sub>0</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	7,36339(60)	5,52351(56)	87,7820(39)	--	3570.25(49)
Calentada	C	Monoclínico <i>P21/a</i>	9,32000(73)	4,97311(24)	50,3169(42)	127.5713(52)	1848.46(26)
Disuelta	C	Monoclínico <i>P21/a</i>	9,3805(22)	4,9873(10)	50,858(12)	128,1989(56)	1869.80(73)
Calentada y disuelta	B <sub>0</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	7,43609(23)	5,58196(19)	88,6659(29)	--	3680.34(21)
	C	Monoclínico <i>P21/a</i>	9.37962(90)	4,97941(52)	50,9474(48)	128,2427(65)	1868.85(36)

Para evaluar la calidad del ajuste de las estructuras mediante el método de Le Bail, se han usado distintos parámetros (Rwp, GOF y R-Bragg) [6, 17] que se representan en la Tabla 5IV.3 junto con otros parámetros de importancia. Entre los valores obtenidos debe destacarse que para que el ajuste sea lo más correcto posible el GOF (“Goodness of fit” o bondad del ajuste) debe ser mayor que 1, y lo más cercano posible a éste. Otro parámetro a destacar es el residuo experimental (Rwp), que debe tener un valor lo más pequeño posible para la



configuración usada en el equipo de medida, en este caso con detector lineal. Como parámetro que informa sobre la calidad del ajuste del modelo estructural se usa el valor R-Bragg ó  $R_B$ , mientras más pequeño sea mejor es el modelo usado. En la Tabla 5IV.4, se representan los datos obtenidos de esos valores para el caso del ácido esteárico y sus tratamientos, observándose valores razonables en todos los casos.

En la Fig. 5IV.5 se esquematiza el comportamiento de los polimorfos de las estructuras, transformándose el polimorfo  $B_0$  a C tras disolver en feniloctano en una disolución de 5-10 mg/cm<sup>3</sup>, y también a C tras calentar a 150 °C y posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Tras calentar, enfriar lentamente y posteriormente disolver en las mismas condiciones descritas anteriormente se obtiene una mezcla de los polimorfos  $B_0$  y C.

Tabla. 5IV.3. Parámetros para evaluar la calidad del ajuste. Por Y se representan las intensidades obtenidas en cada paso del barrido a las que se multiplica por un factor de peso  $w$ , mientras por  $I$  las intensidades sin tratamiento. Los subíndices  $o$  indican que es un valor observado y  $c$  que es un valor calculado. La  $m$  para el caso con pesos representa cada valor del sumatorio y la  $k$  es para el caso sin pesos. La  $M$  es el número de datos observados y la  $P$  el número de parámetros refinados. Los valores prima (') presentan restado el fondo ( $Bkg$ ) al término intensidad observada del denominador. Con fondo amarillo se presentan los valores usados en este trabajo.

$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}$	$R_{wp}' = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m (Y_{o,m} - Bkg_m)^2}}$
$R_p = \sqrt{\frac{\sum  Y_{o,m} - Y_{c,m} }{\sum Y_{o,m}}}$	$R_p' = \sqrt{\frac{\sum  Y_{o,m} - Y_{c,m} }{\sum  Y_{o,m} - Bkg_m }}$
$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}$	$R_{exp}' = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m (Y_{o,m} - Bkg_m)^2}}$
$GOF = chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}}$	
$R_B = \frac{\sum  I_{o,k} - I_{c,k} }{\sum I_{o,k}}$	

Tabla. 5IV.4. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido esteárico.

Muestra	Rwp	GOF	R-Bragg
Pura	12,33	4,30	0,640
Calentada	11,44	3,31	0,790
Disuelta	15,56	3,40	1,355
Calentada y disuelta	6,67	1,88	1,317 ( $B_0$ <i>Pbca</i> )
			0,434 ( <i>C</i> <i>P21/a</i> )

### Ácido Esteárico

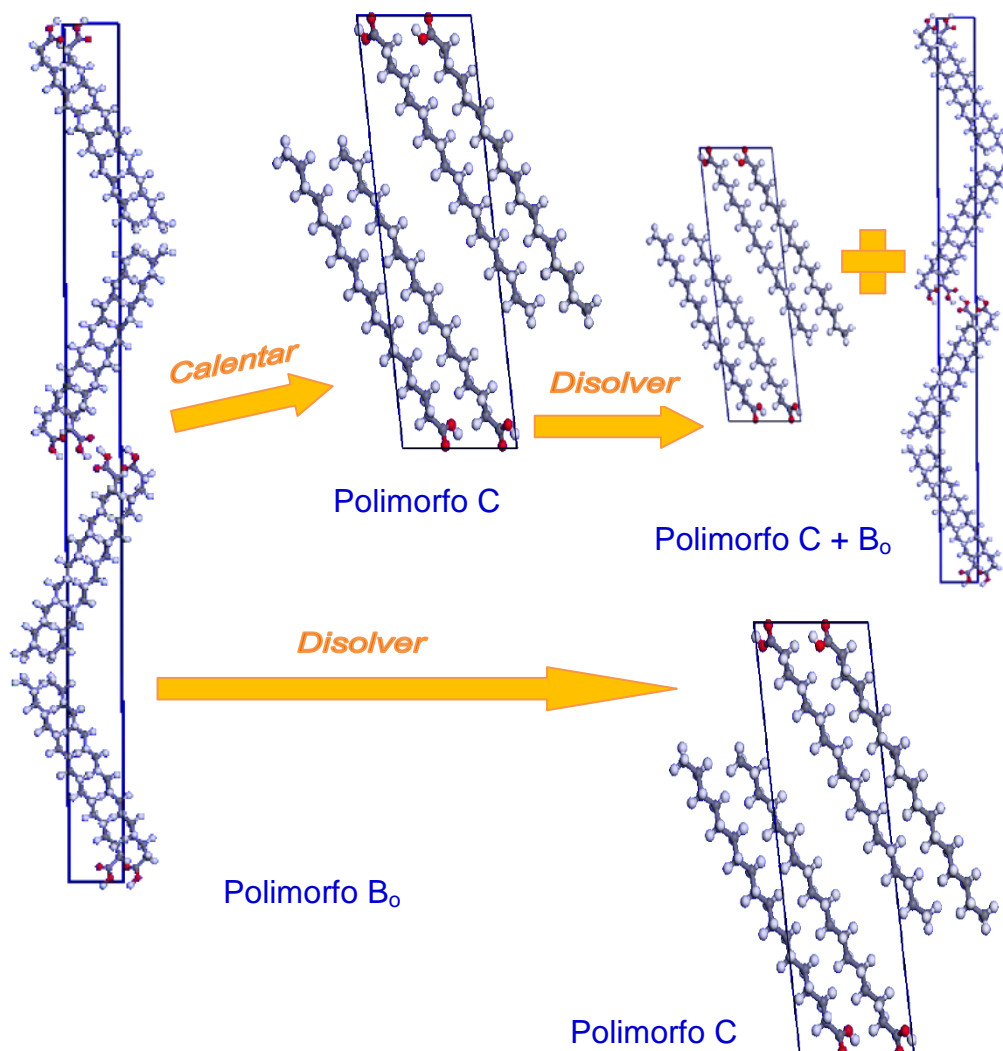


Fig. 5IV.5. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido esteárico con los tratamientos realizados.

En la Fig. 5IV.6 se representan los diagramas de difracción de rayos X del ácido 12-hidroxiesteárico. En las Tabla 5IV.5 y 5IV.6 se presentan los datos del ajuste por el método de Le Bail de los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para el ácido 12-hidroxiesteárico y los distintos tratamientos empleados en la preparación de las muestras, que se representan en la Fig. 5IV.6 para: caso puro, calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente a temperatura ambiente, material puro disuelto en feniloctano en una disolución de una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado y material calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente disuelto en feniloctano en una disolución de una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado. Los datos completos de los ajustes se pueden consultar en el Anexo I.

Analizando los resultados obtenidos, cabe destacar que cuando la muestra se somete a disolución el volumen de la celda unidad no es mayor siempre como en el caso del esteárico, sino que aumenta para la disolución del material puro y disminuye para la disolución del material calentado previamente. Por otro lado, en el caso de la muestra calentada y posteriormente disuelta y secada, se observa un pico ancho proveniente de material amorfo, que es debida a la coexistencia de disolvente, ya que es necesario un tiempo muy largo para que la muestra se seque completamente.

Para evaluar la calidad del ajuste de las estructuras mediante el método de Le Bail, se han usado los parámetros que informan sobre la calidad del ajuste ya explicados previamente para el caso del esteárico. En la Tabla 5IV.6, se muestran los datos obtenidos de esos valores para el caso del ácido esteárico y sus tratamientos, obteniéndose valores razonables en todos los casos.

En la Fig. 5IV.7 se esquematiza el comportamiento de los polimorfos de las estructuras, donde para el caso puro, tras calentar a 150 °C y posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, tras disolver en feniloctano en una disolución de una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y tras calentar, enfriar lentamente y posteriormente disolver en las mismas condiciones descritas anteriormente, se obtiene en todos los casos el polimorfo A.

## Ácido 12-hidroxiesteárico

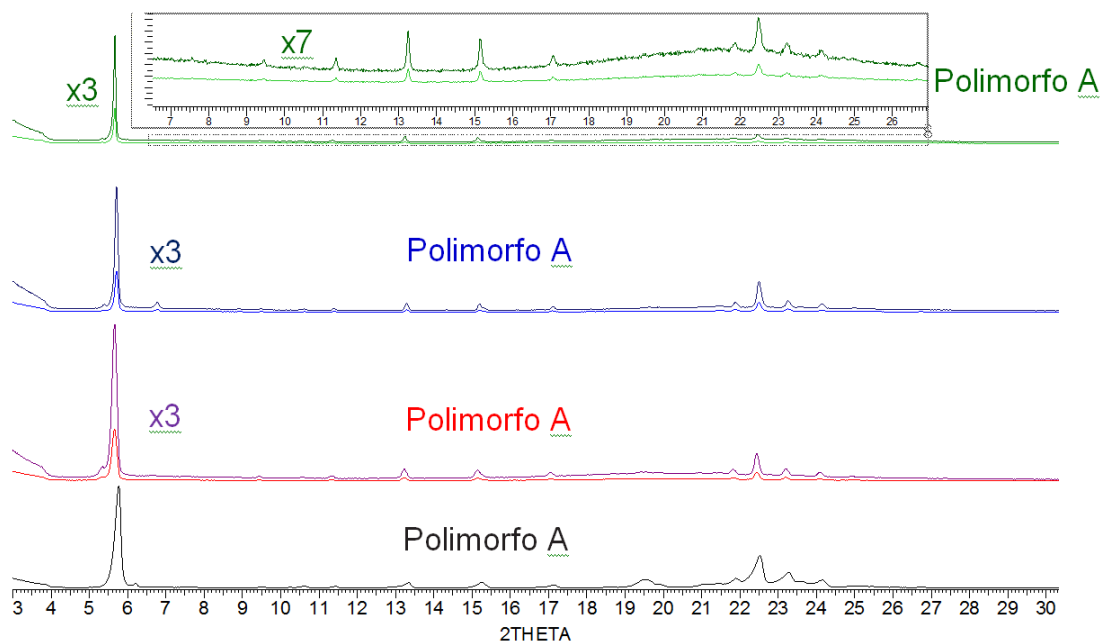


Fig. 5IV.6. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para el ácido 12-hidroxiesteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a 150 °C y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo y violeta, este último el anterior multiplicado por 3), disuelto en feniloctano en una disolución de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado (azul claro y azul oscuro, este último el anterior multiplicado por 3), y calentado a 150 °C y enfriado posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado (verde), en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos.

Tabla. 5IV.5. Polimorfos formados por el ácido 12-hidroxiesteárico.

Muestra	Polimorfo	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Pura	A	Triclínico <i>P1</i>	8,03054(65)	48,3912(44)	4,85065(36)
Calentada	A	Triclínico <i>P1</i>	8,1768(35)	48,784(22)	4,9119(22)
Disuelta	A	Triclínico <i>P1</i>	8,1459(20)	49,540(12)	4,9601(11)
Calentada y disuelta	A	Triclínico <i>P1</i>	8,0657(10)	48,4096(60)	4,89313(62)

Muestra	α grados	β grados	γ grados	Volumen Celda (Å <sup>3</sup> )
Pura	91,0581(70)	90,052(10)	104,9511(73)	1820,84(27)
Calentada	91,229(15)	90,616(24)	105,692(12)	1885,6(14)
Disuelta	90,5349(84)	91,4609(90)	105,1133(89)	1931,50(81)
Calentada y disuelta	90,6138(38)	90,5938(47)	105,1308(41)	1844,04(40)

Tabla. 5IV.6. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido 12-hidroxiesteárico.

Muestra	Rwp	GOF	R-Bragg
Pura	8,99	2,79	1,285
Calentada	11,69	2,70	0,742
Disuelta	13,58	2,72	0,796
Calentada y disuelta	10,20	1,84	1,392

### Ácido 12-hidroxiesteárico

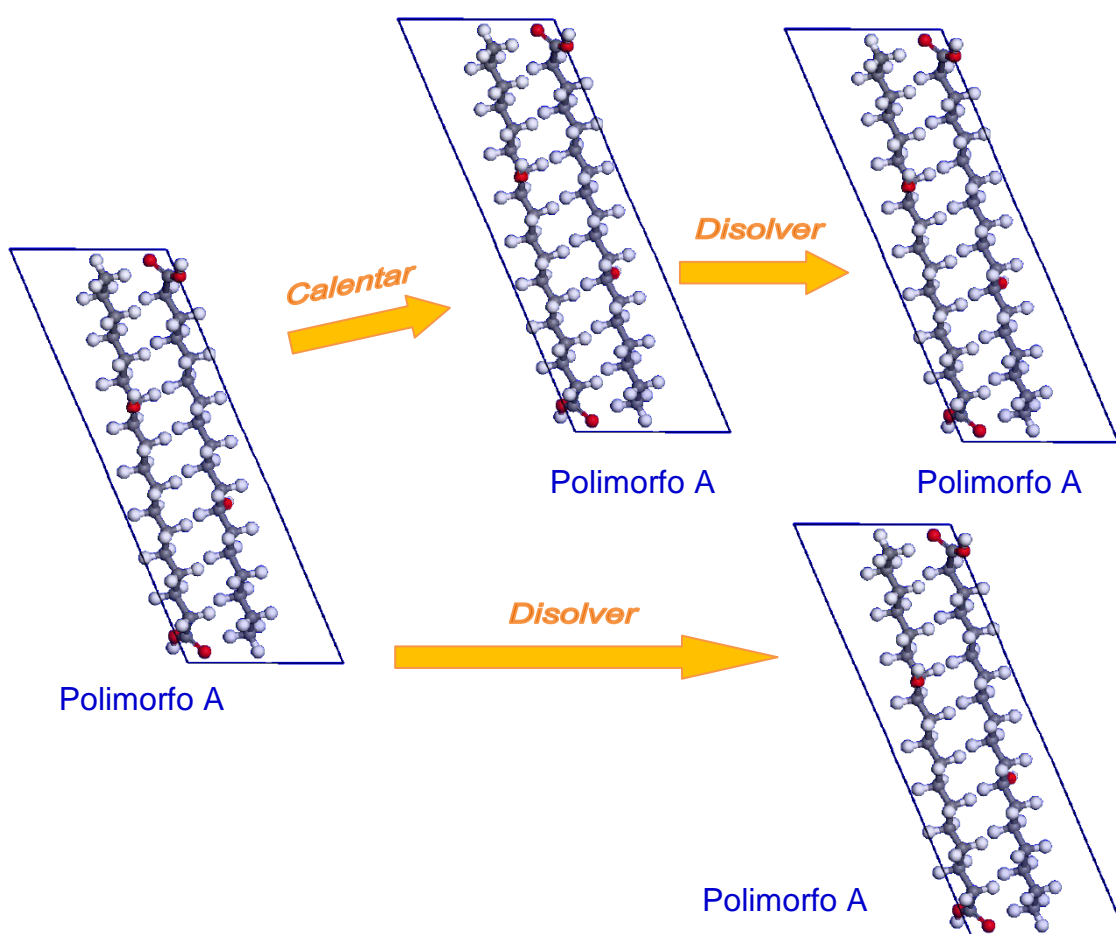


Fig. 5IV.7. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido 12-hidroxiesteárico con los tratamientos realizados.

En la Fig. 5IV.8 se representan los diagramas de difracción de rayos X del ácido 9,10-dihidroxiesteárico. En la Tabla 5IV.7 y 5IV.8 se presentan los datos del ajuste por el método de Le Bail de los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico y los distintos tratamientos

empleados en la preparación de las muestras, que se representan en la Fig. 5IV.8 para: caso puro, calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente a temperatura ambiente, material puro disuelto en octanol en una disolución de concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado y material calentado a 150 °C y enfriado muy lentamente disuelto en octanol en una disolución de una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> tras su secado. Los datos completos de los ajustes se pueden consultar en el Anexo I.

Analizando los resultados obtenidos, cabe destacar que cuando la muestra se somete a disolución el volumen de la celda unidad no aumenta para la disolución del material puro, como en los casos del esteárico y 12-hidroxiesteárico y prácticamente se mantiene para la disolución del material calentado previamente en el caso del polimorfo que se repite (el C). Por otro lado, en el caso de la muestra calentada y posteriormente disuelta y secada, se observa un pico ancho, aunque de muy poca intensidad en comparación a los casos del esteárico y 12-hidroxiesteárico, proveniente de material amorfo, que es debida probablemente a la permanencia de disolvente. En este caso no fue necesario un tiempo tan largo como en los otros dos casos, para que la muestra se secase completamente. La diferencia principal estriba en el disolvente usado, en el caso de las otras dos muestras se usaba feniloctano, que no presenta una presión de vapor tan alta como el octanol, usado para disolver el ácido 9,10-dihidroxiesteárico. Por otro lado, cabe destacar que la muestra evoluciona en parte a una estructura con polimorfo E<sub>m</sub> desde la estructura de partida para el caso calentado con un polimorfo C y sin embargo, tras varias medidas diferenciadas en el tiempo, se observó que la proporción del E<sub>m</sub> con respecto al C tendía a disminuir, con lo cual parece que la fase E<sub>m</sub> de la mezcla es metaestable, con tendencia a transformarse completamente en C con el tiempo (Ver Fig. 5IV.9).

Para evaluar la calidad del ajuste de las estructuras mediante el método de Le Bail, se han usado los parámetros que informan sobre la calidad del ajuste ya explicados previamente para el caso del esteárico. En la Tabla 5IV.8, se muestran los datos obtenidos de esos valores para el caso del ácido esteárico y sus tratamientos, obteniéndose valores adecuados en todos los casos. Cabe

destacar, que para el caso puro, el GOF es elevado en comparación con los demás casos, pero es debido a que la muestra es muy cristalina, con lo cual se obtiene un diagrama de una gran intensidad. Se observa un valor del residuo del ajuste adecuado en comparación al diagrama experimental (Ver Anexo I), por lo que aunque el valor obtenido del GOF es elevado se considera el mejor ajuste posible.

En la Fig. 5IV.10 se esquematiza el comportamiento de los polimorfos de las estructuras. Para el caso puro se obtiene un polimorfo  $E_o$ , tras calentar a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura ambiente se obtiene un polimorfo C, tras disolver en octanol en una disolución de  $5\text{-}10\text{ mg/cm}^3$  se sigue obteniendo el polimorfo  $E_o$  de partida, y tras calentar, enfriar lentamente y posteriormente disolver en las mismas condiciones descritas anteriormente, se obtiene una mezcla de los polimorfos  $E_m$  y C.

#### Ácido 9,10-dihidroxiesteárico

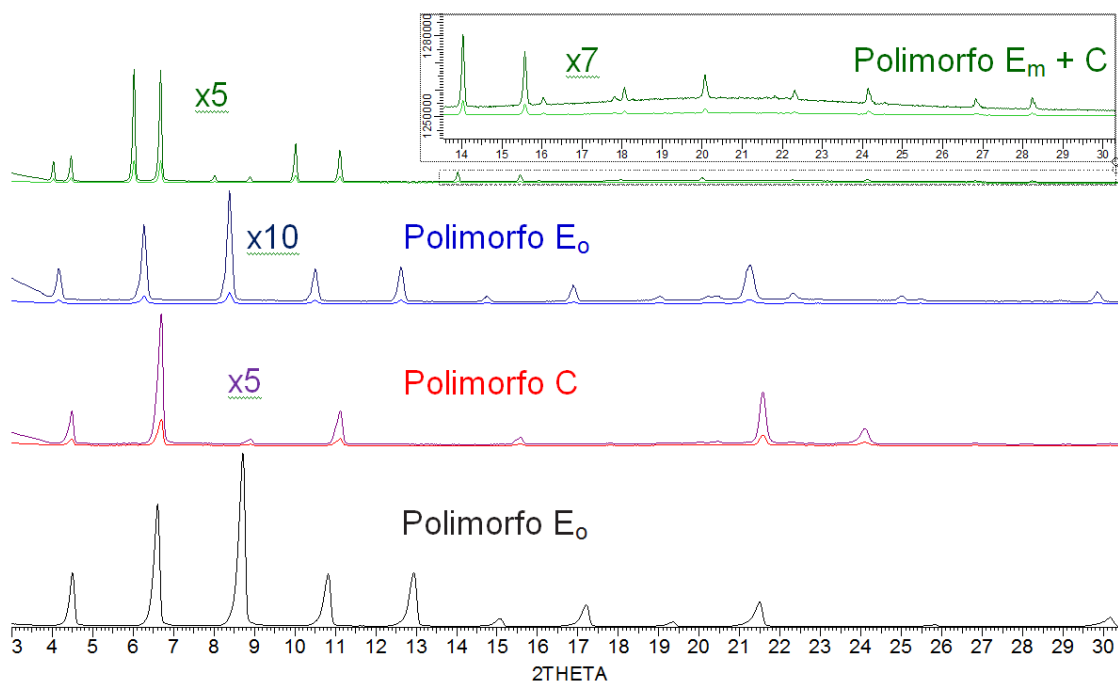


Fig. 5IV.8. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo y violeta, este último el anterior multiplicado por 5), disuelto en octanol en una disolución de  $5\text{-}10\text{ mg/cm}^3$  y secado (azul claro y azul oscuro, este último el anterior multiplicado por 10), calentado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y enfriado y posteriormente disuelto en octanol en una concentración de  $5\text{-}10\text{ mg/cm}^3$  y secado (verde), en un rango de ángulos de  $3$  a  $30^\circ$   $2\theta$ . No se muestra el total de ángulos barridos, hasta  $120^\circ$   $2\theta$  al no presentar picos de intensidad representativa.

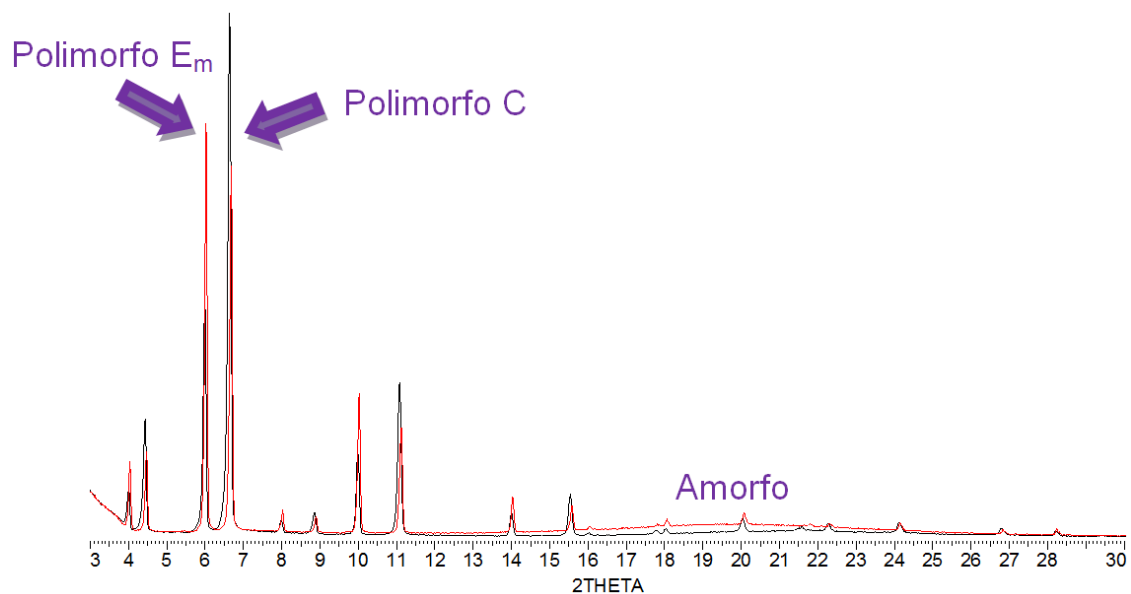


Fig. 5IV.9. Diagramas de difracción de rayos X del ácido 9,10-dihidroxiesteárico calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en octanol en una concentración de 5-10 mg/cm<sup>3</sup> y secado, en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. En rojo el diagrama obtenido tras una medida inicial y en negro tras pasar un mes. Se observa como la parte amorfa disminuye y aumenta la proporción del polimorfo C con respecto al E<sub>m</sub>.

Tabla. 5IV.7. Polimorfos formados por el ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

Muestra	Polimorfo	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β grados	Volumen Celda (Å <sup>3</sup> )
Pura	E <sub>o</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	7,26799(53)	5,64513(38)	83,7057(34)		3434,34(37)
Calentada	C	Monoclínico <i>P21/a</i>	9,36114(65)	4,96706(22)	50,6083(38)	127,8708(50)	1857,57(24)
Disuelta	E <sub>o</sub>	Ortorrómbico <i>Pbca</i>	7,38007(71)	5,73232(56)	83,5647(63)		3535,20(55)
Calentada y disuelta	E <sub>m</sub>	Monoclínico <i>P21/a</i>	5,60451(12)	7,40538(15)	49,8449(10)	117,2708(13)	1843,952(77)
	C	Monoclínico <i>P21/a</i>	9,35621(22)	4,97341(12)	50,8273(12)	128,2263(13)	1857,963(83)



Tabla. 5IV.8. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

Muestra	Rwp	GOF	R-Bragg
Pura	11,93	7,03*	0,290
Calentada	10,23	2,77	0,544
Disuelta	13,21	3,23	1,167
Calentada y disuelta	18,15	4,17	3,311 ( $E_m$ $P21/a$ )
			1,982 (C $P21/a$ )

\* Este dato del GOF es elevado en comparación con los demás casos, pero es debido a que la muestra es muy cristalina, con lo cual se obtiene un diagrama de difracción de rayos X muy intenso. Se observa un valor del residuo del ajuste adecuado en comparación al diagrama experimental (Ver Anexo I), por lo que aunque el valor obtenido del GOF es elevado se considera el mejor ajuste posible.

A partir de los datos extraídos de la referencia [9], se pueden establecer unos criterios de estabilidad para los polimorfos de los ácidos puros. Para una temperatura inferior a 30 °C, en general, el polimorfo estable es el B, y para una temperatura mayor de 30 °C, en general, la estructura estable es el polimorfo C. Después de una fusión y posterior enfriamiento y cristalización se obtendrá un polimorfo C. Esto se verifica perfectamente en la muestra de ácido esteárico. Además, en general, los polimorfos A, son estables a cualquier temperatura, lo cual también se verifica para el ácido 12-hidroxiesteárico.

## Ácido 9,10-dihidroxiesteárico

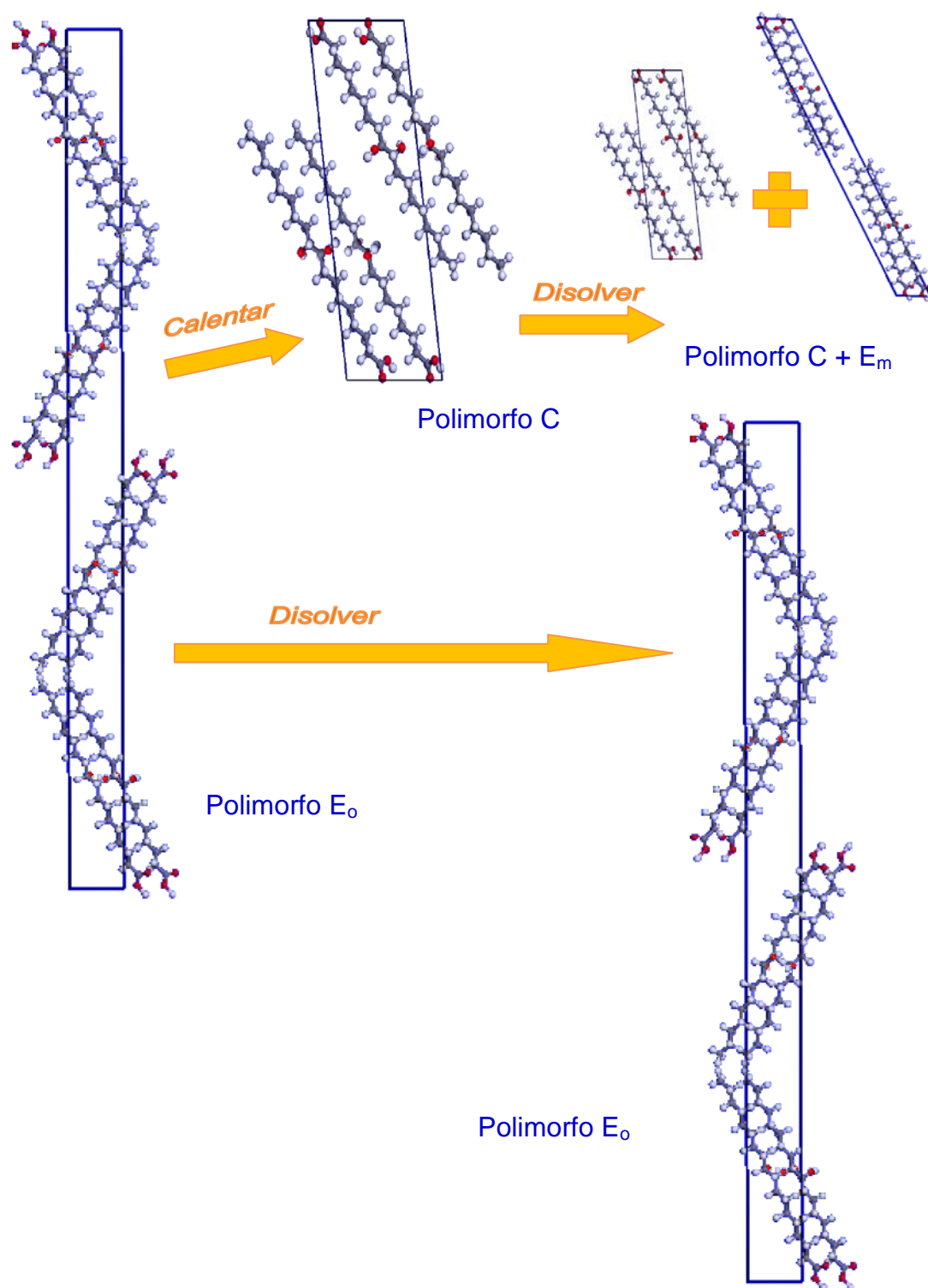


Fig. 5IV.10. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido 9,10-dihidroxiesteárico con los tratamientos realizados.

## **ESTUDIO DE LOS MATERIALES ADSORBIDOS SOBRE GRAFITO.**

En esta sección se analizan los resultados de los ácidos: esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico adsorbidos sobre grafito, mediante las técnicas DSC donde se adsorbieron 60 monocapas, VTXRD donde se adsorbieron 0,9 y 3 monocapas y STM para una monocapa. En el caso de DSC y VTXRD, las muestras fueron adsorbidas sobre grafito previamente calentando el conjunto a una temperatura por debajo del punto de ebullición, y posteriormente enfriando muy lentamente, en estas condiciones como se observó en el apartado anterior las estructuras del adsorbato eran polimorfo C (estructura monoclinica *P21/a*) para el caso del ácido esteárico y el 9,10-dihidroxiesteárico, y polimorfo A para el caso del ácido 12-hidroxiesteárico. Para el caso de STM, las muestras se disolvieron previamente en el disolvente apropiado (descrito en la sección experimental), en estas condiciones las estructuras del adsorbato fueron el polimorfo C (estructura monoclinica *P21/a*) para el ácido esteárico, el polimorfo A (estructura triclinica *P1*) para el ácido 12-hidroxiesteárico y el polimorfo E0 (estructura ortorrómbica *Pbca*) para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico. Combinando las diferentes técnicas se puede hacer un estudio completo del comportamiento del sistema y evaluar la influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico.

### **DSC.**

Las Fig. 5IV.11(a) y 5IV.11(b) presentan los termogramas de DSC para aproximadamente 60 monocapas de ácido esteárico y ácido 12-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito. El pico más grande a una temperatura de 65-80 °C corresponde a la temperatura de fusión en masa del ácido. Hay que destacar que a este alto cubrimiento la temperatura de fusión en masa del material es idéntica al caso del material puro sin adsorber sobre grafito (Tabla 5IV.9). El pico adicional a 95-100 °C proviene de la fusión de la monocapa adsorbida que coexiste con la fracción másica del material líquido a esa temperatura. La Fig.

5IV.11(c) presenta los termogramas de DSC para aproximadamente 60 monocapas de ácido 9,10-dihidroxiesteárico adsorbido sobre grafito y se observa solamente un pico a una temperatura de 129,5 °C, debido a la temperatura de fusión completa del ácido. Estos resultados parecen indicar que el ácido esteárico y el ácido 12-hidroxiesteárico forman monocapa sólida en coexistencia con el ácido líquido pero no hay una evidencia clara de que se forme en el ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

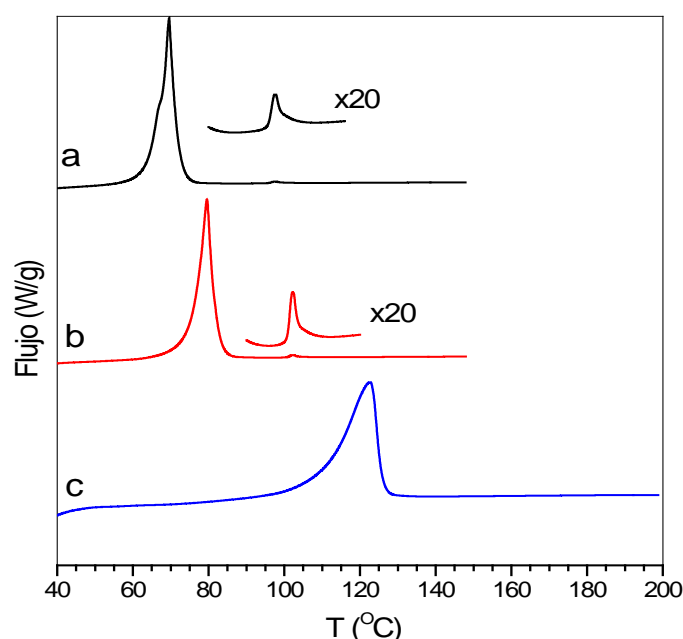


Fig. 5IV.11. Termogramas obtenidos por DSC para aproximadamente 60 monocapas de ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico adsorbido sobre grafito.

En la Tabla 5IV.9 se recogen las temperaturas y entalpías de transición de las monocapas. La temperatura de transición másica del material es similar a la obtenida de la bibliografía para los ácidos puros. La temperatura de transición de la monocapa aumenta conforme disminuye el número de grupos hidroxilos en la cadena alquímica, sin embargo, la diferencia de temperatura entre la fusión másica y de la monocapa disminuye. Las entalpías de las transiciones de la monocapa a mayores cubrimientos son mucho más pequeñas que las entalpías de fusión másica para todos los ácidos investigados y disminuye con la presencia de un grupo hidroxilo en la cadena alquímica. Ambos hechos,

disminución en la diferencia de temperatura entre ambas transiciones y disminución en la entalpía de fusión de la monocapa son los responsables de que en el ácido 9,10-dihidroxiesteárico no se observe una evidencia de presencia de la monocapa. Previamente, se han analizado y comparado las entalpías de fusión de las monocapas de alcoholes, alcanos y ácidos carboxílicos adsorbidos sobre grafito por Clarke y col. [18]. En dicho estudio, en el caso de los alcoholes las entalpías de fusión de las monocapas obtenidas son típicamente sobre 1,1 J·g<sup>-1</sup>, mayores que el caso de los alcanos (0,2 J·g<sup>-1</sup>) y los ácidos carboxílicos (0,5 J·g<sup>-1</sup>). Es interesante que la entalpía de fusión para los alcoholes sea mayor que para los ácidos y ese efecto lo atribuyen en dicho trabajo a la mayor persistencia de los enlaces de hidrógeno en la fusión de los ácidos. En nuestro caso, los grupos OH son grupos funcionales secundarios no terminales, que podrían formar enlaces de hidrógeno con las moléculas adyacentes y aumentaría la entalpía de fusión, la disminución en la entalpía de fusión de la monocapa apunta a que en este caso los grupos hidroxilos secundarios, que aumentan el volumen de la cadena alquílica, provocan un empaquetamiento menos compacto de las moléculas en la superficie del grafito debilitando los puentes de hidrógenos entre los grupos carboxilos.

Tabla 5IV.9. Temperaturas y entalpías de las transiciones másicas y de la monocapa de los ácidos para un cubrimiento de aproximadamente 60 monocapas.<sup>a</sup>

	T <sub>3D</sub> <sup>lit</sup> (°C)	T <sub>3D</sub> <sup>DSC</sup> (°C)	T <sub>2D</sub> <sup>DSC</sup> (°C)	ΔH <sub>2D</sub> (J/g)
Ác. esteárico	67-72	67,0 69,4	95,6	0,6269
Ác. 12-hidroxiesteárico	74-76	79,6	100,2	0,5979
Ác. 9,10-dihidroxiesteárico	--	127,2 129,5	--	--

<sup>a</sup>T<sub>2D</sub><sup>DSC</sup> temperatura de transición de la monocapa, T<sub>3D</sub><sup>DSC</sup> temperatura de transición de la mayor parte de material del DSC, T<sub>3D</sub><sup>lit</sup> valor de la temperatura de fusión de la bibliografía para los ácidos puros y ΔH<sub>2D</sub> entalpía de transición de la monocapa.

## VTXRD.

La Fig. 5IV.12 muestra los diagramas de difracción de rayos X a temperatura variable para 0,9 y 3 monocapas del ácido esteárico adsorbido sobre grafito. Para un material adsorbido 2D se observa un pico en forma de “diente de sierra”

[19], mientras que para mayor dimensionalidad, como es el caso del material en multicapas, se observa un pico de estructura 3D. La temperatura de fusión se observa cuando el pico cambia de una forma 3D a una forma 2D y la temperatura de fusión de la monocapa tiene lugar cuando el pico con forma 2D desaparece. Así, en la Fig. 5IV.12 podemos observar que la temperatura de fusión para 0,9 monocapas es aproximadamente 68 °C. En el caso de 3 monocapas, la temperatura de fusión másica es aproximadamente 65 °C y la temperatura de fusión de la monocapa es aproximadamente 95 °C. Para la muestra con 3 monocapas el valor de temperatura de fusión de la monocapa es aproximadamente un 10% mayor (en escala Kelvin) que la temperatura de fusión másica, como se predice por la bibliografía [20].

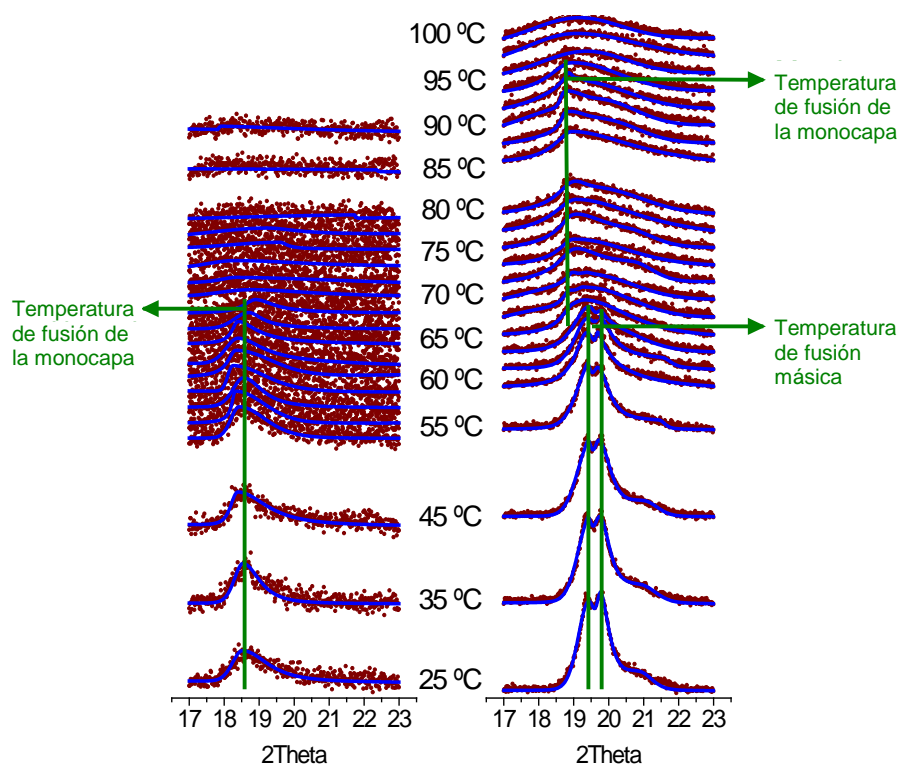


Fig. 5IV.12. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido esteárico adsorbido sobre grafito.

La Fig. 5IV.13 muestra los diagramas de difracción de rayos X a temperatura variable para 0,9 y 3 monocapas del ácido 12-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito. Siguiendo las explicaciones del párrafo previo, para el caso del ácido

esteárico, de la Fig. 5IV.12 se concluye que la temperatura de fusión para 0,9 monocapas es aproximadamente 58 °C. En el caso de 3 monocapas, la temperatura de fusión másica es aproximadamente 65 °C y la temperatura de fusión de la monocapa es aproximadamente 94 °C. De la misma forma que el ácido esteárico, en la muestra con 3 monocapas el valor de la temperatura de fusión de la monocapa es aproximadamente 10% mayor (en escala Kelvin) que la temperatura de fusión másica.

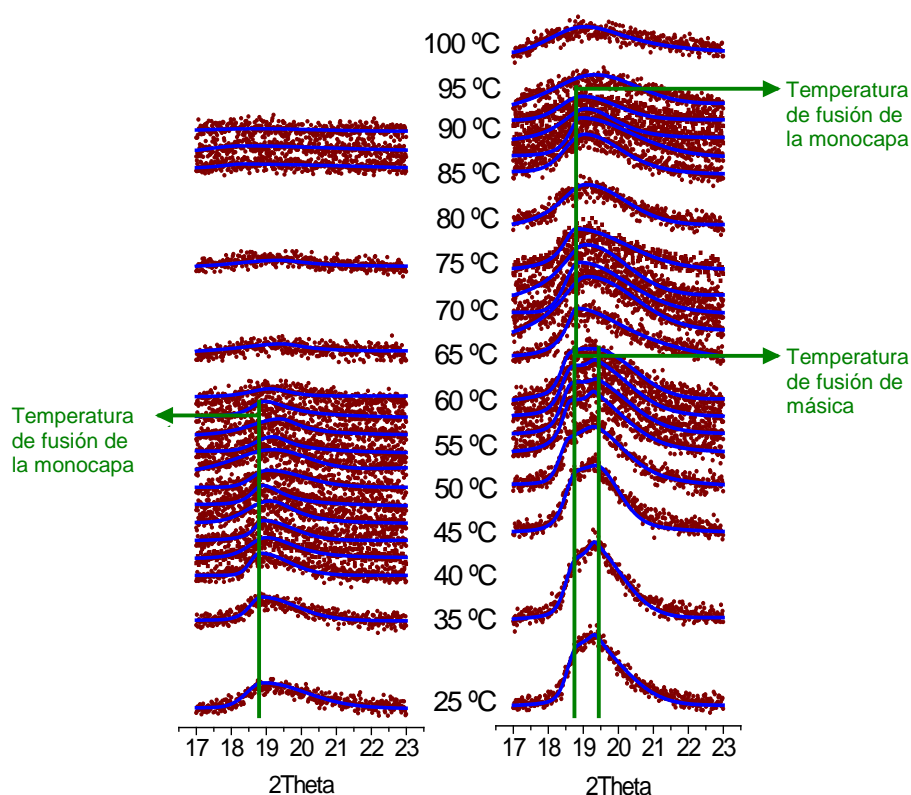


Fig. 5IV.13. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido 12-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito.

La Fig. 5IV.14 muestra los diagramas de difracción de rayos X a temperatura variable para 0,9 y 3 monocapas del ácido trans-9,10-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito. Siguiendo las explicaciones dadas para el caso del ácido esteárico, de la Fig. 5IV.12 se observa que la temperatura de fusión para 0,9 monocapas es aproximadamente 68 °C. En el caso de 3 monocapas, la temperatura de fusión másica es aproximadamente 120 °C y no se observa temperatura de fusión de

monocapa, pero aproximadamente a 78 °C, se observa un cambio en el orden de la estructura.

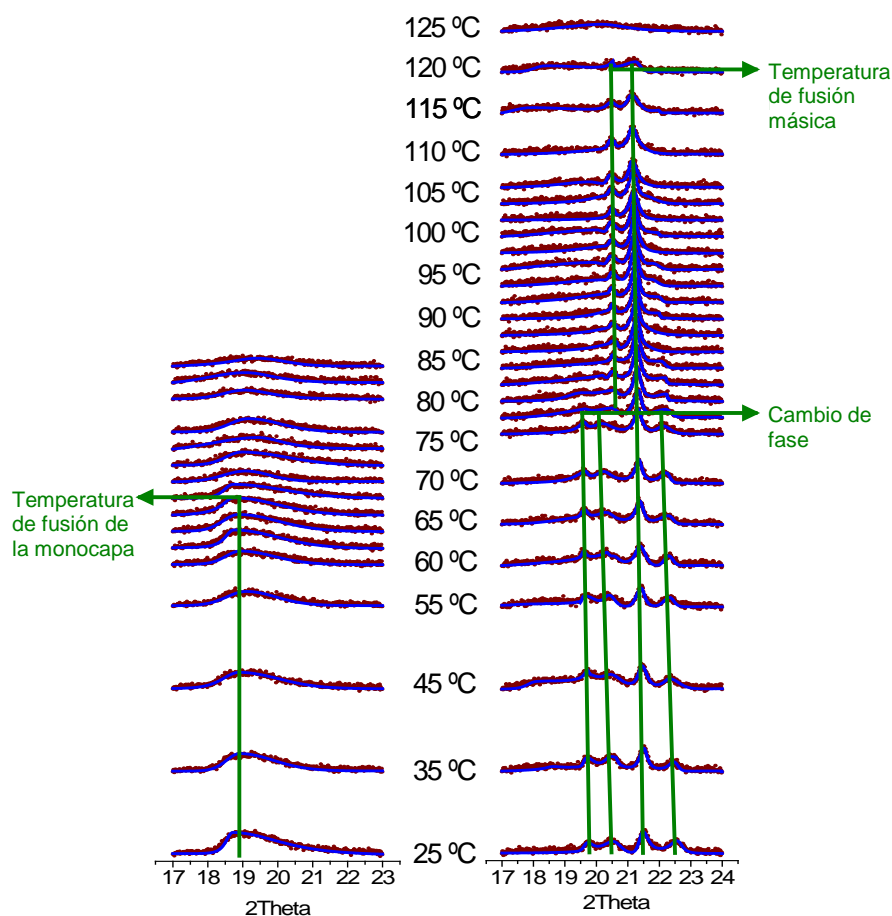


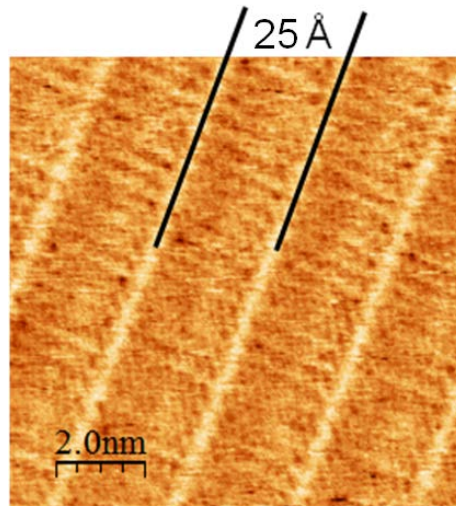
Fig. 5IV.14. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido 9,10-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito.

Estos resultados de XRD son coherentes con los obtenidos por DSC, obteniéndose las mismas temperaturas para los cambios de fase.

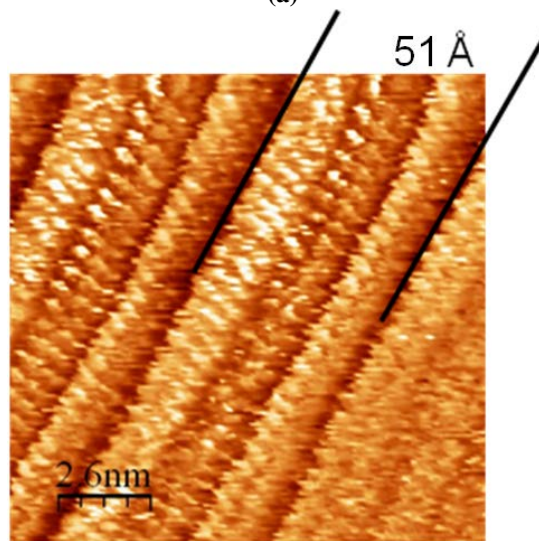
### STM.

En la Fig. 5IV.15, se muestran las imágenes STM obtenidas para ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

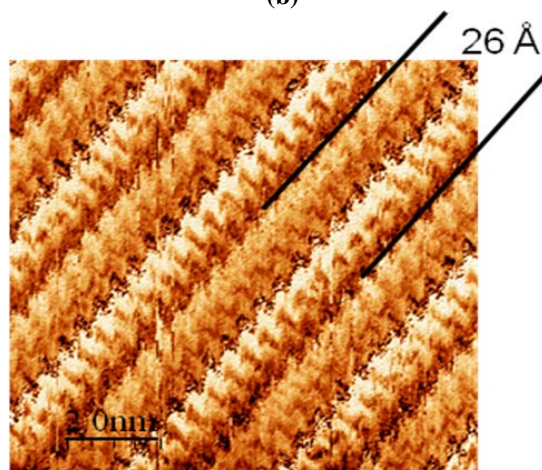




(a)



(b)



(c)

Fig. 5IV.15. Imágenes STM obtenidas para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c).

Se han descrito en la bibliografía los parámetros estructurales para ácidos carboxílicos adsorbidos sobre grafito con cadenas cortas [21]. Se determina que el grupo planar es *p2* para un número par de átomos de carbono en la cadena y *pgg* para un número impar. En la Tabla 5IV.11 se muestran los parámetros estructurales determinados a partir de datos experimentales para las monocapas adsorbidas de ácidos carboxílicos con número de átomos de carbono desde 6 a 14 y el valor calculado para el ácido esteárico [21]. Para calcular los parámetros para el ácido esteárico, se han representado los parámetros a, b, v y el giro en función de la longitud para los miembros pares, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 5IV.10.

Tabla 5IV.10. Parámetros estructurales determinados para las monocapas de ácidos carboxílicos con número de átomos de carbono de 6 a 14 y calculados para ácido esteárico.<sup>a</sup>

Ácido	a (nm)	b (nm)	v (grados)	giro (grados)	Estructura 2D
6	1,07	0,97	110	-14	<i>p2</i>
7	2,24	0,98	90	3	<i>pgg</i>
8	1,30	0,97	105	-11	<i>p2</i>
9	2,77	0,98	90	3	<i>pgg</i>
10	1,53	0,97	102	-11	<i>p2</i>
11	3,27	0,97	90	2	<i>pgg</i>
12	1,79	0,96	100	-9	<i>p2</i>
13	3,78	0,97	90	1	<i>pgg</i>
14	2,03	0,96	98	-8	<i>p2</i>
18	2,51	0,96	94	-6	<i>p2</i>

<sup>a</sup> Parámetros estructurales obtenidos de la bibliografía [21] para ácidos carboxílicos con número de átomos de carbono desde 6 a 14, y calculados para 18. Para las estructuras 2D *p2* el giro es negativo, pero en el artículo de referencia se representó en valores absolutos.

A partir de las imágenes de STM, Fig. 5IV.15, se han determinado los parámetros de red, que se incluyen en la Tabla 5IV.11.

Tabla 5IV.11. Parámetros estructurales para las monocapas adsorbidas del ácido esteárico, el ácido 12-hidroxiesteárico y el ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

Ácido	a (nm)	b (nm)	v (grados)	giro (grados)	Estructura 2D
esteárico	2,50	0,94	94	-6	<i>p2</i>
12-hidroxiesteárico	5,10	0,55	97	0	<i>p2</i>
9,10-dihidroxiesteárico	2,60	1,20	94	-6	<i>p2</i>

Se observa que las estructuras de las monocapas son uniaxialmente conmensuradas sobre la superficie del grafito en la dirección del eje *a*, obteniéndose  $6\sqrt{3}$  para el ácido esteárico y el ácido 9,10-dihidroxiesteárico y  $12\sqrt{3}$  para el ácido 12-hidroxiesteárico. Teniendo en cuenta la indexación de los diagramas de difracción de Rayos X publicados para los ácidos carboxílicos con número par de átomos de carbono adsorbidos sobre grafito [21] se ha calculado a partir de los valores de red obtenidos por STM la posición  $2\theta$  de los planos (0,2) y (-1,2) del ácido esteárico siendo estos  $18,825^\circ$  y  $19,029^\circ$ , respectivamente. Estos valores son coherentes con los obtenidos a partir de la deconvolución del pico de difracción en la contribución de ambas reflexiones,  $18,791^\circ$  y  $19,514^\circ$ , mostrado en la Fig. 5IV.12 a  $25^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 5IV.16 se muestra una ilustración esquemática de las estructuras *p2* 2D para el ácido esteárico, el ácido 12-dihidroxiesteárico y el ácido 9,10-dihidroxiesteárico, donde se han usado los parámetros estructurales de la Tabla 5IV.11 y la posición de los átomos para el ácido esteárico se ha deducido de las coordenadas fraccionarias para la repetición simple de los motivos publicados para el ácido undecanoico [21] con estructura *pgg* 2D, alargando y rellenando la estructura molecular hasta una cadena de dieciocho átomos de carbono con sus correspondientes posiciones de átomos de hidrógeno y oxígeno para el ácido esteárico, e incluyendo los grupos hidroxilo o di-hidroxilo en las otras dos especies. Como se mostró en la bibliografía [22], el ácido 12-dihidroxiesteárico tiene una estructura de dímeros no interdigitizados. Para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico se ha obtenido la misma estructura de dímeros interdigitizados que en el ácido esteárico.

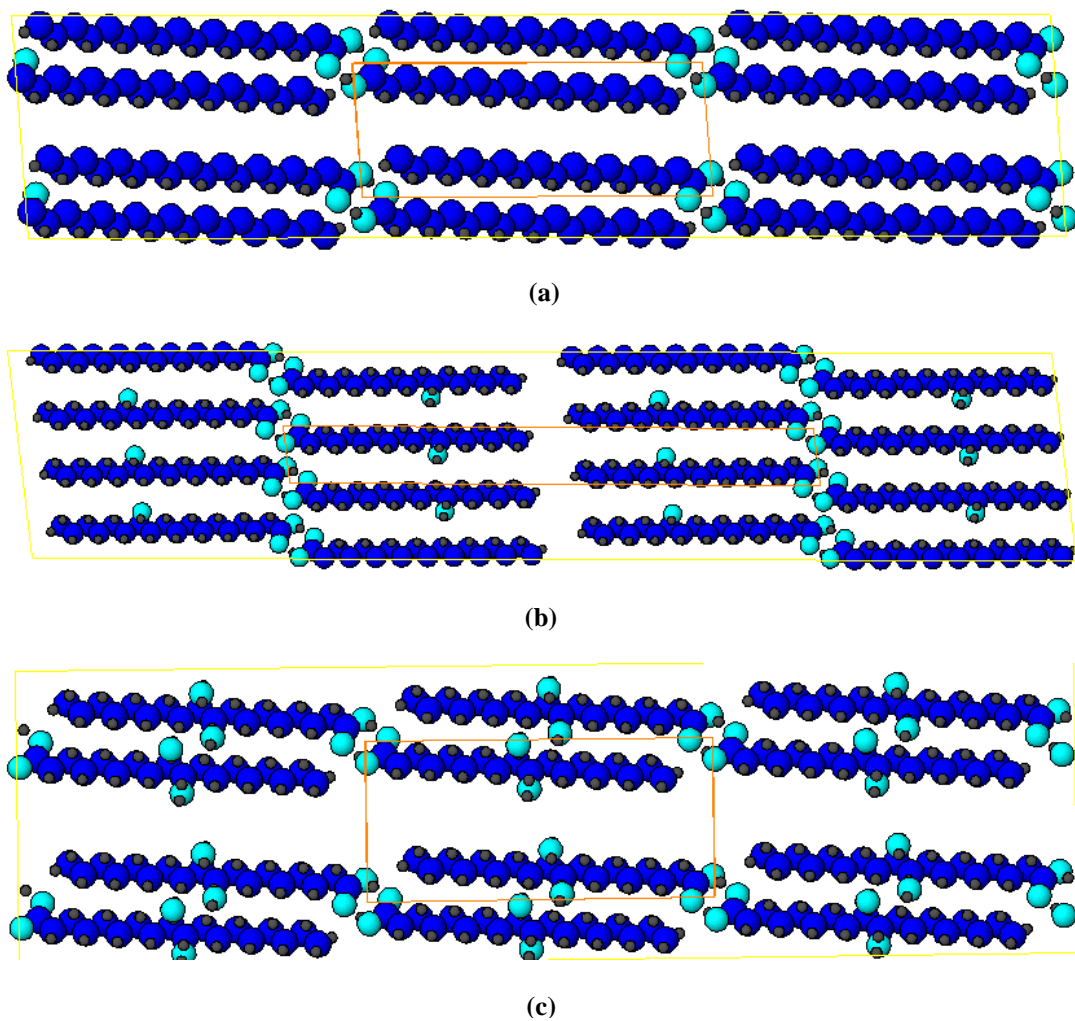
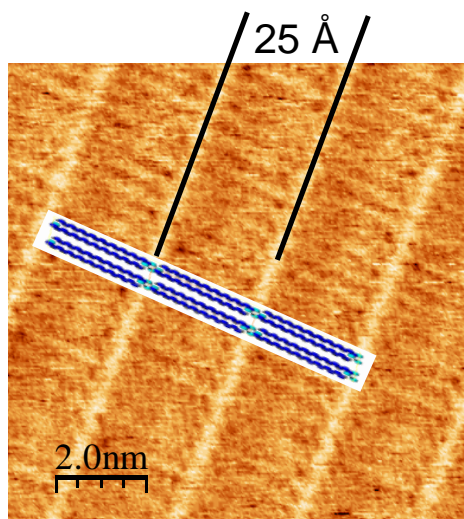
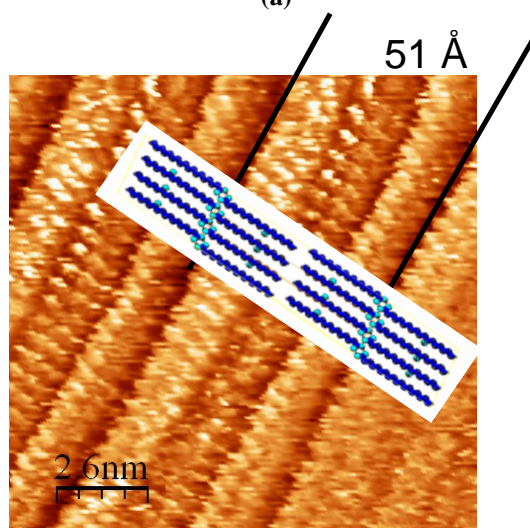


Fig. 5IV.16. Ilustración esquemática de la estructura  $p2$  para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c).

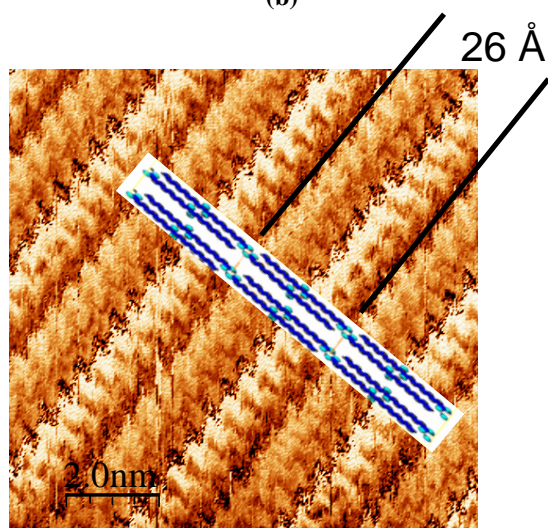
En la Fig. 5IV.17, se muestran las imágenes STM obtenidas y la superposición de la ilustración esquemática de la estructura  $p2$  para ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico, confirmando que la estructura calculada es correcta.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5IV.17. Imágenes STM obtenidas y la superposición de la ilustración esquemática de la estructura  $p2$  para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c).

La estructura de la monocapa no muestra una estructura correlacionada con la estructura del compuesto puro tras disolver en el disolvente correspondiente. Así para el ácido esteárico donde se partía de una estructura con polimorfo C, se obtiene una estructura 2D  $p2$  interdigitizada (ver Fig. 5IV.18(a) y 5IV.18(b)), para el ácido 12-hidroxiesteárico donde se partía de una estructura con polimorfo A, se obtiene una estructura 2D  $p2$  no interdigitizada (ver Fig. 5IV.19(a) y 5IV.19(b)) y para el ácido 12-hidroxiesteárico donde se partía de una estructura con polimorfo  $E_o$ , se obtiene una estructura 2D  $p2$  interdigitizada (ver Fig. 5IV.20(a) y 5IV.20(b)). Sin embargo, se observa que la estructura más correlacionada con la estructura 2D obtenida es un polimorfo A para el ácido esteárico y el 9,10-dihidroxiesteárico (ver Fig. 5IV.18(c) y 5IV.20 (c)) y un polimorfo  $E_m$  para el ácido 12-hidroxiesteárico (ver Fig. 5IV.19(c)).

En la Tabla 5IV.12 se hace un análisis del empaquetamiento como resultado del cociente del número de moléculas por celda unidad y el área de celda unidad en el plano donde se extienden principalmente las moléculas espacialmente, para cada uno de los casos descritos anteriormente. Se ha usado para el cálculo el ángulo formado por los lados largos de la celda unidad, excepto para el polimorfo A donde se ha usado el formado por el más largo y el más corto. Para el caso del polimorfo A se han usado en todos los casos los parámetros de dicho polimorfo para el ácido 12-hidroxiesteárico y para el polimorfo  $E_m$  los del ácido 9,10-dihidroxiesteárico. Se observa que la estructura correlacionada con la estructura 2D y que resulta más semejante en cada caso, también presenta un valor de empaquetamiento mucho más similar al caso 2D, que la estructura de partida.

Tabla 5IV.12. Valores de área y empaquetamiento como resultado del cociente del número de moléculas por celda unidad (Z) y el área de celda unidad en un plano. Se ha realizado para el plano donde principalmente se extienden espacialmente las moléculas, para los ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10- dihidroxiesteárico, en varias de sus estructuras.

Muestra	Estructura	Ángulo del plano	Área (Å <sup>2</sup> )	Z	Empaquetamiento (molec/Å <sup>2</sup> )x10 <sup>2</sup>
Ácido esteárico	Polimorfo C	β	374,92	4	1,07
	2D p2	γ	234,43	2	0,85
	Polimorfo A	α	245,71	2	0,81
Ácido 12-hidroxiesteárico	Polimorfo A	α	245,71	2	0,81
	2D p2	γ	278,41	4	1,44
	Polimorfo E <sub>m</sub>	β	248,31	4	1,61
Ácido 9,10-dihidroxiesteárico	Polimorfo E <sub>o</sub>	90°	616,71	8	1,30
	2D p2	γ	311,24	2	0,64
	Polimorfo A	α	245,71	2	0,81

Rabe y Buchholz (4) observaron que cuando el plano del esqueleto alquílico en los ácidos carboxílicos está paralelo a la superficie del grafito se produce una compresión de la monocapa de más del 10% comparado con el compuesto másico. Para observar dicha propiedad en los ácidos de nuestro estudio, sería necesario calcular el área ocupada por las moléculas, que no coincide con el área de la celdad unidad en el plano donde principalmente se extienden las moléculas espacialmente. En las ilustraciones esquemáticas de las Fig. 5IV.17, 5IV.18 y 5IV.19, puede observarse que las estructuras 2D resultan más comprimidas que las estructuras de partida en las direcciones de observación de las estructuras de las figuras, teniendo en cuenta que las estructuras del compuesto másico tienen dimensiones tridimensionales.

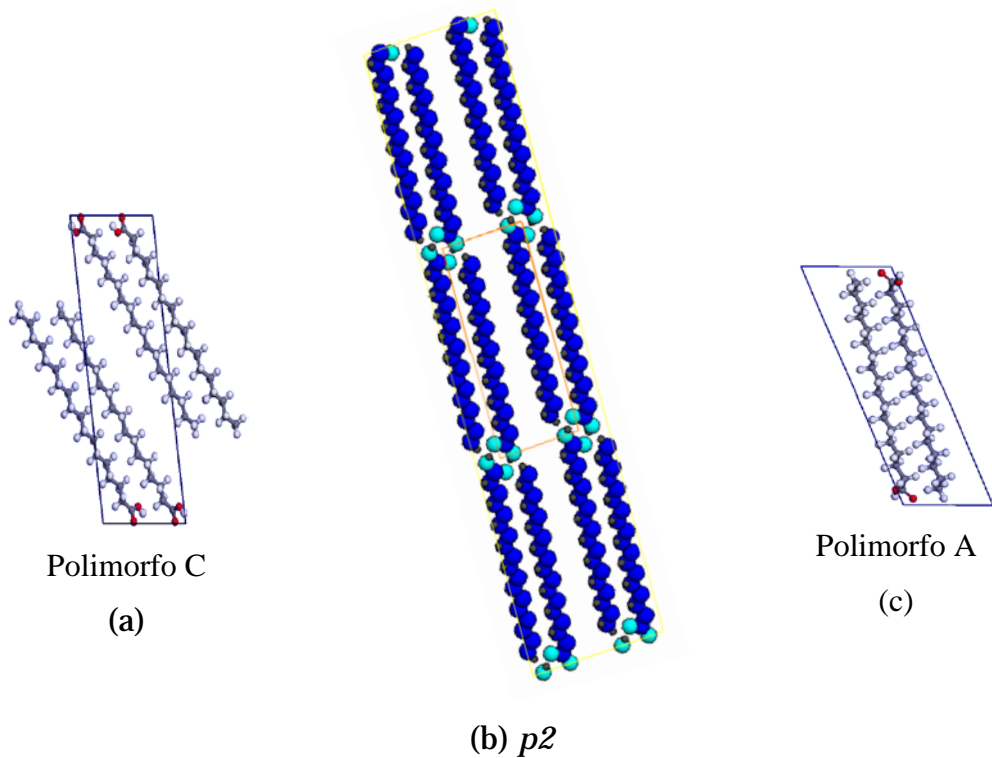


Fig. 5IV.18. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido esteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo C (a), la estructura 2D obtenida tipo  $p2$  (b) y una posible estructura con polimorfo A (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D.

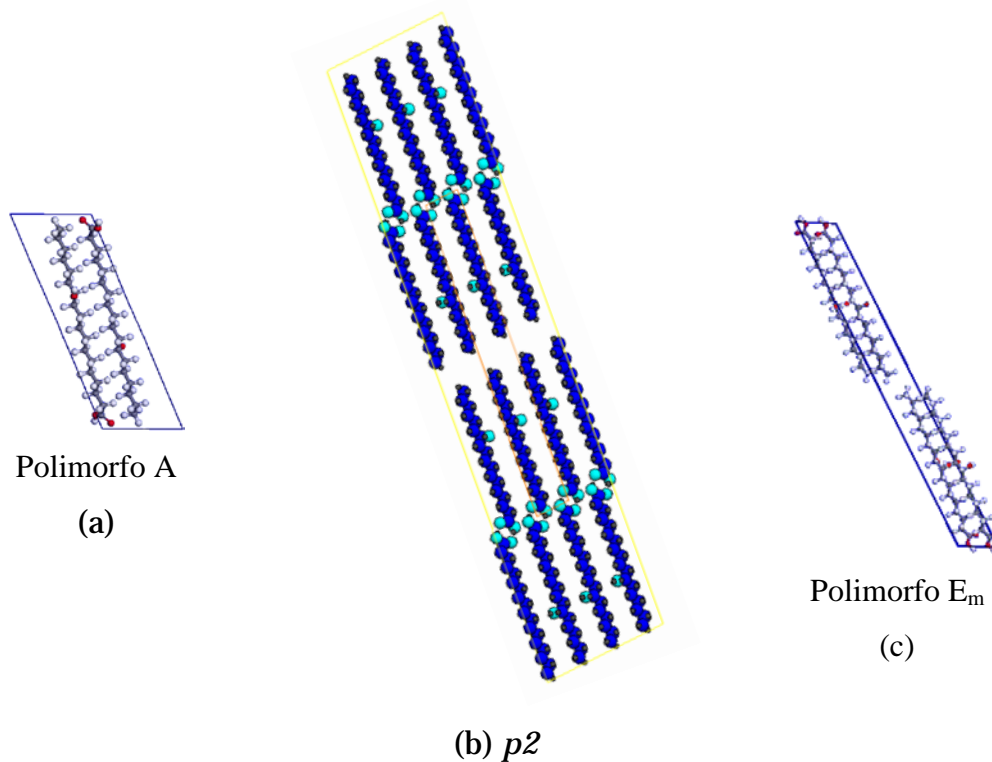


Fig. 5IV.19. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido 12-hidroxiesteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo A (a), la estructura 2D obtenida tipo  $p2$  (b) y una posible estructura con polimorfo  $E_m$  (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D.



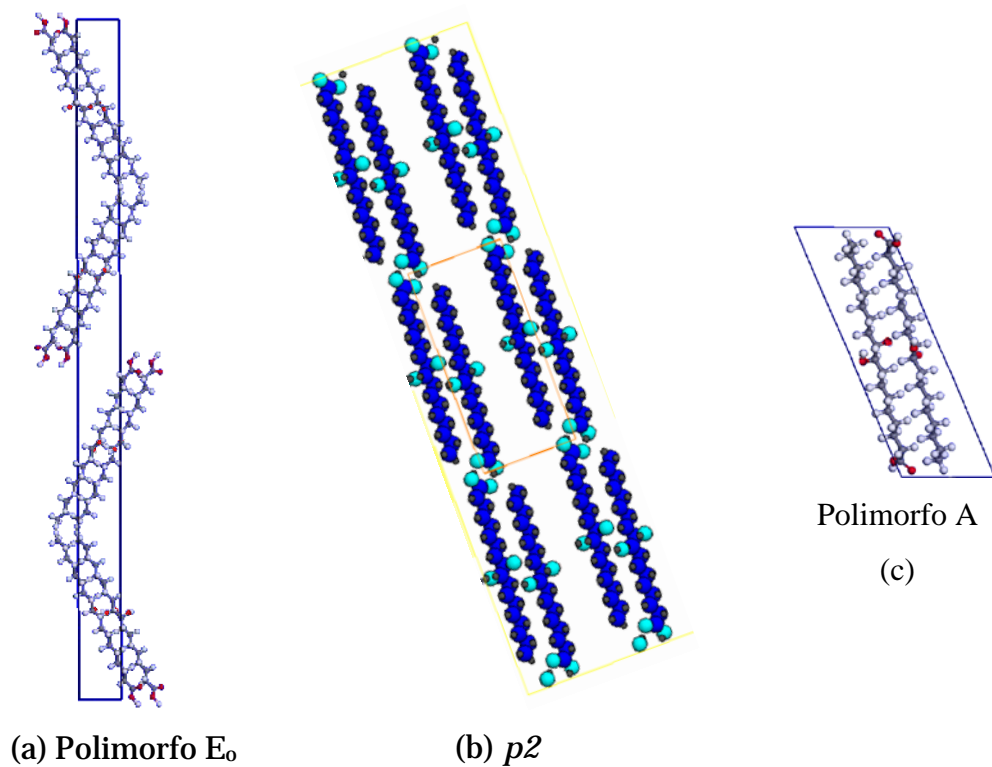


Fig. 5IV.20. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido 9,10-dihidroxiesteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo E<sub>0</sub> (a), la estructura 2D obtenida tipo *p2* (b) y una posible estructura con polimorfo A (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D.

En consecuencia, los resultados descritos logran cumplimentar el séptimo objetivo, en cuanto al estudio de la influencia de los grupos hidroxilos como grupo funcional secundario en la estructura de la monocapa de ácido esteárico. Además corrobora la quinta hipótesis, ya que se demuestra que el tipo de adsorción y la estructura de la monocapa de cadenas alquílicas con grupo funcional secundario varían por la competencia volumen-forma de la cadena con grupos funcionales y la formación de puentes de hidrógeno.

## CONCLUSIONES PARCIALES

En general, se observa que la presencia de grupos hidroxilos funcionales secundarios influye en el comportamiento y estructura del ácido esteárico en la monocapa. Dicho comportamiento debe ser una combinación de efectos estéricos y formación de puentes de hidrógeno.

En particular, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La estructura del ácido carboxílico sin adsorber depende de la presencia o no de grupos hidroxilos funcionales secundarios, aunque tras los diversos tratamientos evolucionan hacia el polimorfo más estable C (para ácido esteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico) y A (ácido 12-hidroxiesteárico).
2. Para los materiales adsorbidos, en el caso del ácido esteárico y 12-hidroxiesteárico se observa una fusión posterior a la fusión másica del compuesto. No se observa en el caso del ácido 9,10-dihidroxiesteárico.
3. Por difracción de rayos X a temperatura variable se observa una coexistencia de la monocapa (fase 2D) con el líquido en forma másica en el caso del ácido esteárico y 12-hidroxiesteárico. En el caso del ácido 9,10-dihidroxiesteárico, hay un cambio de fase tridimensional previo a la fusión y finalmente todo el ácido funde sin que se observe de manera independiente la fusión de la monocapa (fase 2D).
4. Todos los ácidos muestran una estructura de monocapa rectangular  $p2$ , cuyos parámetros reticulares son uniaxialmente conmensurados en el eje  $a$  de la celda unidad.
5. La estructura de la monocapa no muestra una estructura correlacionada con la estructura del compuesto puro tras disolver en el disolvente correspondiente para el ácido de partida.

## Referencias

---

- [1] M. Hibino, A. Sumi, H. Tsuchiya e I. Hatta. Microscopic origin of the odd-even effect in monolayer of fatty acids formed on a graphite surface by scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4544-4547.
- [2] M. Hibino, A. Sumi, H. Tsuchiya e I. Hatta. Molecular Arrangements of Fatty Acids and Cholesterol at Liquid/Graphite Interface Observed by Scanning Tunneling Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3354-3359.
- [3] I. Hatta, J. Nishino, A. Sumi y M. Hibino. Ordered Structure Formed by Biologically Related Molecules. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3930-3936.
- [4] J.P. Rabe y S. Buchholz. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite. *Science* 253 (1991) 424-427.
- [5] A. Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction* 20, 4, (2005) 316-326.
- [6] TOPAS 4.2 User Manual. Bruker (2009).
- [7] G.C. McGonigal, R.H. Bernhardt y D. Thomson. Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 28–30. J.P. Rabe y S. Buchholz. Direct observation of molecular structure and dynamics at the interface between a solid wall and an organic solution by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2096–2099. M.S. Couto, X.Y. Liu, H. Meekes y P. Bennema. Scanning tunneling microscopy studies on n-alkane molecules adsorbed on graphite. *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 627–629. B. Venkataraman, J.J. Breen y G.W. Flynn. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Solvent Effects on the Adsorption and Mobility of Triacontane/Triacontanol Molecules Adsorbed on Graphite. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6608–6619. B. Venkataraman, G.W. Flynn, J.L. Wilbur, J.P. Folkers y G.M. Whitesides. Differentiating Functional Groups with the Scanning Tunneling Microscope. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8684–8689. S.N. Magonov, A.

---

Wawkuszewski, H.J. Cantow, W. Liang y M.H. Whangbo. Scanning tunneling microscopy study of molecular order at liquid-solid interfaces. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 59 (1994) 119–133. D.M. Cyr, B. Venkataraman y G.W. Flynn. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid–Solid Interface. *Chem. Mater.* 8 (1996) 1600–1615. S. De Feyter, A. Gesquiere, M.M. Abdel-Mottaleb, P.C.M. Grim, F.C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil y K. Mullen. Scanning tunneling Microscopy: a unique tool in the study of chirality, dynamics, and reactivity in physisorbed organic monolayers. *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 520–531. F. Tao, J. Goswami y S.L. Bernasek. Self-Assembly and Odd–Even Effects of cis-Unsaturated Carboxylic Acids on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4199–4206.

[8] S. De Feyter y F.C. De Schryver. Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy. *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 139–150. S. De Feyter y F.C. De Schryver. Self-Assembly at the Liquid/Solid Interface: STM Reveals. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4290–4302. D.B. Amabilino, S. De Feyter, R. Lazzaroni, E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, M.N. Abdel-Mottaleb, W. Mamdouh, P. Iavicoli, K. Psychogyiopoulou, M. Linares, A. Minoia, H. Xu y J. Puigmarti-Luis. Monolayer self-assembly at liquid–solid interfaces: chirality and electronic properties of molecules at surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 184003.

[9] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieigb y H.A.J. Oonkc. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J. Chem.* 31 (2007) 947–957.

[10] M. Goto y E. Asada. The crystal structure of the B-form of stearic acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51(9) (1978) 2456-2459.

[11] F. Kaneko, H. Sakashita y M. Kobayshi. Double-layered polytypic structure of the B form of octadecanoic acid, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C50 (1994) 245-247.

- 
- [12] F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa e Y. Matsuura. Structure of stearic acid E form. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C46 (1990) 1490.
- [13] F. Kaneko, H. Sakashita y M. Kobayshi. Double-layered polytypic structure of the E form of octadecanoic acid, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C50 (1994) 247-250.
- [14] V. Malta, G. Celotti, R. Zannetti y A.F. Martelli. Crystal structure of the C form of stearic acid. *J. Chem. Soc. B* (1971) 548.
- [15] T. Kamijo, H. Nagase, T. Endo, H. Ueda y M. Nakagaki. Polymorphic Structure of dl-12Hidroxiestearic Acid. *Analytical Sciences*. Vol 15 (1999) 1291-1292.
- [16] T. Brotherton, B. Craven y F. A. Jeffrey. The crystal structure of *trans* D,L 9-10 methylene octadecanoic acid. *Acta Cryst.* 11 (1958) 546-551.
- [17] R.A.Young (Editor). *The Rietveld Method*. Oxford Science Publications. IUCR (1995).
- [18] S.M. Clarke, L. Messe, C. Whitehead, A. Inaba, R.K. Thomas y T. Arnold. Linear alcohols adsorbed on graphite from the liquid. *Appl. Phys. A*. 74 [Suppl.] (2002) S1072–S1073.
- [19] B.E. Warrem. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. *Phys. Rev.*, 59 (1941) 693-698.
- [20] M.A. Castro, S.M. Clarke, A. Inaba, R.K. Thomas. Solid monolayers adsorbed at the solid-liquid interface studied by incoherent elastic neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8878-8882.

---

[21] A.K. Bickerstaffe, N.P. Cheah, S.M. Clarke, J.E. Parker, A. Perdigon, L. Messe y A. Inaba. The crystalline structures of carboxylic acid monolayers adsorbed on graphite. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 5570-5575.

[22] P. Qian, H. Nanjo, T. Yokoyama y T.M. Suzuki. STM observation of 12-hydroxyoctadecanoic acid and its 4,4A-bipyridinium salt self-assembled on a graphite surface. *Chem. Commun.* (1999) 1197–1198.



## CONCLUSIONES GENERALES

1. Se ha conseguido el desarrollo metodológico necesario para el empleo, a escala de laboratorio, de la difracción de rayos X en polvo para el estudio de la interfase sólido-líquido. Para ello, se ha optimizado la cámara TTK450 permitiendo la colocación adecuada de muestras para ser medidas mediante difracción de rayos X en configuración óptica de transmisión. Se ha validado la reproducibilidad y coherencia de los resultados obtenidos con dicha configuración en sistemas anteriormente publicados.
2. El estudio del sistema binario ácido undecanoico-ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito en régimen de submonocapa mediante el difractómetro de polvo de rayos X modificado revela una reducción considerable del punto de fusión para diversas composiciones. El comportamiento mostrado demuestra una reducida tendencia de mezclado, siendo ésta menor que la observada para el régimen de multicapa.
3. Se ha conseguido el desarrollo metodológico necesario para el empleo de la técnica de NMR de Sólidos para el estudio de sistemas adsorbidos sobre grafito aportando información similar a la suministrada por la técnica IQNS, sin la necesidad del empleo de grandes instalaciones. La técnica de NMR de Sólidos es perfectamente viable para el estudio de la



composición y la competencia por la superficie de la monocapas en sistemas binarios adsorbidos sobre grafito.

4. El estudio por NMR de Sólidos de sistemas binarios con y sin grupos hidroxilos como grupo funcional principal ha demostrado que existe adsorción preferente de los componentes: la molécula más larga se adsorbe preferentemente, como se observa en las mezclas binarias de alcano/alcano y alcohol/alcohol (caso decano frente a heptanol). Si ambos componentes son de longitud similar, el alcohol se adsorbe preferentemente (heptanol frente a octano y octanol frente a octano). Se observa en estos sistemas binarios de alcohol/alcano adsorbido sobre grafito que existe una variación lineal entre la relación de tamaño relativo y el aumento de alcohol para el cubrimiento de la monocapa.
5. Se observa que la presencia de grupos hidroxilos como grupos funcionales secundarios influye en el comportamiento y estructura del ácido esteárico en la monocapa.





# ANEXO I

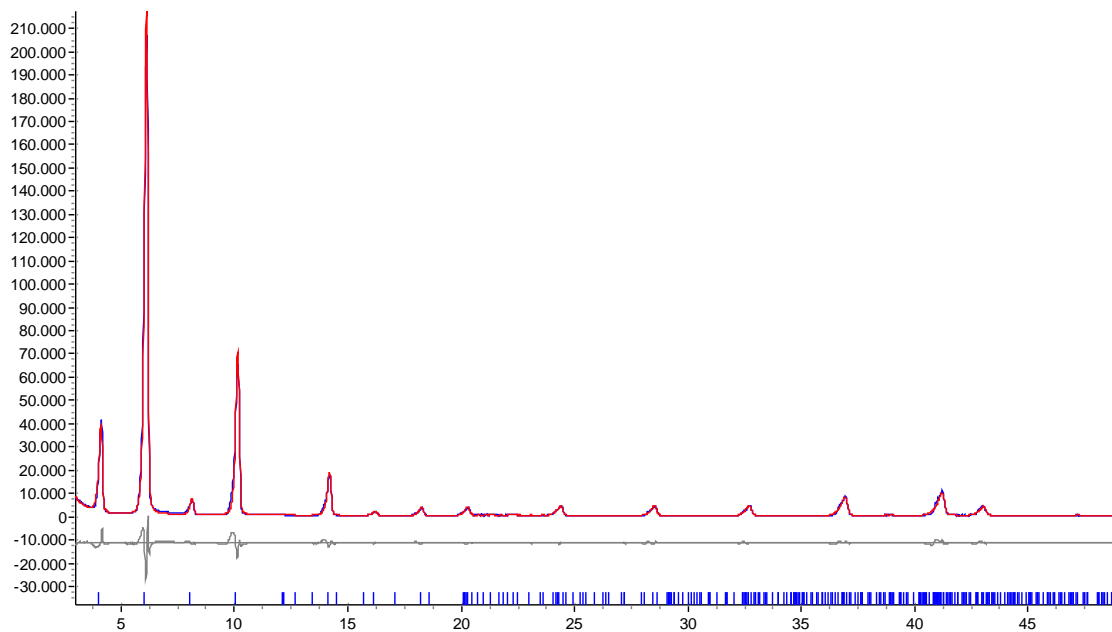
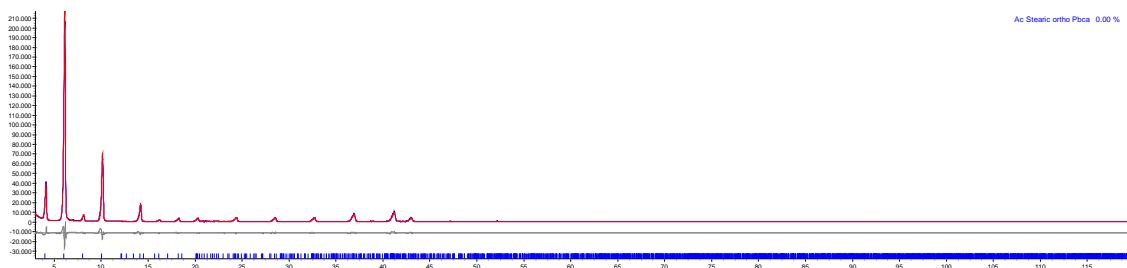
## ÁCIDO ESTEÁRICO PURO

### Ortorrómbica Pbca Polimorfo B<sub>0</sub>

Ajuste por Le Bail

Rexp : 2.87      Rwp : 12.33      Rp : 8.80      GOF : 4.30

Phase name	Ac Stearic ortho Pbca
R-Bragg	0.640
Spacegroup	Pbca
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	3570.25(49)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	341.3(42)
Cry size Gaussian (nm)	122.2(16)
k: 1 LVol-IB (nm)	84.00(85)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	90.12(99)
Lattice parameters	
a (Å)	7.36339(60)
b (Å)	5.52351(56)
c (Å)	87.7820(39)

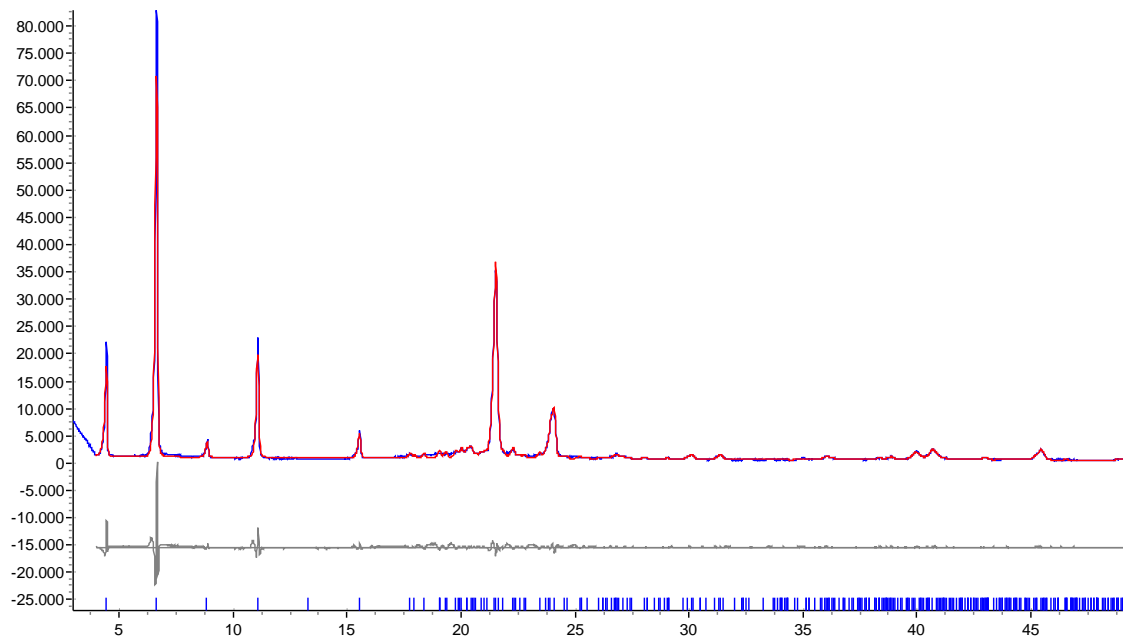
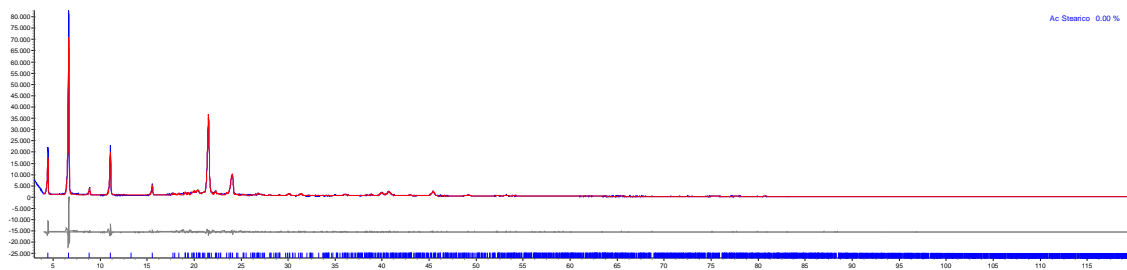


# ÁCIDO ESTEÁRICO CALENTADO

## Monoclínica P21/a Polimorfo C

Ajuste por Le Bail

Rexp : 3.46	Rwp : 11.44	Rp : 8.31	GOF : 3.31
Phase name	Ac Stearico		
R-Bragg	0.790		
Spacegroup	P21/a		
Cell Mass	0.000		
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1848.46(26)		
Wt% - Rietveld	0.000		
Strain			
Strain L	0.2497(56)		
e0	0.0624(14)		
Lattice parameters			
a (Å)	9.32000(73)		
b (Å)	4.97311(24)		
c (Å)	50.3169(42)		
beta (°)	127.5713(52)		



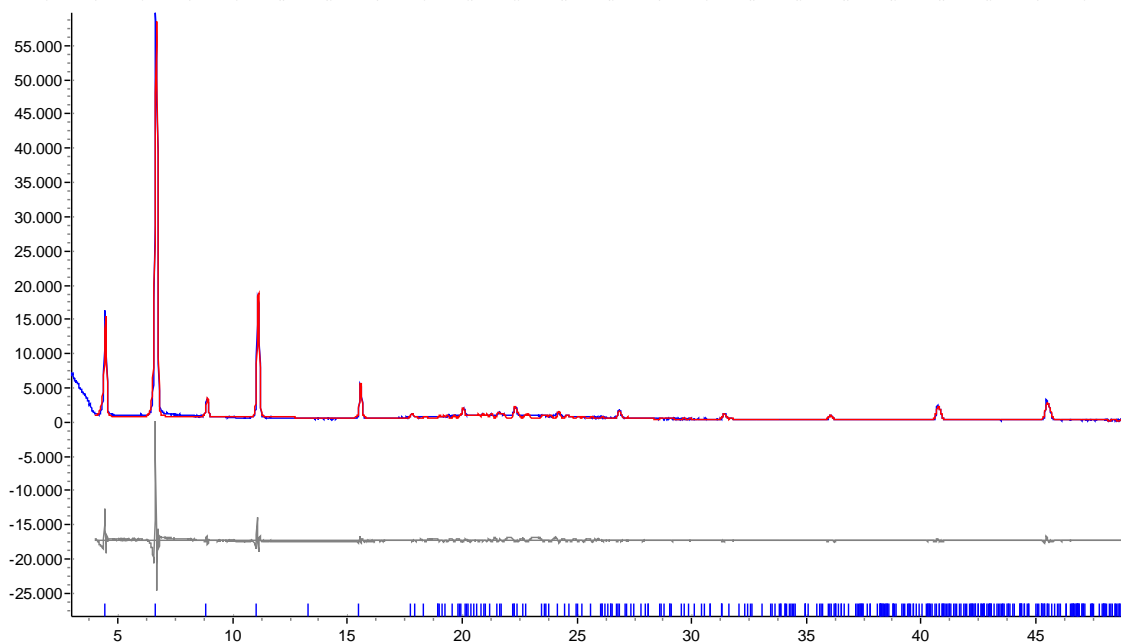
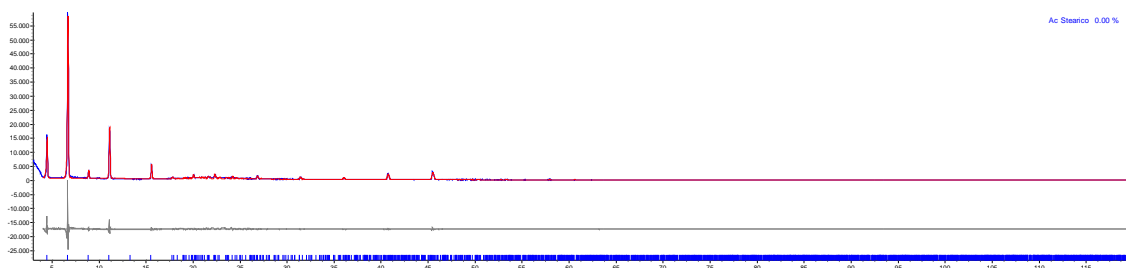
# ÁCIDO ESTEÁRICO DISUELTO EN FENILOCTANO

## Monoclínica P21/a Polimorfo C

Ajuste por Le Bail

Rexp : 4.58      Rwp : 15.56      Rp : 11.53      GOF : 3.40

Phase name	Ac Stearico
R-Bragg	1.355
Spacegroup	P21/a
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1869.80(73)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Gaussian (nm)	167.0(62)
k: 1 LVol-IB (nm)	156.8(58)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	148.6(55)
Strain	
Strain L	0.0977(93)
Strain G	0.359(18)
e0	0.1037(46)
Lattice parameters	
a (Å)	9.3805(22)
b (Å)	4.9873(10)
c (Å)	50.858(12)
beta (°)	128.1989(56)



# ÁCIDO ESTEÁRICO PURO CALENTADO, DISUELTO Y SECADO

## Mezcla Ortorrómbica Pbca Polimorfo B<sub>0</sub> con monoclinica P21/a Polimorfo C

Ajuste por Le Bail

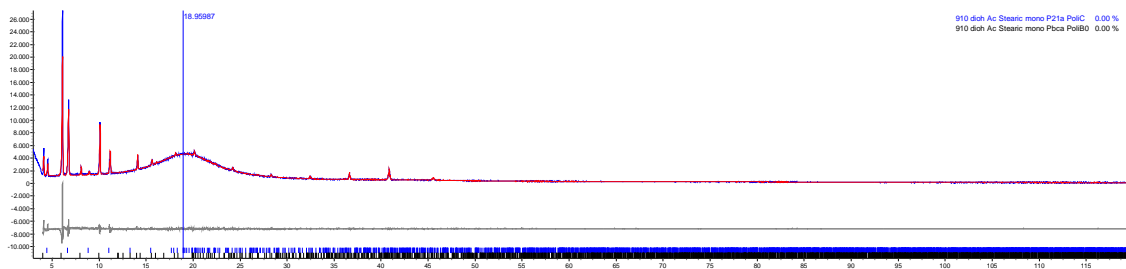
Rexp : 3.55      Rwp : 6.67      Rp : 4.07      GOF : 1.88

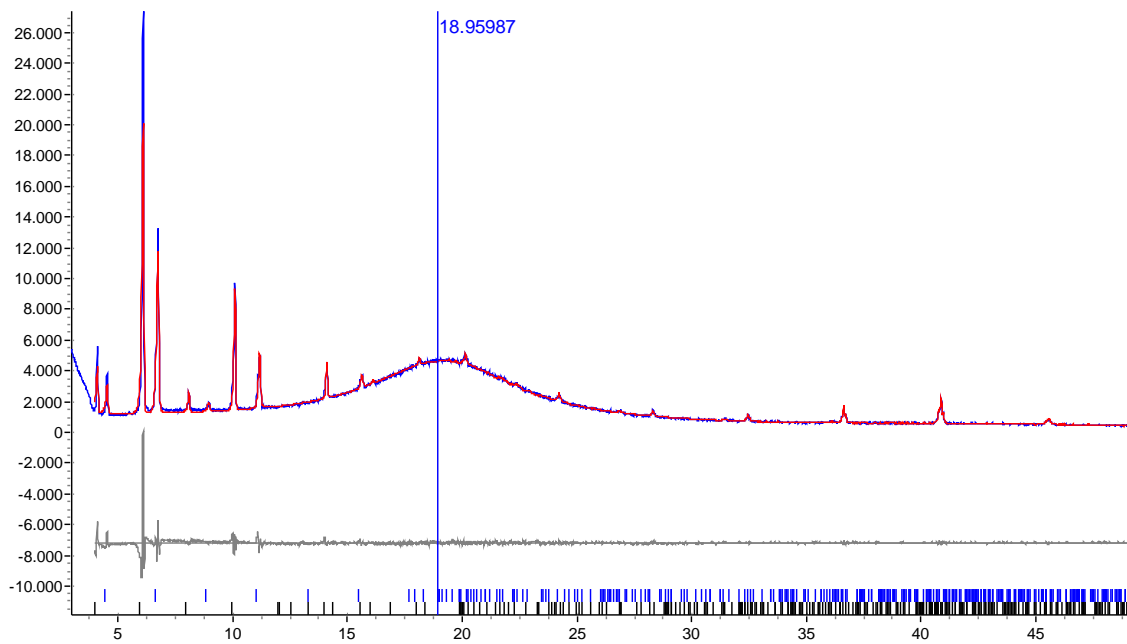
### Ortorrómbica Pbca Polimorfo B<sub>0</sub>

Phase name	910 dioh Ac Stearic mono Pbca PoliB0
R-Bragg	1.317
Spacegroup	Pbca
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	3680.34(21)
Wt% - Rietveld	0.000
Strain	
Strain L	0.0593(44)
e0	0.0148(11)
Lattice parameters	
a (Å)	7.43609(23)
b (Å)	5.58196(19)
c (Å)	88.6659(29)

### Monoclinica P21/a Polimorfo C

Phase name	910 dioh Ac Stearic mono P21a PoliC
R-Bragg	0.434
Spacegroup	P21/a
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1868.85(36)
Wt% - Rietveld	0.000
Strain	
Strain L	0.2861(75)
e0	0.0715(19)
Lattice parameters	
a (Å)	9.37962(90)
b (Å)	4.97941(52)
c (Å)	50.9474(48)
beta (°)	128.2427(65)







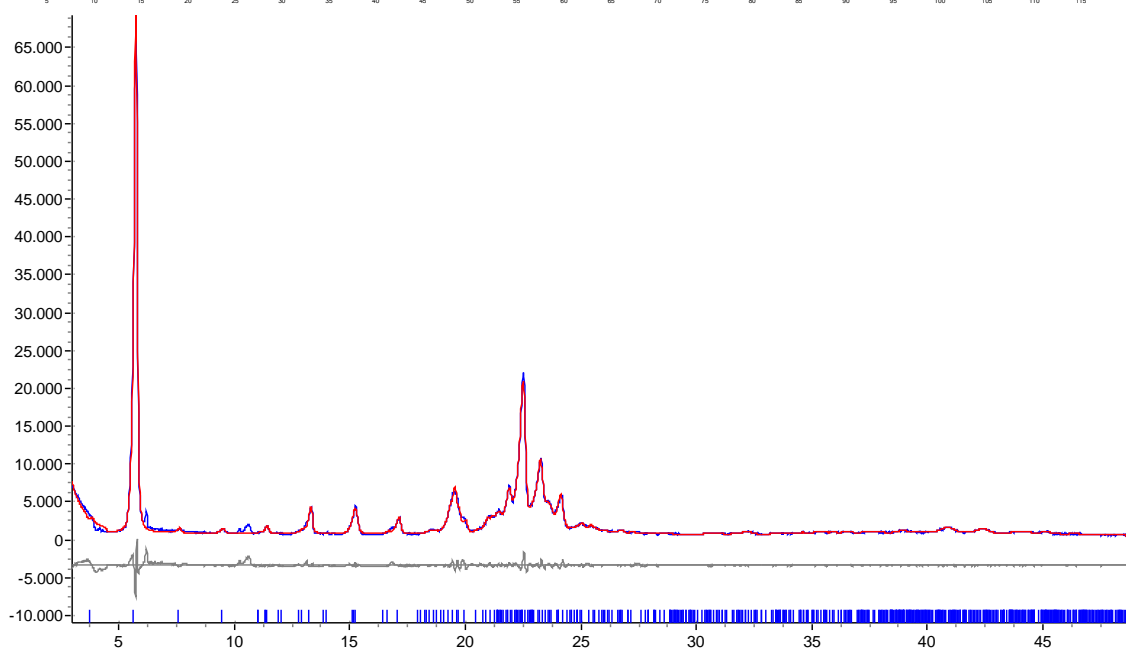
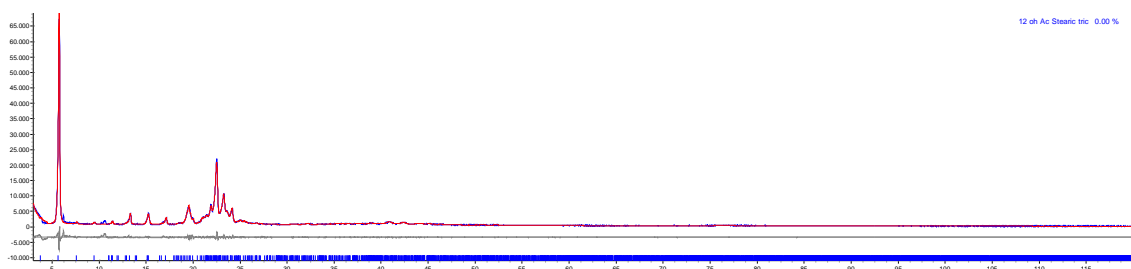
# ÁCIDO 12-HIDROXIESTEÁRICO PURO

## Triclínica Polimorfo A

Ajuste por Le Bail

Rexp : 3.23      Rwp : 8.99      Rp : 5.51      GOF : 2.79

Phase name	12 oh Ac Stearic tric
R-Bragg	1.285
Spacegroup	P1
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1820.84(27)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	186.1(20)
k: 1 LVol-IB (nm)	118.5(13)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	165.6(17)
Strain	
Strain L	0.129(18)
Strain G	0.06(14)
e0	0.038(25)
Lattice parameters	
a (Å)	8.03054(65)
b (Å)	48.3912(44)
c (Å)	4.85065(36)
alpha (°)	91.0581(70)
beta (°)	90.052(10)
gamma (°)	104.9511(73)



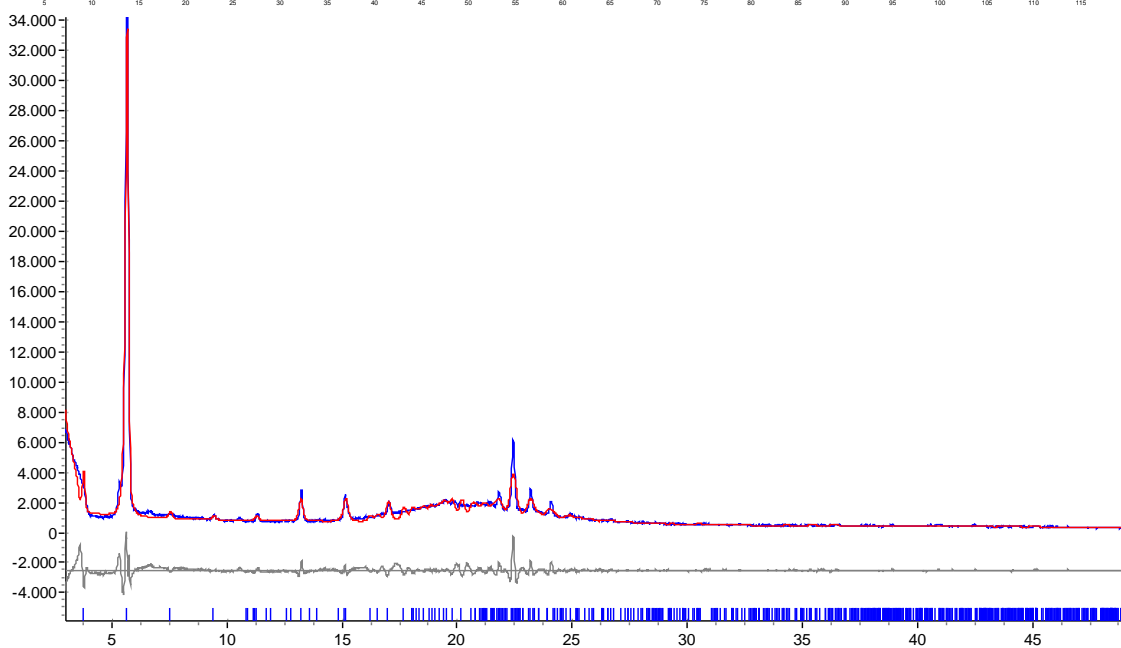
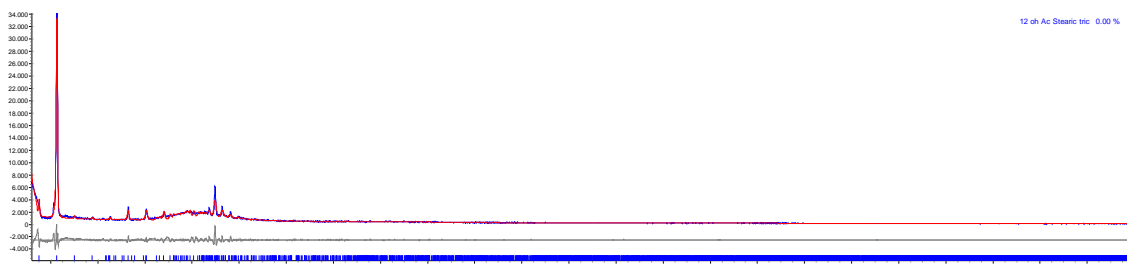
# ÁCIDO 12-HIDROXIESTEÁRICO CALENTADO

## Triclínica Polimorfo A

Ajuste por Le Bail

Rexp : 4.33    Rwp : 11.69    Rp : 8.40    GOF : 2.70

Phase name	12 oh Ac Stearic tric
R-Bragg	0.742
Spacegroup	P1
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1885.6(14)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	503(67)
k: 1 LVol-IB (nm)	320(760)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	400(1100)
Strain	
Strain L	0.688(43)
Strain G	1.014(45)
e0	0.359(13)
Lattice parameters	
a (Å)	8.1768(35)
b (Å)	48.784(22)
c (Å)	4.9119(22)
alpha (°)	91.229(15)
beta (°)	90.616(24)
gamma (°)	105.692(12)

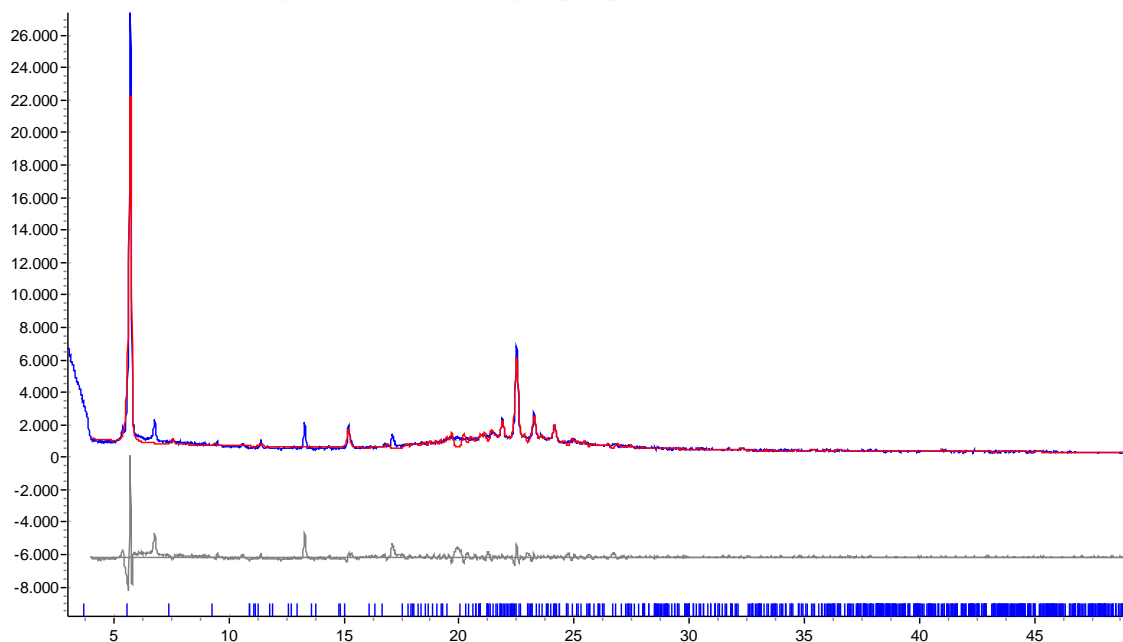
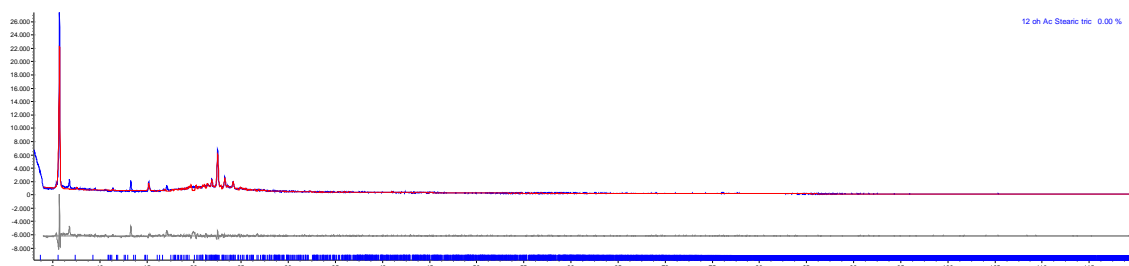


# ÁCIDO 12-HIDROXIESTEÁRICO PURO EN FENILOCTANO

## Triclínica Polimorfo A

Ajuste por Le Bail

Rexp : 5.00	Rwp : 13.58	Rp : 9.32	GOF : 2.72
Phase name	12 oh Ac Stearic tric		
R-Bragg	0.796		
Spacegroup	P1		
Cell Mass	0.000		
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1931.50(81)		
Wt% - Rietveld	0.000		
Strain			
Strain L	0.609(14)		
e0	0.1523(36)		
Lattice parameters			
a (Å)	8.1459(20)		
b (Å)	49.540(12)		
c (Å)	4.9601(11)		
alpha (°)	90.5349(84)		
beta (°)	91.4609(90)		
gamma (°)	105.1133(89)		



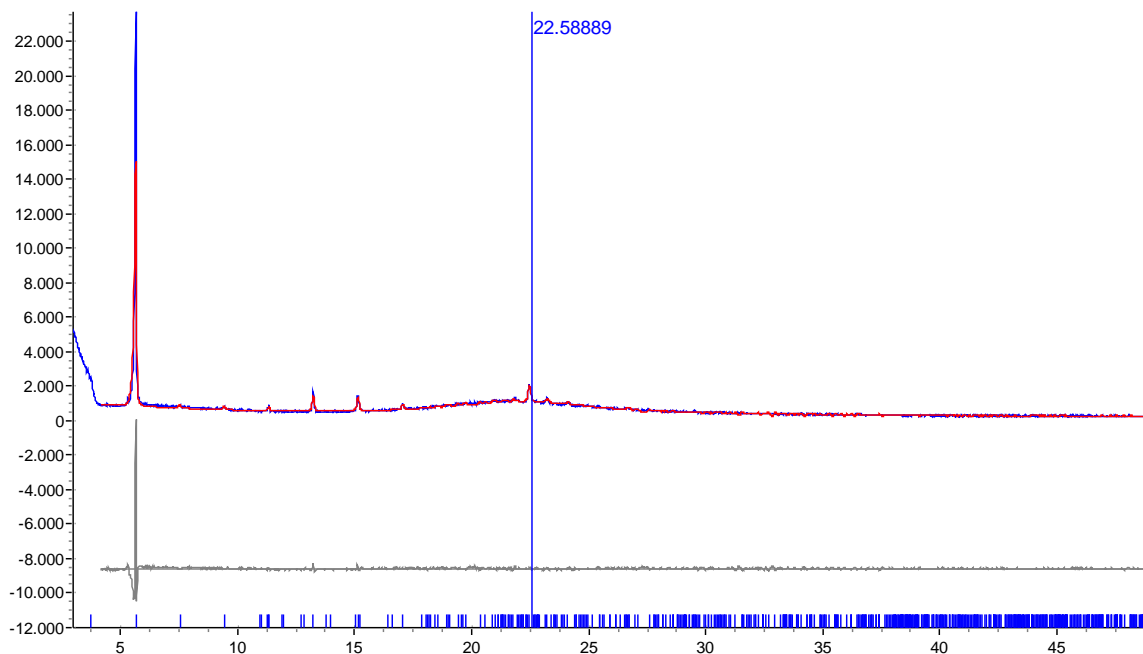
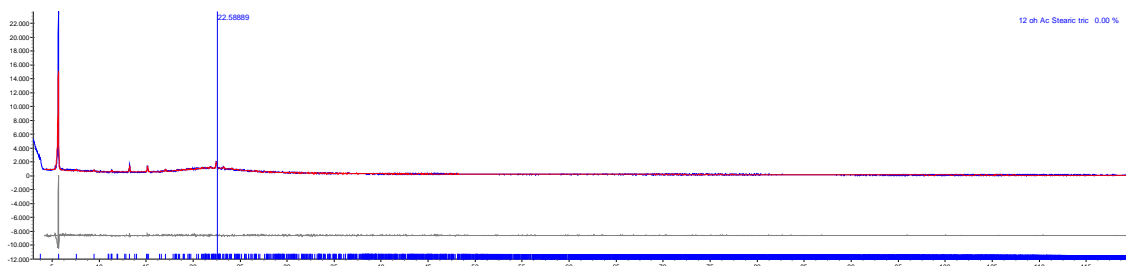
# ÁCIDO 12-HIDROXIESTEÁRICO PURO CALENTADO, DISUELTO Y SECADO

## Triclínica Polimorfo A

Ajuste por Le Bail

Rexp : 5.55    Rwp : 10.20    Rp : 6.89    GOF : 1.84

Phase name	12 oh Ac Stearic tric
R-Bragg	1.392
Spacegroup	P1
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1844.04(40)
Wt% - Rietveld	0.000
Strain	
Strain L	0.358(11)
e0	0.0894(28)
Lattice parameters	
a (Å)	8.0657(10)
b (Å)	48.4096(60)
c (Å)	4.89313(62)
alpha (°)	90.6138(38)
beta (°)	90.5938(47)
gamma (°)	105.1308(41)



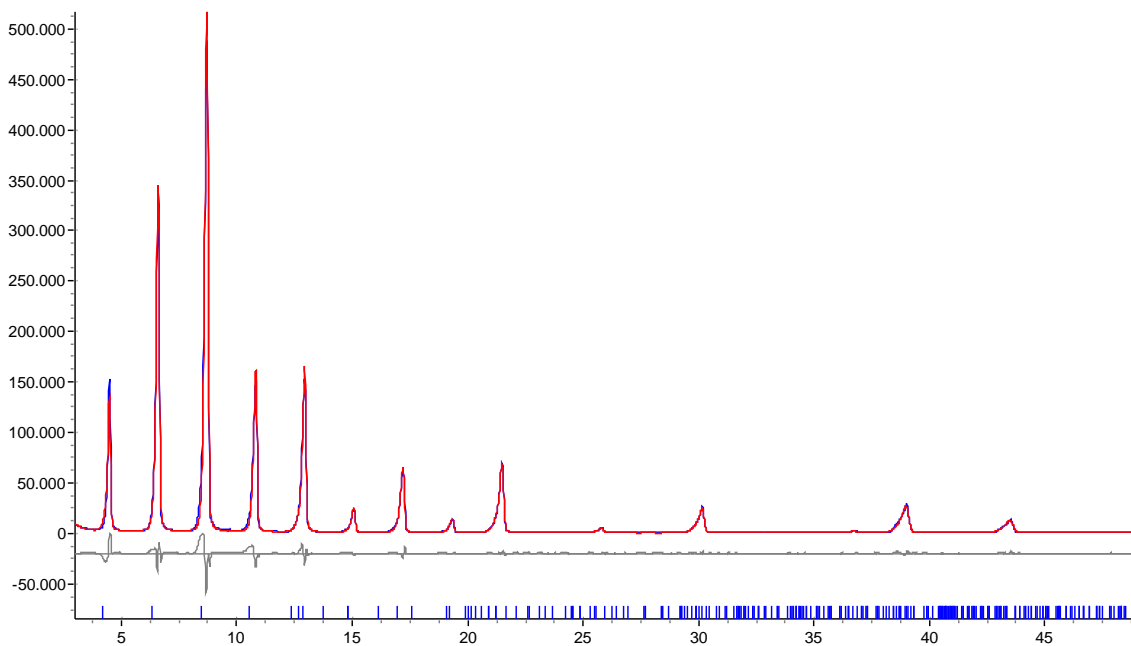
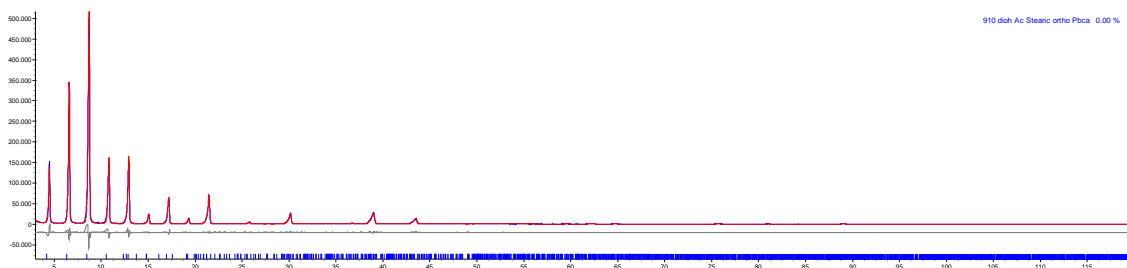
# ÁCIDO 9,10-DIHIDROXIESTEÁRICO PURO

## Ortorrómbica Pbca Polimorfo E<sub>0</sub>

Ajuste por Le Bail

Rexp : 1.70    Rwp : 11.93    Rp : 7.96    GOF : 7.03

Phase name	910 dioh Ac Stearic ortho
Pbca	
R-Bragg	0.290
Spacegroup	Pbca
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	3434.34(37)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	336.8(43)
k: 1 LVol-IB (nm)	214.4(27)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	299.8(38)
Strain	
Strain G	0.219(15)
e0	0.0547(38)
Lattice parameters	
a (Å)	7.26799(53)
b (Å)	5.64513(38)
c (Å)	83.7057(34)



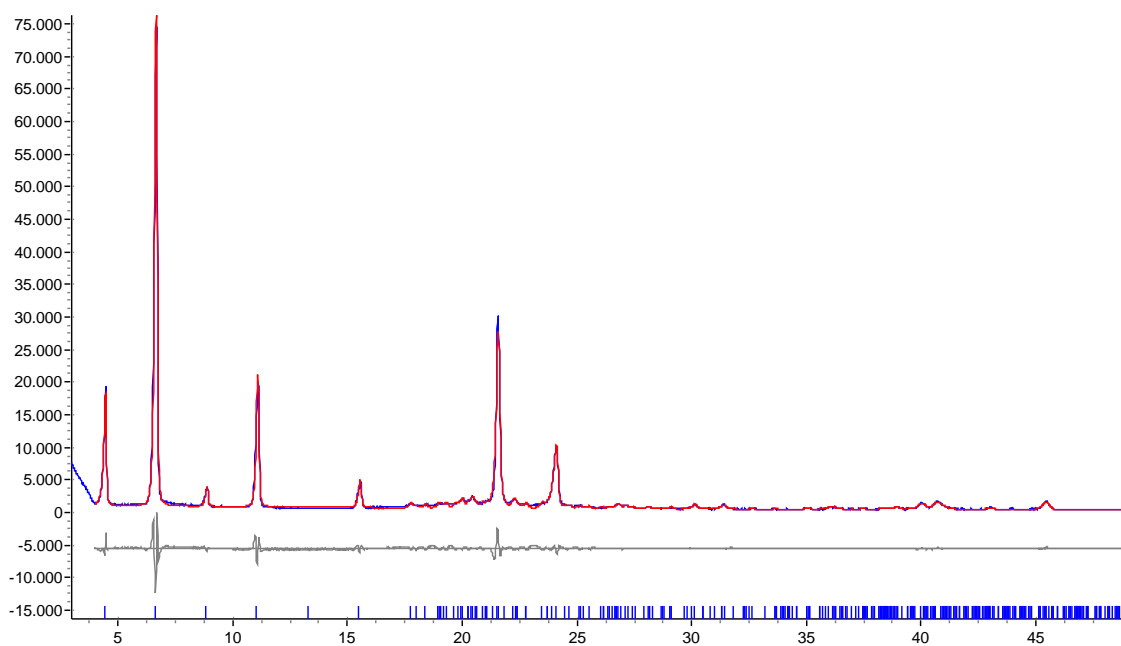
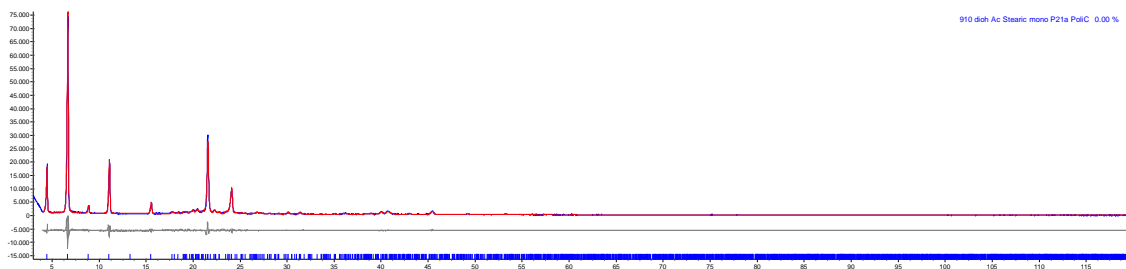
# ÁCIDO 9,10-DIHIIDROXIESTEÁRICO CALENTADO

## Monoclínica P21a Polimorfo C

Ajuste por Le Bail

Rexp : 3.69    Rwp : 10.23    Rp : 7.83    GOF : 2.77

Phase name	910 dioh Ac Stearic mono
P21a PolIC	
R-Bragg	0.544
Spacegroup	P21/a
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1857.57(24)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	486(18)
k: 1 LVol-IB (nm)	310(12)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	433(16)
Strain	
Strain L	0.173(10)
Strain G	0.354(16)
e0	0.1143(41)
Lattice parameters	
a (Å)	9.36114(65)
b (Å)	4.96706(22)
c (Å)	50.6083(38)
beta (°)	127.8708(50)



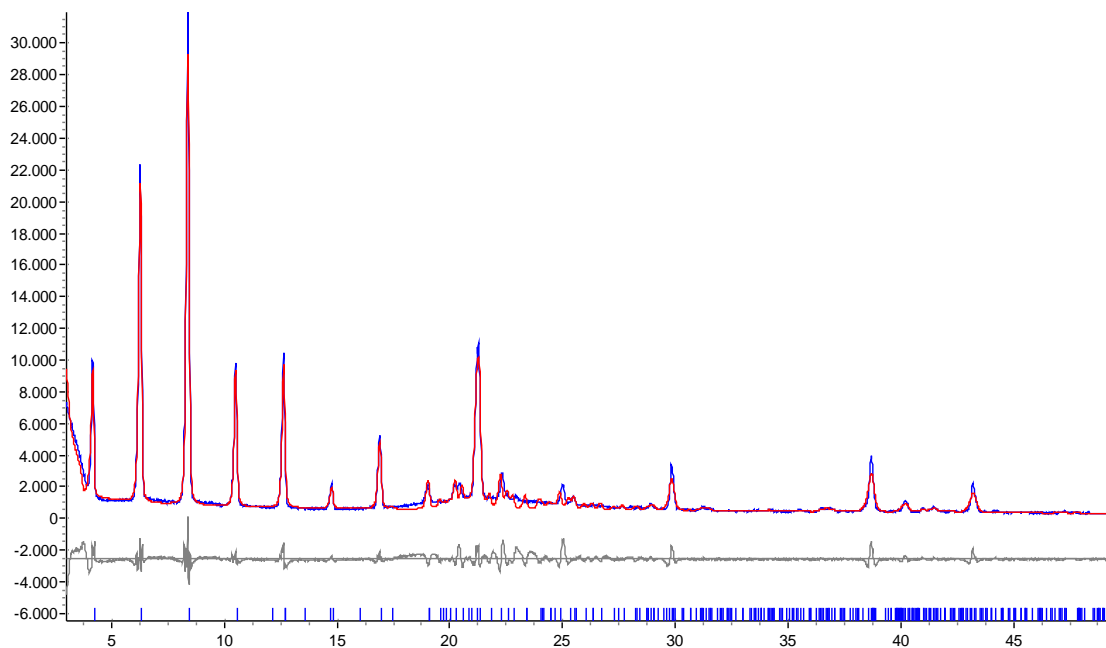
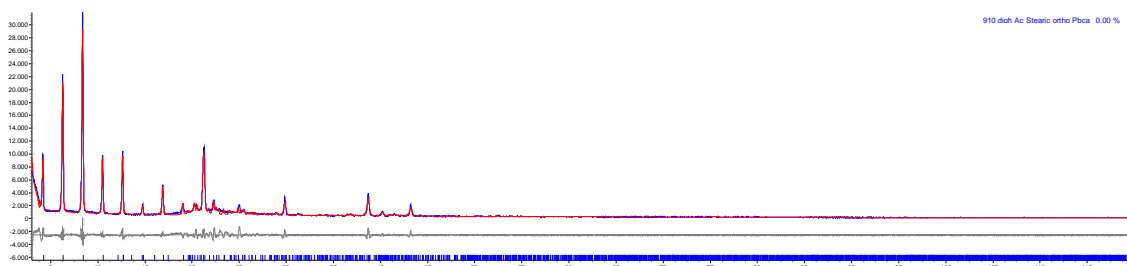
# ÁCIDO 9,10-DIHIIDROXIESTEÁRICO PURO EN 1-OCTANOL

## Ortorrónica Pbca Polimorfo E<sub>0</sub>

Ajuste por Le Bail

Rexp : 4.09    Rwp : 13.21    Rp : 9.31    GOF : 3.23

Phase name	910 dioh Ac Stearic ortho Pbca
R-Bragg	1.167
Spacegroup	Pbca
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	3535.20(55)
Wt% - Rietveld	0.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	649(18)
Cry size Gaussian (nm)	190.1(83)
k: 1 LVol-IB (nm)	137.5(47)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	145.0(54)
Strain	
Strain L	0.294(13)
Strain G	0.157(54)
e0	0.091(11)
Lattice parameters	
a (Å)	7.38007(71)
b (Å)	5.73232(56)
c (Å)	83.5647(63)



# ÁCIDO 9,10-DIHIDROXIESTEARÍCO PURO, CALENTADO, DISUELTO Y SECADO

## Monoclínica P21/a Polimorfo C mezclado con Polimorfo E<sub>m</sub>

Ajuste por Le Bail

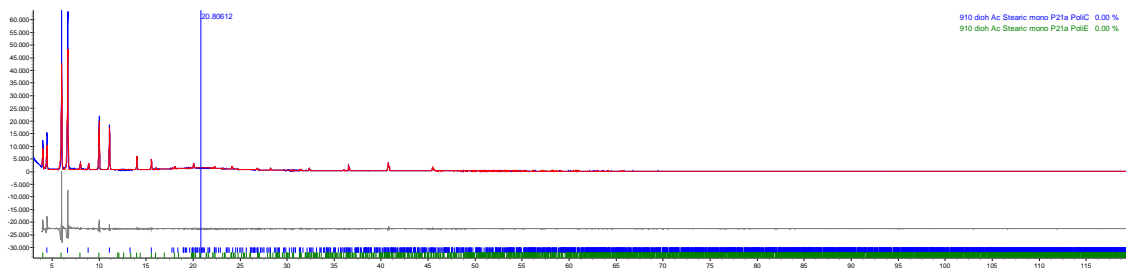
Rexp : 4.36      Rwp : 18.15      Rp : 11.19      GOF : 4.17

## Monoclínica P21/a Polimorfo C

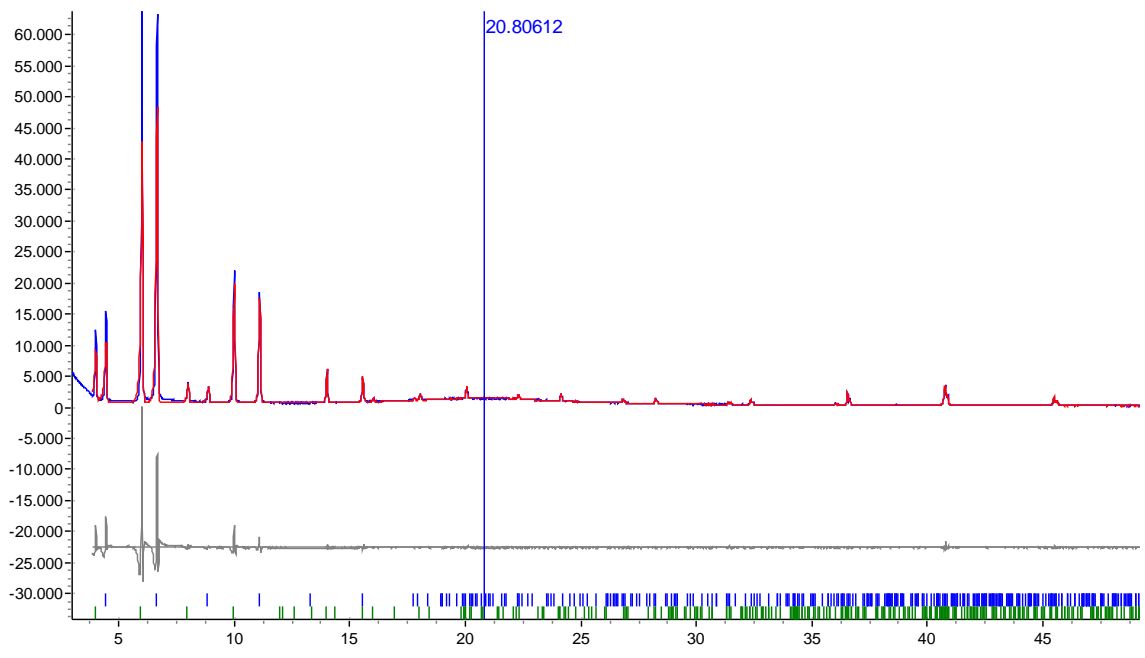
Phase name	910 dioh Ac Stearic mono P21a Polic
R-Bragg	1.982
Spacegroup	P21/a
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1857.963(83)
Wt% - Rietveld	0.000
Strain	
Strain L	0.0238(39)
e0	0.00593(97)
Lattice parameters	
a (Å)	9.35621(22)
b (Å)	4.97341(12)
c (Å)	50.8273(12)
beta (°)	128.2263(13)

## Monoclínica P21/a Polimorfo E<sub>m</sub>

Phase name	910 dioh Ac Stearic mono P21a Polie
R-Bragg	3.311
Spacegroup	P21/a
Cell Mass	0.000
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	1838.801(69)
Wt% - Rietveld	0.000
Strain	
Strain L	0.0127(36)
e0	0.00318(89)
Lattice parameters	
a (Å)	5.60451(12)
b (Å)	7.40538(15)
c (Å)	49.8449(10)
beta (°)	117.2708(13)







## ANEXO II

### ARTÍCULOS PUBLICADOS

M.D. Alba, M.A. Castro, S.M. Clarke, S. Medina, L. Messe y C. Millán. Application of the solid state NMR to the study of the alcohol/alkane mixtures adsorption onto graphite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 40 (2011) 138–143.

C. Sun, M.J. Bojdys, S.M. Clarke, L.D. Harper, A. Jefferson, M.A. Castro y S. Medina. Bulk and Adsorbed Monolayer Phase Behavior of Binary Mixtures of Undecanoic Acid and Undecylamine: Catanionic Monolayers. *Langmuir* 27(7) (2011) 3626-3637

T.K. Phillips, S.M. Clarke, T. Bhide, M.A. Castro, S. Medina y C. Millán. Monolayer Structures of Alkyl Aldehydes: Odd-Membered Homologues. *Thin Solid Films* 519(10). (2011) 3123-3127.

M.D. Alba, A.K. Bickerstaff, M.A. Castro, S.M. Clarke, S. Medina, C. Millán, M.M. Orta, E. Pavón y A.C. Perdigón. Phase Separation of Carboxylic Acids on Graphite Surface At Submonolayer Regime. *The European Physical Journal: Special Topics* 167. (2009) 151-156

M.D. Alba, M.A. Castro, S.M. Clarke, S. Medina, L. Messe, C. Millán, M.M. Orta y A.C. Perdigón. Preferential Adsorption From Binary Mixtures on Graphite: the N-Decane-N-Heptan-1-Ol System. *Journal of Physical Chemistry C* 113(8) (2009) 3176-3180.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Isotermas de adsorción tipo I para monocapas, II y III para multicapas, IV y V para superficies porosas con ciclo de histéresis para adsorción en la curva de la izquierda y de desorción en la derecha respectivamente y VI para una adsorción por pasos .....	22
Fig. 1.2. Capilar con diámetro variable .....	23
Fig. 1.3. Representación esquemática del modelo de Groszek [Ref. 14 Cap. 1] mostrando un registro molecular de una cadena de n-alcanos sobre la superficie-basal de grafito .....	24
Fig. 1.4. Representación esquemática de la interfase sólido / líquido. La flecha con leyenda (1) representa las técnicas penetrantes, la flecha con leyenda (2) representa las técnicas superficiales .....	26
Fig. 1.5. Termograma de unas 35 monocapas de heptilamina adsorbidas sobre grafito. El pico más intenso representa el cambio de fase de la mayor parte del material. El pico más pequeño representa el cambio de fase de la monocapa adsorbida [Ref. 53 Cap. 1] .....	28
Fig. 1.6. Diagrama esquemático de la dispersión cuasielástica incoherente de neutrones a partir de una muestra sólida y de una muestra líquida. El pico ancho corresponde a la fase fluida y el agudo a la fase sólida. La contribución del pico ancho al pico agudo se ha marcado con rayas [Ref. 59 Cap. 1] .....	29
Fig. 1.7. Intensidad de dispersión elástica incoherente de neutrones en función de la temperatura para (a) 7 monocapas de h-dodecano y 15 monocapas de d-octano y (b) 7 monocapas de d-dodecano y 15 monocapas de h-octano [Ref. 56 Cap. 1] .....	29
Fig. 1.8. Diagramas de difracción de 0,9 monocapas de ácidos carboxílicos desde el hexanoico hasta el tetradecanoico en número creciente de C. (a) para difracción de neutrones y (b) para difracción de Rayos X [Ref. 63 Cap. 1] .....	31
Fig. 1.9. Parámetros reticulares de los cristales bidimensionales adoptados por los alcanos con número impar de átomos de carbono (arriba) junto a las operaciones de simetría del grupo espacial bidimensional cm (abajo derecha) y una representación gráfica de estructuras seleccionadas (abajo izquierda) [Ref. 62 Cap. 1] .....	31
Fig. 1.10. Diagrama de fases mostrando la evolución las isotermas de adsorción de Xe sobre grafito entre 97 y 117 K en una superficie homogénea de grafito, donde $\theta$ es el grado de cubrimiento de xenón. Las temperaturas de las isotermas son: 97,4, 100,1, 102,4, 105,4, 108,3, 112,6 y 117,0 K [Ref. 85 Cap. 1] .....	34
Fig. 1.11. Orientación de los átomos en la fase conmensurada de xenón $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [Ref. 69 Cap. 1] .....	34
Fig. 1.12. Isotermas de adsorción de kriptón sobre grafito a 77,3 K mostrando la formación de sucesivas capas sobre la monocapa [Ref. 87 Cap. 1]. P/Po es la relación de la presión de vapor del kriptón gaseoso con respecto a la presión de vapor a 77,3 K. $\theta$ es grado de cubrimiento. Cada paso o cambio de pendiente representa que una nueva capa se está formando .....	35

Fig 1.13. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ estructura conmensurada de N <sub>2</sub> sobre grafito y la fase triangular inconmensurada calculada usando LEED. Las moléculas se representan como elipses. La transición de fase se observó entre 31 y 35 K [Ref. 89 Cap. 1] .....	36
Fig. 1.14. Estructura de fases de baja (LTP) y alta (HTP) temperatura de CD3F adsorbidas sobre grafito [Ref. 95 Cap.1]. Figura de [Ref. 10 Cap. 1] .....	37
Fig. 1.15. Molécula de alcano adsorbido sobre el plano basal del grafito [Ref. 13 Cap. 1]. Longitud de enlace C-C 1,54 Å, ángulo de enlace $\theta=105^\circ44'$ , ángulo planar $\phi=127^\circ8'$ .....	38
Fig. 1.16. Estructura cristalina de las monocapas de alcanos pares n-octano y n-decano adsorbidos sobre grafito [Ref. 62 Cap. 1] y los alcanos impares n-heptano y n-nonano [Ref. 61 Cap. 1]. Figura obtenida de [Ref. 10 Cap. 1] .....	39
Fig. 1.17. Ilustración esquemática de las estructuras bidimensionales adsorbidas sobre grafito descritas en [Ref. 63 Cap.1] para (a) el ácido dodecanoico y (b) el ácido undecanoico .....	41
Fig. 4.1. Pesasustancias de vidrio pyrex empleado para preparar una muestra con el grafito en su interior .....	74
Fig. 4.2. (a) Fotografía del portamuestras inicial montado adecuadamente en la cámara TTK 450. (b) Fotografía del portamuestras original. (c) Alzado, planta y perfil del portamuestras original .....	79
Fig. 4.3. Alzado, planta y perfil del portamuestras de transmisión propuesto .....	80
Fig. 4.4. Diferentes vistas del portamuestras de transmisión desarrollado .....	81
Fig. 4.5. Montaje del portamuestras de transmisión en la cámara TTK450 .....	81
Fig. 4.6. Imagen de la posición de incidencia del haz de Rayos X .....	82
Fig. 4.7. Espectros de <sup>2</sup> H NMR de 10 monocapas de d-heptanol adsorbido sobre grafito obtenidos a las siguientes temperaturas: 320 K (negro), 240 K (azul) y 210 K (rojo) .....	86
Fig. 4.8. Intensidad de la señal de <sup>14</sup> N NMR frente a la temperatura y factores que afectan a su intensidad [Ref. 17 Cap.4] .....	87
Fig. 4.9. Evolución de la intensidad de la señal de <sup>2</sup> H NMR de 10 monocapas de d-octanol adsorbido sobre grafito: (a) sin corregir el factor Q y ley de Curie, y, (b) tras corregir el factor Q y ley de Curie .....	89
Fig. 5I.1. (a) Diagrama de difracción de Rayos X para 1 (rojo) y 3 (azul) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, obtenidas a 22 °C. (b) Diagrama de difracción de neutrones para una monocapa de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito, sacado de la ref. [Ref. 2 Cap. 5I] .....	96
Fig. 5I.2. Diagramas de difracción para rampas de calentamiento cada 5 °C para 1 (izquierda) y 3 (derecha) monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito .....	97
Fig. 5I.3. Dispersión elástica incoherente de neutrones como función de la temperatura para 3 monocapas de ácido dodecanoico adsorbido sobre grafito sacada de la bibliografía [Ref. 3 Cap. 5I]. La línea vertical negra indica el punto de fusión para la mayor parte del material (izquierda) y la monocapa (derecha) y la horizontal discontinua el nivel del fondo [Ref. 3 Cap. 5I]. Se ha añadido un marco color violeta que marca las temperaturas obtenidas experimentalmente en este trabajo .....	98

Fig. 5I.4. Ilustración esquemática de las estructuras bidimensionales adsorbidas sobre grafito descritas en [Ref. 4 Cap. 5I] para (a) el ácido dodecanoico y (b) el ácido undecanoico .....	100
Fig. 5I.5. Diagramas de fases para la monocapa de las mezclas de ácido carboxílicos indicadas en condiciones de alto cubrimiento. Sacado de la referencia [Ref. 5 Cap. 5I] .....	100
Fig. 5I.6. Parte superior: Diagramas de VTXRD experimentales (puntos) y funciones de ajuste (líneas) para ácido undecanoico, C11 (lado izquierdo), ácido dodecanoico, C12 (lado derecho) y sus mezclas binarias adsorbidas sobre grafito para un cubrimiento total de 0.9 monocapas y las siguientes fracciones molares: (a) C11 1.0, C12 0.0; (b) C11 0.8, C12 0.2; (c) C11 0.6, C12 0.4; (d) C11 0.5, C12 0.5; (e) C11 0.4, C12 0.6; (f) C11 0.2, C12 0.8; (g) C11 0.0, C12 1.0. Las temperaturas están indicadas en los márgenes laterales. Una línea que sirve como guía visual marca las temperaturas de fusión 2D para cada composición. Parte inferior: ampliación de la zona en color gris de la parte superior incluyendo los patrones de difracción entre 10 y 20 °C. La línea sirve como guía visual y marca la evolución de la intensidad de los picos para cada temperatura .....	101
Fig. 5I.7. Izquierda: diagramas experimentales XRD (círculos negros) y funciones de ajuste (líneas violetas) obtenidas de combinaciones lineales de las empleadas para los componentes puros para diferentes composiciones del sistema undecanoico – dodecanoico adsorbido sobre grafito para un cubrimiento total de 0,9 monocapas (abajo: undecanoico puro). Columna derecha: funciones de ajuste (líneas violetas) mostrando la contribución de cada componente (líneas azules para el ácido undecanoico y líneas rojas para el ácido dodecanoico) .....	103
Fig. 5I.8. Comparación de las temperaturas de fusión del sistema C11/C12 en función de la composición y cubrimiento .....	105
Fig. 5II.1. Termogramas obtenidos por DSC para 40 monocapas de decano adsorbido sobre grafito .....	110
Fig. 5II.2. Espectros NMR de $^1\text{H}$ y $^2\text{H}$ de 7 monocapas de n-decano protonado y deuterado adsorbido sobre grafito en función de la temperatura .....	110
Fig. 5II.3. Intensidad relativa de señal de $^1\text{H}$ (a) y $^2\text{H}$ (b) NMR de Sólidos en función de la temperatura para 7 monocapas de n-decano, protonado y deuterado, adsorbidos sobre grafito .....	111
Fig. 5II.4. Intensidad relativa de señal de $^1\text{H}$ (a) y $^2\text{H}$ (b) NMR de Sólidos, tras corregir la intensidad por el efecto de Curier y factor Q, en función de la temperatura para 7 monocapas de n-decano, protonado y deuterado, adsorbidos sobre grafito .....	111
Fig. 5II.5. Termogramas obtenidos por DSC para: (a) 40 monocapas de decano adsorbido sobre grafito, (b) 40 monocapas de heptanol adsorbido sobre grafito, y (c) mezcla de heptanol y decano a diferentes composiciones .....	113
Fig. 5II.6. Diagrama de fases para el sistema heptanol/decano en presencia de grafito como función de la composición de la solución determinadas de las medidas por DSC: (●) transición de la monocapa, (▲) transición sólido-sólido de heptanol, (▲) transición eutéctica de la mayor parte de material, (■) y transición líquidus de la mayor parte de material .....	115
Fig. 5II.7. (a) Datos de IQNS de mezclas de heptanol/decano adsorbido sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones. (b) Figura expandida para el área de la monocapa .....	117

Fig. 5II.8. (a) Datos de señal de NMR de Sólidos para $^2\text{H}$ de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución. (b) Datos de señal de NMR de Sólidos para $^1\text{H}$ de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución. (c) Figura expandida de (a) para la zona de la monocapa. (d) Figura expandida de (b) para la zona de la monocapa .....	118
Fig. 5II.9. Valores de anchura completa a mitad de altura de (a) NMR de Sólidos para $^2\text{H}$ de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución, y (b) NMR de Sólidos para $^1\text{H}$ de mezclas d-heptanol/h-decano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución .....	119
Fig. 5II.10. Composición superficial de la mezcla heptanol/decano adsorbida sobre grafito en función de la composición de la mayor parte de material a partir de datos IQNS (●) y NMR (●) .....	120
Fig. 5III.1 Figuras 3D del espectro estático $^2\text{H}$ NMR del sistema d-heptanol .....	126
Fig. 5III.2. Datos de NMR de $^2\text{H}$ estático (izquierda) y NMR de $^1\text{H}$ (derecha) de (a,b) mezclas de d-heptanol/h-decano, (c,d) mezclas de d-heptanol/h-octano y (e,f) mezclas de d-octanol/h-octano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución .....	127
Fig. 5III.3. Datos de NMR de $^2\text{H}$ estático (izquierda) y NMR de $^1\text{H}$ (derecha) de (a,b) mezclas de d-heptanol/h-decano, (c,d) mezclas de d-heptanol/h-octano y (e,f) mezclas de d-octanol/h-octano adsorbidas sobre grafito en función de la temperatura para un rango de composiciones de disolución .....	128
Fig. 5III.4. Composición superficial de: (a) mezclas d-heptanol/h-decano, (b) mezclas d-heptanol/h-octano y (c) mezclas d-octanol/h-octano adsorbidos sobre grafito como función de la composición de la mayor parte de material .....	130
Fig. 5III.5. Determinación experimental de la composición de alcohol de la monocapa en función de la composición de la mayor parte del material .....	132
Fig. 5III.6. Composición superficial de alcohol en función de la composición de la mayor parte de material: (a) mezclas d-heptanol/h-decano, (b) mezclas d-heptanol/h-decano y (c) mezclas d-octanol/h-octano. Los datos experimentales se representan como puntos y las funciones de ajuste como líneas .....	133
Fig. 5III.7. Fracción molar de alcohol para un cubrimiento de monocapa del 95% como función de la relación relativa de tamaño .....	134
Fig. 5IV.1. Distintos polimorfos para los ácidos carboxílicos. En el caso B y E se muestran además los dos politipos que cada uno puede formar. Los polimorfos A y C se representan para el ácido láurico y los polimorfos B y E para el ácido esteárico .....	142
Fig. 5IV.2. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para los ácidos: esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos para mostrar los picos de menor intensidad .....	144

Fig. 5IV.3. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para el ácido esteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a 150 °C y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo), disuelto en feniloctano en una disolución 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (azul), y calentado a 150 °C y enfriado lentamente a temperatura ambiente y posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (verde claro y verde oscuro, este último es el anterior multiplicado por 3), en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos .....	144
Fig. 5IV.4. Diagramas de difracción de rayos X del ácido esteárico calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado, en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. En rojo el diagrama obtenido tras una medida inicial y en negro tras pasar un mes. Se observa como la parte amorfa disminuye y aumenta la proporción del polimorfo C con respecto al B <sub>0</sub> .....	145
Fig. 5IV.5. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido esteárico con los tratamientos realizados .....	147
Fig. 5IV.6. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para el ácido 12-hidroxiesteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a 150 °C y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo y violeta, este último el anterior multiplicado por 3), disuelto en feniloctano en una disolución de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (azul claro y azul oscuro, este último el anterior multiplicado por 3), y calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en feniloctano en una concentración de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (verde), en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa. Para algunos rangos se presentan ampliaciones de los barridos .....	149
Fig. 5IV.7. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido 12-hidroxiesteárico con los tratamientos realizados .....	150
Fig. 5IV.8. Diagramas de difracción de rayos X de los compuestos puros para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico sin ningún tratamiento (negro), calentado a 150 °C y posteriormente enfriado lentamente a temperatura ambiente (rojo y violeta, este último el anterior multiplicado por 5), disuelto en octanol en una disolución de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (azul claro y azul oscuro, este último el anterior multiplicado por 10), calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en octanol en una concentración de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado (verde), en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. No se muestra el total de ángulos barridos, hasta 120° 2θ al no presentar picos de intensidad representativa .....	152
Fig. 5IV.9. Diagramas de difracción del ácido 9,10-dihidroxiesteárico calentado a 150 °C y enfriado y posteriormente disuelto en octanol en una concentración de 5-10 mg/cm <sup>3</sup> y secado, en un rango de ángulos de 3 a 30° 2θ. En rojo el diagrama obtenido tras una medida inicial y en negro tras pasar un mes. Se observa como la parte amorfa disminuye y aumenta la proporción del polimorfo C con respecto al E <sub>m</sub> .....	153
Fig. 5IV.10. Representación esquemática de la evolución de los polimorfos del ácido 9,10-dihidroxiesteárico con los tratamientos realizados .....	155
Fig. 5IV.11. Termogramas obtenidos por DSC para aproximadamente 60 monocapas de ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico adsorbido sobre grafito .....	157
Fig. 5IV.12. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido esteárico adsorbido sobre grafito .....	159



Fig. 5IV.13. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido 12-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito .....	160
Fig. 5IV.14. Diagramas de difracción de rayos X experimentales a temperatura variable (puntos) y mejores ajustes para el conjunto de valores representados como puntos (líneas) para 0,9 (izquierda) y 3 monocapas (derecha) de ácido 9,10-hidroxiesteárico adsorbido sobre grafito .....	161
Fig. 5IV.15. Imágenes STM obtenidas para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c) .....	162
Fig. 5IV.16. Ilustración esquemática de la estructura $p2$ para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c) .....	165
Fig. 5IV.17. Imágenes STM obtenidas y la superposición de la Ilustración esquemática de la estructura $p2$ para ácido esteárico (a), ácido 12-hidroxiesteárico (b) y ácido 9,10-dihidroxiesteárico (c) .....	166
Fig. 5IV.18. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido esteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo C (a), la estructura 2D obtenida tipo $p2$ (b) y una posible estructura con polimorfo A (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D .....	169
Fig. 5IV.19. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido 12-hidroxiesteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo A (a), la estructura 2D obtenida tipo $p2$ (b) y una posible estructura con polimorfo $E_m$ (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D .....	169
Fig. 5IV.20. Ilustraciones esquemáticas de la estructuras del ácido 9,10-dihidroxiesteárico, para el caso de la muestra inicial usada en STM con estructura correspondiente a polimorfo $E_o$ (a), la estructura 2D obtenida tipo $p2$ (b) y una posible estructura con polimorfo A (c), que resulta ser la más semejante a la obtenida en la estructura 2D .....	170

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Valores de sección eficaz de dispersión incoherente por enlace ( $\sigma_{inc}$ ) en barns (1 b (barns) = $10^{-28}$ m <sup>2</sup> ) .....	28
Tabla. 4.1. Datos físico-químicos de los ácidos carboxílicos, alcoholes y alcanos empleados .....	72
Tabla 4.2. Valores teóricos y experimentales para las diferentes combinaciones de ácidos undecanoico y dodecanoico medidos por XRD .....	74
Tabla 4.3. Valores teóricos y experimentales para las diferentes combinaciones de ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico medidos por XRD .....	75
Tabla 4.4. Valores teóricos y experimentales para los de ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y 9,10-dihidroxiesteárico medidos por DSC .....	76
Tabla 4.5. Valores experimentales y técnicas para caracterizar las combinaciones de: n-decano, n-octano, 1-heptanol y 1-octanol. Los valores para IQNS en n-decano se obtienen de la bibliografía .....	76
Tabla 4.6. Sistemas y Temperaturas examinadas mediante XRD para el sistema ácido undecanoico-dodecanoico y para los ácidos esteáricos puro e hidroxilados .....	84
Tabla. 5IV.1. Polimorfos y politipos formados por el ácido esteárico obtenidas de ref. [Ref. 5 Cap. 5IV] .....	141
Tabla. 5IV.2. Polimorfos formados por el ácido esteárico, grupo espacial, y parámetros reticulares correspondientes .....	145
Tabla. 5IV.3. Parámetros para evaluar la calidad del ajuste. Por $Y$ se representan las intensidades obtenidas en cada paso del barrido a las que se multiplica por un factor de peso $w$ , mientras por $I$ las intensidades sin tratamiento. Los subíndices $o$ indican que es un valor observado y $c$ que es un valor calculado. La $m$ para el caso con pesos representa cada valor del sumatorio y la $k$ es para el caso sin pesos. La $M$ es el número de datos observados y la $P$ el número de parámetros refinados. Los valores prima (') presentan restado el fondo ( $Bkg$ ) al término intensidad observada del denominador. Con fondo amarillo se presentan los valores usados en este trabajo .....	146
Tabla. 5IV.4. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido esteárico .....	147
Tabla. 5IV.5. Polimorfos formados por el ácido 12-hidroxiestéarico .....	149
Tabla. 5IV.6. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido 12-hidroxiestéarico .....	150
Tabla. 5IV.7. Polimorfos formados por el ácido 9,10-dihidroxiestéarico .....	153

Tabla. 5IV.8. Parámetros de calidad del ajuste por el método de Le Bail de los barridos obtenidos para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico .....	154
Tabla 5IV.9. Temperaturas y entalpías de las transiciones másicas y de la monocapa de los ácidos para un cubrimiento de aproximadamente 60 monocapas .....	158
Tabla 5IV.10. Parámetros estructurales determinados para las monocapas de ácidos carboxílicos con número de átomos de carbono de 6 a 14 y calculados para ácido esteárico .....	163
Tabla 5IV.11. Parámetros estructurales para las monocapas adsorbidas del ácido esteárico, el ácido 12-hidroxiesteárico y el ácido 9,10-dihidroxiesteárico .....	163
Tabla 5IV.12. Valores de área y empaquetamiento como resultado del cociente del número de moléculas por celda unidad ( $Z$ ) y el área de celda unidad en un plano. Se ha realizado para el plano donde principalmente se extienden espacialmente las moléculas, para los ácidos esteárico, 12-hidroxiesteárico y ácido 9,10-dihidroxiesteárico, en varias de sus estructuras .....	168