

## ANEXOS

### ANEXO I. CAFEÍNA.

La cafeína es un alcaloide perteneciente al grupo de las metilxantinas (1,3,7-trimetilxantina), en estado puro es un sólido cristalino blanco. Fue aislada por primera vez en 1820 por el químico alemán Friedrich Ferdinand Runge.

Se encuentra en forma natural en las hojas, semillas y frutos de más de 60 plantas, entre las que se pueden mencionar, hojas de té, nueces de cola, café y granos de cacao. También se encuentra en el chocolate, plantas de yerba mate y guaraná.

#### Propiedades físico-químicas



**Figura I.1:** Molécula de cafeína

Punto de Fusión	238 °C
Punto de Ebullición	178 °C
pKa	14 (24°C)
Densidad	1,23 g/cm <sup>3</sup>

**Tabla I.1:** Propiedades químicas de la cafeína

En estado puro, la cafeína es un polvo blanco de sabor amargo. La solubilidad de la cafeína a 25 °C es 21 mg/ml y aumenta conforme aumenta la temperatura. Su peso molecular es 194,19 g/mol.

Es un estimulante que actúa sobre el sistema nervioso central, incrementa la actividad motora, el rendimiento intelectual y disminuye la fatiga y el sueño. Dosis altas pueden producir ansiedad y disforia, así como trastornos del sueño. Fisiológicamente, la cafeína aumenta la presión arterial, la frecuencia respiratoria y la diuresis. Todos los efectos que produce son dependientes de la dosis.

También ejerce su efecto estimulante en la totalidad del sistema nervioso, aumentando por tanto la motilidad voluntaria y la refleja. Incrementa la presión arterial y la frecuencia respiratoria y taquicardia, produciendo diuresis y estimulando la liberación de adrenalina.

En sistema cardiovascular actúa estimulando el corazón, incrementa la frecuencia cardiaca y la fuerza de contracción, y además aumenta la presión arterial de forma transitoria.

La cafeína también provoca la disminución del flujo sanguíneo cerebral, por vasoconstricción, aliviando de esta manera las cefaleas o migrañas.

Otro efecto importante es que aumenta la secreción de jugos -como el ácido clorhídrico y la pepsina- en el estómago. Esta acción la convierte en una droga irritante de la mucosa gástrica; pero, a su vez, tiene acción antiespasmódica en la vesícula.

La cafeína posee también un leve efecto diurético; aumenta la capacidad de trabajo muscular, refuerza la contracción y produce un muy pequeño efecto en los pulmones, dilatando los bronquios.

Finalmente está presente en productos cosméticos debido a que también presenta propiedades anticelulíficas (favorece la lipólisis), antioxidantes y reafirmantes.

## **ANEXO II. SÓLIDOS POROSOS.**

Los materiales porosos son de gran interés por sus aplicaciones como catalizadores, soportes de catalizadores, adsorbentes y templantes para otros materiales. Un material poroso idealmente debería tener una distribución de poro uniforme y además presentar estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, así como una elevada área superficial y un gran volumen de poros.

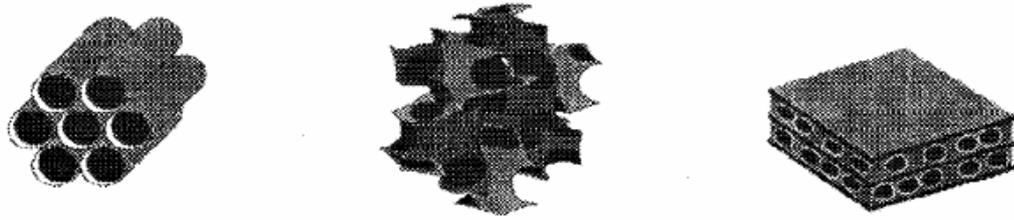
La IUPAC divide los sólidos porosos en tres clases, atendiendo a al tamaño de sus poros: microporosos (poros  $< 2$  nm), mesoporosos, (poros entre 2 y 50 nm) y macroporos ( $> 50$  nm). Un ejemplo de material microporoso son las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con estructuras tridimensionales periódicas, pero que debido a su tamaño de poro ( $< 1,2$  nm) no son apropiados para procesos en los que intervienen moléculas grandes. Por tanto, para ciertas aplicaciones son necesarios materiales con tamaños de poro mayores.

### **Materiales mesoporosos ordenados**

La síntesis del primer material mesoporoso ordenado se describió en una patente archivada en 1969 [20]. Sin embargo, debido a la falta de análisis no se determinaron apropiadamente las características del material obtenido.

En 1992, la compañía Mobil Oil describió de nuevo la síntesis de este material [5], el MCM-41; consiste en una estructura hexagonal altamente ordenada de poros cilíndricos unidimensionales, con una distribución estrecha de tamaño de poros; sin embargo, sus paredes son amorfas.

Dentro de esta familia también se encuentran otros materiales ordenados en una fase cúbica (MCM-48) o en fase laminar (MCM-50), con la morfología final del material dada por la proporción inicial de sílice/tensoactivo. Pero sin duda el más importante y el más estudiado es el MCM-41.



*Figura II.1: Estructura hexagonal, cúbica y laminar de un material mesoporoso ordenado*

Estos materiales fueron preparados por hidrólisis de una fuente de sílice adecuada en la presencia de surfactantes catiónicos, seguido por la eliminación cuidadosa del templante por tratamiento térmico.

Se han sintetizado también estructuras mesoporosas en medio ácido, o bien utilizando agentes tensoactivos no iónicos, aminas neutras o copolímeros tribloque.

Zhao y colaboradores [5] utilizaron como tensoactivos copolímeros tribloque del tipo  $PEO_x PPO_y PEO_x$  para preparar materiales mesoporosos con más alta resistencia. Sobre estos materiales las unidades de PEO y las especies catiónicas de la sílice son ensambladas por medio de interacciones electrostáticas en medio ácido. Dependiendo del tamaño del grupo PEO, se obtienen estructuras bien de tipo hexagonal SBA-15 o bien de tipo cúbico SBA-16. En comparación con el MCM-41 tanto el SBA-15 como el SBA-16 tienen un espesor de pared mayor (2 a 6 nm) y su diámetro de poro puede variar de 3 a 30 nm dependiendo de las condiciones en que se realice la síntesis.

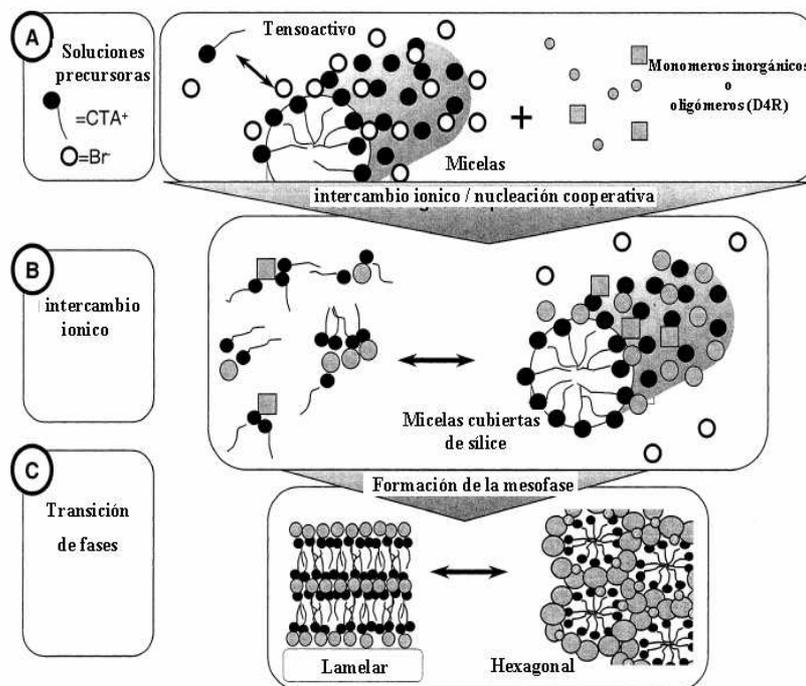
Al utilizar Pluronic 123 para la síntesis de SBA-15, las cadenas de PEO a temperatura ambiente son hidrofílicas mientras que las cadenas de PPO son hidrofóbicas lo que hace que se formen micelas cilíndricas directas con la cadena de PEO hacia fuera. Por este motivo, los materiales calcinados no sólo tienen mesoporos ( $d_p > 2$  nm), sino que además hay microporos ( $d_p < 2$  nm), generados por las cadenas de PEO, interaccionando entre ellas mismas, lo que conduce a una estructura compleja en la que la corona de sílice microporosa rodea a los mesoporos.

## Mecanismos de síntesis de materiales mesoporosos

El mecanismo de formación de los materiales mesoporosos es complicado, ya que durante su síntesis se generan interacciones específicas entre las fases orgánica e inorgánica. Durante la formación del material el continuo movimiento de las micelas varía debido a los cambios ocurridos en el ensamblaje y a las interacciones de aquéllas con los oligómeros de la fuente de sílice.

En la síntesis de materiales mesoporosos los agentes estructurantes de la materia son agregados de moléculas de surfactante sobre las que condensa la sílice adoptando una estructura determinada.

En un principio se propuso el mecanismo de Cristal Líquido (LCT). Aquí, el surfactante hace de agente estructurante [21]. Pero posteriormente se llegó a la conclusión de que son las interacciones inorgánicas-orgánicas de tipo electrostático [5] las determinantes en la formación de la fase mesoporosa final. Es decir, no es necesario que se forme el cristal líquido para que se establezca el sistema sílice/surfactante.



**Figura II.2:** Mecanismo de interacciones inorgánicas-orgánicas de tipo electrostático.

Así en función de las interacciones que gobiernan la formación del material se distinguen varios tipos de mecanismos de estructuras mesoporosas:

*Mecanismo con surfactantes iónicos;*

S<sup>+</sup>T, Es el mecanismo habitual de síntesis, en medio alcalino. Está basado en interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada, cargada negativamente (T<sup>-</sup>) y el surfactante de tipo catiónico (S<sup>+</sup>).

Este mecanismo se da en la formación de materiales mesoporosos como MCM-41, MCM-48, MCM-50.

*Mecanismo con surfactantes no iónicos;*

Se pueden emplear surfactantes no iónicos tipo copolímeros de poli (óxidos de etileno y/o propileno) que se protonan en medio ácido dando lugar a especies catiónicas. En este caso el mecanismo es similar al que se presenta con un surfactante catiónico.

Este mecanismo se da en la formación de materiales mesoporosos SBA-14, SBA-15, SBA-16.

### **ANEXO III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

Todos los materiales porosos ordenados que se han sintetizado se han caracterizado mediante diferentes técnicas:

- XRD para conocer la estructura ordenada del material.
- TGA para cuantificar la cafeína encapsulada y para estudiar la estabilidad térmica del material y la presencia de agua.
- FTIR para determinar la presencia de sílice y de aditivo así como para conocer si el aditivo ha sido alterado químicamente durante la síntesis.
- Adsorción con N<sub>2</sub> para conocer la superficie específica del material así como su volumen de poro y la distribución del tamaño de poros.
- DLS para determinar el tamaño de las micelas formadas.
- TEM para conocer el ordenamiento de los materiales a nivel de poros

#### **1. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Es una técnica que consiste en determinar las variaciones de masa que se producen en una sustancia sólida a medida que se aumenta la temperatura de forma lineal desde la temperatura ambiente hasta una temperatura específica en una atmósfera controlada.

Se suele trabajar con atmósfera inerte y se registran los cambios de masa en el sólido debidos a las descomposiciones térmicas o a las volatilizaciones. Las muestras se depositan en crisoles de alúmina de 70 µl de capacidad y los ensayos se realizan en una termobalanza.

En este trabajo se han realizado análisis termogravimétricos a las muestras para determinar la cantidad de cafeína encapsulada.

El equipo es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, el mecanismo para controlar y programar la temperatura, un registrador y un equipo para trabajar a vacío o en atmósfera controlada. Las temperaturas se miden por medio de termopares.

El este caso, el equipo utilizado es el Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star<sup>e</sup> System del Departamento de IQTMA de la Universidad de Zaragoza. El programa utilizado variaba la temperatura de 25 °C hasta 750°C con una rampa de 10°C/min utilizando un flujo de N<sub>2</sub> de 30 ml/min y permaneciendo 15 minutos a la temperatura de 750 °C.



*Figura III.1: Equipo TGA Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star<sup>e</sup> System*

## **2. Difracción de Rayos X. (XRD)**

Esta técnica permite observar la estructura ordenada del material, conocer la distancia entre los centros de los poros y la distancia entre los planos. Una de sus ventajas es que se trata de una técnica no destructiva y es necesaria muy poca cantidad de muestra.

El fundamento de la difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus iones, átomos o moléculas constituyentes, siendo la distancia entre ellos del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se

cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg**:  $2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda$ , que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

El equipo utilizado fue Siemens Diffraktometer D5000. Las medidas se han realizado con una intensidad de 20 mA y una tensión de 40 kV. Se ha utilizado la radiación del Cu ( $\lambda = 0,15418$  nm).

### 3. Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica espectroscópica, se puede identificar un compuesto y analizar la composición de una muestra. Se utilizó para determinar la presencia de sílice y de aditivo en los materiales sintetizados. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4.000-400$   $\text{cm}^{-1}$ ) se utiliza para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

Cuando la muestra es atravesada por un rayo de luz infrarroja, se registra la cantidad de energía absorbida a cada longitud de onda; utilizando una transformada de Fourier se miden todas las longitudes de onda a la vez, y a partir de ahí se puede trazar un espectro de absorbancia o transmitancia, el cual recoge a qué longitudes de onda la muestra absorbe infrarrojo pudiéndose así interpretar los enlaces presentes.

Las muestras se mezclaron con bromuro potásico (translúcida al rayo de luz infrarroja) para formar las correspondientes pastillas y llevar a cabo las determinaciones. El equipo utilizado fue el IRAffinity-1 Shimadzu.



**Figura III.2:** Espectrómetro FTIR IRAffinity-1 Shimadzu

#### 4. Análisis de adsorción. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

El método BET se utiliza para estudiar algunas de las propiedades de los materiales relacionadas con su porosidad, como por ejemplo, la superficie específica o área BET, el volumen de poros o la distribución del tamaño de poros.

El análisis consiste en la adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido y el método BET se basa en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para llenar una monocapa (y por lo tanto el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para estimar la cantidad de gas adsorbido que es necesario para formar una monocapa se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m} \frac{P}{P_0}$$

Se pueden utilizar numerosos adsorbatos. Los más empleados son N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub>, algunos hidrocarburos como benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta.

El más ampliamente utilizado es el N<sub>2</sub> ya que además de cubrir todo el rango de porosidad, se trata de un gas que interacciona muy débilmente con la mayoría de sólidos.

En este trabajo la caracterización de las muestras se hizo mediante adsorción con N<sub>2</sub>. Previamente los sólidos fueron calcinados como se describe en el apartado 2.

El equipo utilizado fue el TriStar 3000 V6.08 A.



*Figura III.3: Equipo TRISTAR 3000*

## 5. Dispersión dinámica de la luz (DLS)

Con esta técnica se estima el tamaño de partículas en suspensión. Para ello mide el movimiento browniano de las partículas; lo que se mide son las fluctuaciones en la intensidad de la luz a causa del movimiento browniano de las partículas, y esto es registrado en un detector. No se trata de un método directo, sino que se obtiene un coeficiente de difusión con el que calcular el tamaño de partícula. Lo que se obtiene es el diámetro hidrodinámico. Se relaciona la difusión de las partículas con su tamaño.

$$\text{Ecuación de Stokes-Einstein: } D = \frac{kT}{3\pi\eta d_H}$$

Cada material tiene una concentración óptima para el análisis en DLS, es importante que el movimiento de las partículas sea aleatorio y éstas no sedimenten.

En este caso lo que se midió fue el tamaño de las micelas formadas antes de añadir el TEOS a las disoluciones.

El equipo utilizado para llevar a cabo los análisis fue el Brookhaven 90 Plus del Departamento de IQTMA.



*Figura III.4: Brookhaven 90 Plus*

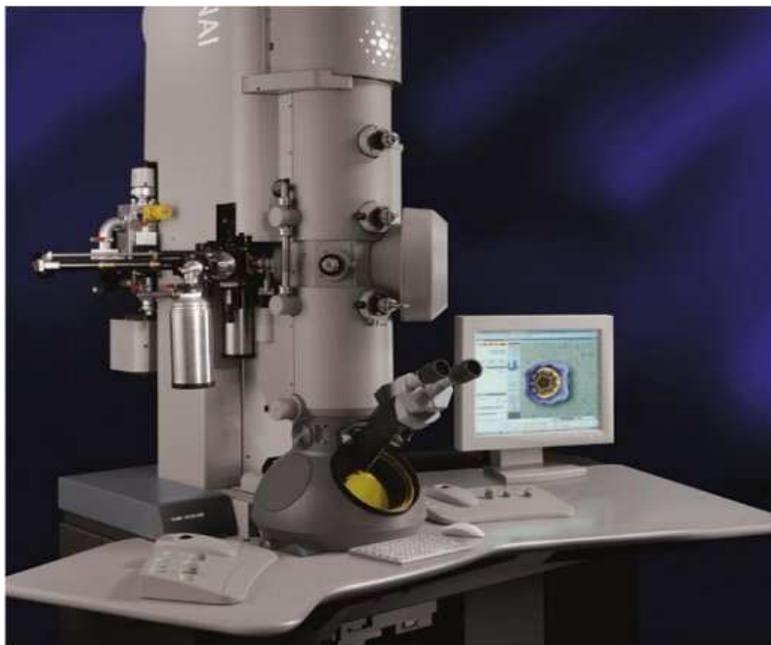
## 6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución (1-2 Å) pudiendo así conocer si existe algún tipo de orden en los poros del material.

La relevancia de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) radica en su capacidad de determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y atómico (hasta 0.85 Å), para posteriormente correlacionarla con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas y electrónicas en el nivel macroscópico. Con TEM puede realizarse análisis químico en diferentes niveles y obtener la distribución de la composición química en la muestra desde un nivel micro hasta nanométrico.

Un haz de electrones incidente, de elevada energía, atraviesa la muestra y estos electrones que la atraviesan son los que forman la imagen: El microscopio electrónico de transmisión proyecta electrones a través de una muestra muy delgada para producir una imagen bidimensional en una pantalla fosforescente. La nitidez de un área particular de la imagen es proporcional al número de electrones que son transmitidos a través de la muestra. En este caso la muestra debe ser muy fina (espesores < 100nm), no es una técnica para muestras masivas, ya que los electrones no podrían atravesarla.

En este trabajo se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai T20 con un haz de electrones de 200 kV.



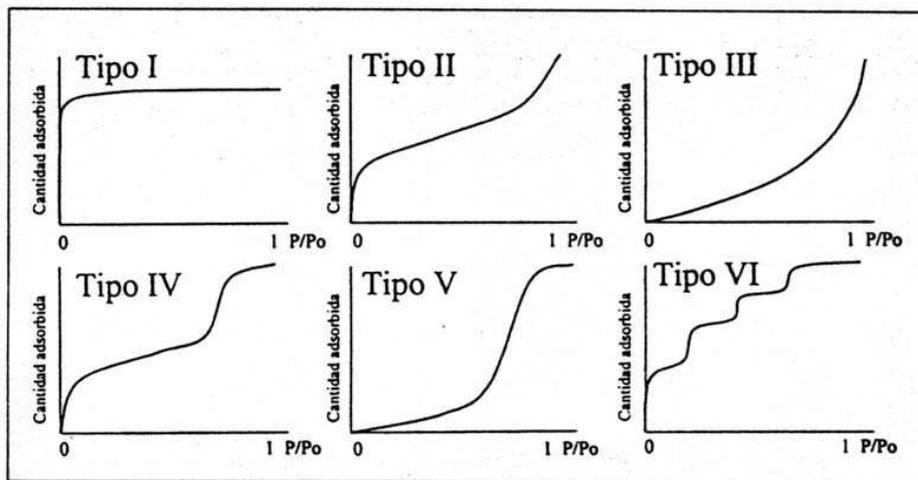
*Figura III.5: Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai T20*

## ANEXO IV. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

El proceso de adsorción se lleva a cabo en la superficie de los sólidos. Esta superficie normalmente no es completamente plana. En el caso de los sólidos porosos la adsorción ocurre en los poros, y la forma de las isothermas dependerá del tamaño que tengan los poros del sólido.

Las isothermas de adsorción se definen como la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido y la presión de equilibrio (o presión relativa) a una temperatura constante.

Las isothermas dan información de cómo es la estructura porosa de un sólido. La IUPAC establece 6 tipos distintos de isothermas de adsorción. En la figura III.1 se muestra esta clasificación.



**Figura IV.1:** Clasificación de Isothermas de Adsorción según la IUPAC.

Isotherma Tipo I: se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es propia de materiales microporosos.

Isotherma Tipo II: característica de sólidos macroporosos y no porosos.

Isotherma Tipo III: indica una débil interacción entre adsorbato y adsorbente. Es poco frecuente.

Isotherma Tipo IV: característica de sólidos mesoporosos. A presiones relativas intermedias ocurre un incremento importante de la cantidad adsorbida y ocurre

mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La histéresis está relacionada con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar.

Isoterma Tipo V: similar a la de tipo III, también indica interacción débil entre adsorbato y adsorbente. Presenta histéresis.

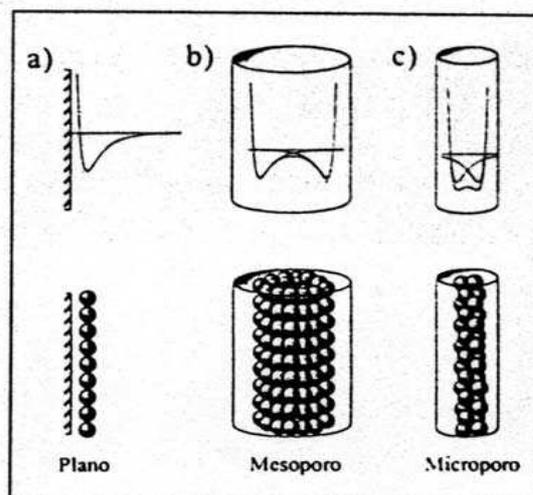
Isoterma VI: característica de superficies no porosas muy uniformes. Es muy poco frecuente.

Si el poro es lo suficientemente ancho, las moléculas se irán absorbiendo formando una monocapa, y conforme aumenta la cantidad de adsorbida, el adsorbato se va ordenando en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso característico de mesoporos se conoce como condensación capilar y viene definida por la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\sigma_{sv}V_s}{RT r} \cos\theta$$

Donde  $\sigma_{sv}$  y  $V_s$  son la tensión superficial y el volumen molar del adsorbato,  $r$  el tamaño de poro del adsorbente y  $\theta$  el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Cuando el tamaño de poro disminuye, el potencial de adsorción aumenta de forma significativa y provoca el solapamiento de las paredes del poro (figura III.2c). Así, para un adsorbato dado, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.



**Figura IV.2:** Esquema de adsorción física en: a) superficie plana; b) mesoporo; c) microporo