



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

DESARROLLO DE UNA ESTRATEGIA EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACION DE SOLES DE ZrO_2 - TiO_2 A PARTIR DEL PROCESO SOL - GEL

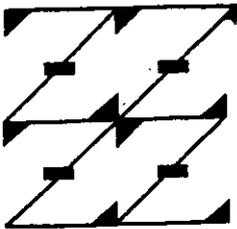
T E S I S

Que para obtener el titulo de:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

JAIME RIVERA ARIAS

Asesor: M. en C. ROBERTO MENDOZA SERNA



LOHUMANO
EJE
DENUESTRA REFLEXION

México, D.F.

2000

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/003/2000.

ALUMNO: RIVERA ARIAS JAIME
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<i>Presidente:</i>	<i>Q. Yolanda García Rojas</i>
<i>Vocal:</i>	<i>M. en C. Roberto Mendoza Serna</i>
<i>Secretario:</i>	<i>I.Q. Mario Barroso Moreno</i>
<i>Suplente:</i>	<i>M. en C. Esteban Minor Pérez</i>
<i>Suplente:</i>	<i>M. en C. Néstor Noé López Castillo</i>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 4 de Enero del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

AGRADECIMIENTOS

A MI MADRE:

Por ser una persona excepcional que me ha brindado un gran apoyo moral, dándome todo su cariño y comprensión, enseñándome a valorar la vida aún en los momentos más difíciles. Gracias por guiar mi vida con energía, Gracias por estar conmigo.

A MI PADRE:

Porque desde pequeño ha sido para mi un hombre grande que siempre he admirado, que me supo inculcar el valor del estudio, siendo para mi la mejor herencia. Gracias por todo lo que me enseñaste papá, aunque ya no estés conmigo, siempre te llevaré presente en el corazón.

A ellos mi respeto y admiración por siempre:

Mi padre Ing. GODOFREDO RIVERA CASTILLO,

Mi madre EDITH ARIAS GORGORITA

A MI ASESOR:

Por el gran apoyo brindado, así como por todas sus valiosas contribuciones que hicieron posible este trabajo.

INDICE GENERAL

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
1.-INTRODUCCIÓN	3
1.1 RESEÑA HISTÓRICA.....	4
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL PROCESO SOL GEL	7
2.1 CONCEPTOS BÁSICOS	7
2.2 DEFINICIÓN DEL PROCESO	8
2.3 RUTAS PRINCIPALES	12
2.4 PRECURSORES UTILIZADOS	15
2.4.1 Soluciones acuosas de sales inorgánicas	15
2.4.2 Alcóxidos metálicos	16
2.5 ETAPAS DEL PROCESO	27
2.5.1 Etapa de preparación del gel	28
2.5.2 Etapa de post- gelación	32
2.6 EFECTO DEL CATALIZADOR	37
2.7 MODIFICACIÓN QUÍMICA	40
2.8 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO	40
2.8.1 Ventajas	40
2.8.2 Desventajas	41
2.9 APLICACIONES	42
2.10 DESARROLLO DEL PROCESO	49
2.10.1 Escalas de operación	50

<u>3. PROPUESTA EXPERIMENTAL</u>	52
3.1 TRABAJOS PREVIOS DE TiO_2 - ZrO_2	53
3.1.1 Estrategia no. 1 propuesta por Qunyin Xu	53
3.1.2 Estrategia no. 2 propuesta por J.R. Bartlett	55
3.1.3 Estrategia no. 3 propuesta por Jingly Fung	56
3.2 MODELO DE CARGA PARCIAL	57
3.2.1 Descripción del modelo	58
3.2.2 Aplicación del modelo	60
3.3 PROPUESTA EXPERIMENTAL	63
3.3.1 Aspectos considerados para la obtención de soles homogéneos	64
3.3.2 Reactivos empleados.....	67
3.3.3 Descripción experimental del sistema ZrO_2 - TiO_2 preparado con ISOH	67
3.3.4 Descripción experimental del sistema ZrO_2 - TiO_2 preparado con acacH	68
3.4 DIAGRAMA DE BLOQUES	70
3.5 DIAGRAMA EXPERIMENTAL	71
<u>4. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA</u>	72
4.1 TIEMPOS DE GELACIÓN	72
4.2 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA	74
<u>5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES POR UV- vis</u>	75
5.1 ESPECTROSCOPÍA	75
5.2 ESPECTROSCOPÍA UV- vis	75

<u>6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</u>	83
<u>7. CONCLUSIONES</u>	85
<u>8. BIBLIOGRAFÍA</u>	86

SIMBOLOGÍA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO

ISOH = ISOEGENOL

AcacH = ACETILACETONA

PrOH = ALCOHOL n-PROPÍLICO

UV-vis = ULTRAVIOLETA VISIBLE

M = METAL

R = RADICAL ALQUILO

O = OXÍGENO

DCCA = CAOLIN

Zr = ZIRCONIO

Ti = TITANIO

ROH = ALCOHOL

tg = TIEMPO DE GELACIÓN (PARA ESTE TRABAJO EN PARTICULAR)

MeO = METANOL

EtO = ETANOL

PrO = PROPANOL

BuO = BUTANOL

δ = CARGA PARCIAL

TEOS = TETRAETIL ORTOSILICATO

N = NUMERO DE COORDINACIÓ

Z = ESTADO DE OXIDACIÓN

RESUMEN

La investigación científica en México en lo que respecta a ciencia de materiales se ha incrementado notablemente en los últimos años, debido a que se requieren materiales cada vez más sofisticados en diversos ámbitos industriales. Sin embargo, en la gran mayoría de los trabajos publicados se menciona el empleo de métodos tradicionales para la elaboración de materiales, que requieren grandes cantidades de energía y por supuesto costos muy elevados, lo que origina un estancamiento en la elaboración de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Esto sucede por el mínimo interés que se le da a esta ciencia en nuestro país, así como por el poco dominio que se tiene con respecto a otros métodos más versátiles o prácticos para la elaboración de nuevos materiales.

Por lo tanto el propósito de este trabajo es conjuntar y poner a disposición las bases teóricas del proceso Sol-Gel el cual es un método novedoso y práctico, cuya característica particular es la producción de materiales muy puros a temperatura y presiones normales, representándonos con ello un ahorro muy significativo de energía en comparación con los métodos tradicionales que pueden ocurrir a más de 1000 °C. El enfoque principal de este trabajo fue desarrollar una metodología experimental mediante este proceso para la elaboración de soles homogéneos de $ZrO_2 \cdot TiO_2$, con amplias ventajas a nivel industrial, ya que permite la elaboración de soportes catalíticos, membranas de ultrafiltración, fabricación de fibras, etc.

Es por ello que el desarrollo de ésta estrategia experimental contribuye a la investigación en la elaboración de nuevos materiales con muy diversas aplicaciones tecnológicas utilizadas en la actualidad y permite demostrar lo práctico que resulta el empleo del proceso Sol-Gel.

OBJETIVOS

GENERAL:

Obtener experimentalmente soles homogéneos de ZrO_2 / TiO_2 empleando la técnica Sol-Gel

PARTICULARES:

- 1.- Desarrollar una técnica experimental para la preparación de soles homogéneos de ZrO_2 / TiO_2 .
- 2.- Variar las composiciones de Zr y Ti para establecer cuáles son los límites en que se obtienen soles homogéneos.
- 3.- Determinar el punto de condensación mínima de los soles homogéneos de ZrO_2 / TiO_2 .
- 4.- Caracterizar las soluciones empleando espectroscopía UV-vis.

CAPÍTULO

1

1.INTRODUCCIÓN

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales, en los últimos años el permanente desafío tecnológico ha comenzado a requerir materiales cada vez más sofisticados y especiales. Debido a esto se ha iniciado el desarrollo de una rama en la ingeniería que se ocupa de los mismos: llamada ciencia de los materiales. Esta ciencia es una disciplina que utiliza elementos de química, física e ingeniería para desarrollar nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas, enfocándose principalmente en estudiar la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales con el fin de mejorarlos [1,2].

La ciencia de los materiales se ha auxiliado desde hace aproximadamente 20 años de una herramienta experimental que no se había utilizado extensivamente, conocida como técnica Sol-Gel. Recientemente esta técnica ha logrado un enorme desarrollo y se ha comenzado a examinar con gran interés las etapas del proceso en cuestión , estableciendo a su vez las bases para un futuro desarrollo tecnológico .

El interés del proceso surge realmente a partir de la investigación de un método para producir vidrios homogéneos con propiedades mejoradas, en un inicio los estudios fueron enfocados principalmente en la fabricación de vidrios de sílice y silicato, extendiéndose posteriormente a muchos compuestos y cerámicas, los cuales son difíciles de obtener por fusión, por este motivo fue necesario emplear un método más versátil y flexible que permitiera producir componentes ópticos y productos más delicados como lentes y espejos con una mayor precisión elaborados a bajas temperaturas, creados sin necesidad de pulirse después.

Posteriormente se inició la búsqueda de métodos para obtener piezas monolíticas a partir de geles de tamaño adecuado , los cuales se podían sintetizar sin el uso de técnicas que requirieran temperaturas y presiones elevadas. Al mismo tiempo la posibilidad de mejorar la estructura de los materiales ya existentes hasta el momento, proporcionó un comportamiento muy similar con los resultados obtenidos en años más recientes con cerámicas avanzadas, significando con ello un conocimiento más sistemático del proceso Sol-Gel que ha servido de base para las investigaciones realizadas en la actualidad.[3]

Se puede decir entonces, que la tecnología se adelantó a la ciencia en el área de Sol-Gel. Por lo que, actualmente hay un avance considerablemente práctico en los estudios de aplicaciones de la ciencia Sol-Gel.[4]

1.1 RESEÑA HISTORICA.

El gran interés en la técnica Sol-Gel para la producción de materiales cerámicos y vidrios comenzó a mediados del siglo pasado con los trabajos de investigadores como Ebelmen y Graham desarrollaron geles de sílica. A través de sus investigaciones observaron que la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) en medio ácido producía óxido de silicio (SiO_2), en una forma muy parecida al vidrio. A partir de ese momento se empezaron a producir fibras y lentes ópticos monolíticos. Sin embargo eran necesarios tiempos de secado extremadamente largos (de 1 año o más) con el fin de que el material se fracturase y formase un polvo fino, por esa misma razón el descubrimiento tuvo poco interés científico [5].

En 1845 Ebelmen reportó la formación de un sólido transparente, a través de una hidrólisis lenta de éster de silicio, apuntó que existía la posibilidad de que se emplearan en la creación de instrumentos ópticos. Sin embargo, su

descubrimiento fue casual y no resultado de una búsqueda sistemática como una alternativa para producir vidrio.

En el periodo de los años 1920-1940, se estudió ampliamente la preparación, los usos, así como las propiedades del SiO_2 . En esta época se realizaron también las preparaciones de geles mixtos sílica-alúmina, y fue cuando Geffcken reconoció, a principios de 1930, que los alcóxidos podían utilizarse en la preparación de películas de óxidos. Fue que a finales de ese mismo año surgió una de las aplicaciones más importantes de ese proceso, la preparación de catalizadores sólidos; el proceso Sol-Gel resultó ideal para controlar propiedades que son importantes para dicha aplicación, por ejemplo porosidad, composición, resistencia, forma, etc, [5,6].

En 1948 se reconoció la importancia de las reacciones en solución que dan lugar a la formación de la interfase solución - sustrato, la cual es un requisito indispensable para este proceso, así como las reacciones en estado sólido a bajas temperaturas para la formación de hidróxidos y coprecipitados, algunos combinados con polvo de varios óxidos [7].

En los años 1950-1960 Roy y colaboradores reconocieron las ventajas que ofrecía el proceso sol-gel y lo emplearon para sintetizar una gran cantidad de óxidos cerámicos nuevos, que incluían elementos como: Al, Si, Ti, Zr, etc., éstas cerámicas no podían ser fabricadas por los métodos tradicionales conocidos hasta entonces. En este mismo periodo se desarrolló a partir de TEOS (Tetraetil Ortosilicato) el primer sistema multicomponente. Además otro investigador llamado Iler desarrolló comercialmente polvos de sílica coloidal. Finalmente, en este periodo los procesos sol-gel fueron empleados para la preparación de combustibles de reactores nucleares.

En 1969, cuando Dislich y Hinz elaboraron la base química para la preparación de óxidos multicomponentes, la cual consistió en desarrollar los mecanismos de reacción de hidrólisis y condensación de alcóxidos, solo se conocían los principios básicos de las reacciones químicas y de la tecnología del proceso, a pesar de ello ya se tenía un conocimiento más exacto de que cualquier tipo de óxido multicomponente que podía ser sintetizado a través del proceso Sol-Gel [6].

Para 1980, esta técnica abrió un gran número de oportunidades para la mejora de materiales existentes y la síntesis de nuevos materiales, obteniéndose una gran uniformidad en las propiedades del material final, por ejemplo tamaño de poro, etc. [8].

En la década pasada creció el interés en este proceso, un interés que se ha visto estimulado por diferentes factores; se han efectuado una gran cantidad de conferencias internacionales cuya finalidad principal ha sido establecer los fundamentos científicos para una nueva era en la preparación de materiales cerámicos avanzados así como de vidrios de alta tecnología.

Actualmente la técnica Sol-Gel ha abierto en los últimos años, opciones de síntesis de nuevos materiales obteniéndose una gran uniformidad en las propiedades del material final, que antes solo era posible lograr bajo condiciones elevadas de temperaturas y un ambiente controlado que se requerían para el desarrollo de nuevos productos. La velocidad con la que se ha desarrollado la técnica sol-gel, esta limitada principalmente por cuestiones de tipo económico, pero la oportunidad de sintetizar nuevos y mejores materiales han representado una alternativa para hacer de la técnica sol-gel una de las más factibles económicamente.

CAPÍTULO

2

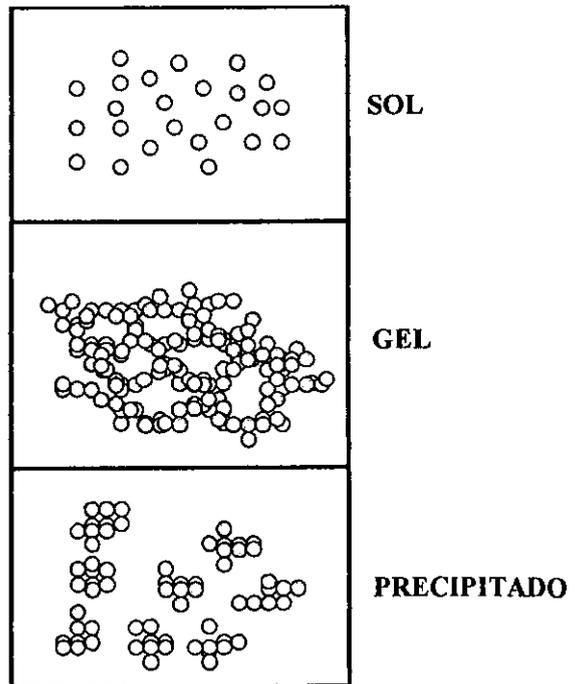
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL PROCESO SOL- GEL

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS DEL PROCESO SOL-GEL

Antes de hacer una descripción general del proceso Sol-Gel, es necesario definir algunos conceptos útiles para un mejor entendimiento del mismo.

donde la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como las de atracción de Van der Waals y las cargas eléctricas superficiales. Un Sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (ver fig.2.1); Un Aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una Emulsión es una suspensión de pequeñas gotas de un líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas, de las cuales se pueden obtener materiales cerámicos.

Figura 2.1: Diferencia entre la formación de un gel y la precipitación de un sol [10]:



El Sol Polimérico se define como uno en el cual, la fase sólida contiene partículas de óxido no densas, más grandes de 1nm, el cual, es el rango de los coloides. Ahora bien, si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en la molécula que se pueda formar, si una molécula alcanza dimensiones microscópicas, de manera que se extienda a través de la solución, se dirá que esta sustancia es un gel. El punto de Gel es el tiempo (o grado de reacción) en el cual, el último enlace es formado para completar una siguiente molécula [9].

Así un Gel es una sustancia que contiene una estructura atómica sólida continua, conteniendo una fase líquida (ver fig. 2.1). La continuidad da la estructura sólida de elasticidad al gel. La característica del gel no es obviamente el tipo de enlace: los geles poliméricos son eslabonados covalentemente, los geles se forman por enlaces de cadena y algunos geles particulares por fuerzas de Van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles como en sistemas particulares o permanentes como en sistemas poliméricos.[9]

2.2 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL:

El proceso Sol-Gel consiste en la polimerización de un Sol, para obtener un Gel, donde los precursores principalmente utilizados son los alcóxidos metálicos. El proceso es influenciado por el pH, el cociente molar H_2O /alcóxido y el disolvente. La ruta específica utilizada (polimérica o coloidal), determina las propiedades de los productos finales (figura 2.2). La comprensión de los mecanismos de reacción (hidrólisis y condensación) y los efectos del pH en los tiempos de polimerización, permite un mejor control de las reacciones ya mencionadas. El proceso Sol-Gel más común se basa en la hidrólisis y

En este proceso, si dos compuestos metálicos son usados, se obtiene un óxido binario, con tres un óxido ternario, las posibilidades son entonces infinitas, debido a esto, recientemente se han estado estudiando diferentes elementos para poder establecer la compatibilidad entre ellos. Algunos de los cuales se muestran a continuación (figura 2.3)

Figura 2.3: Principales elementos empleados en el proceso sol-gel [11]:

TABLA PERIODICA

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

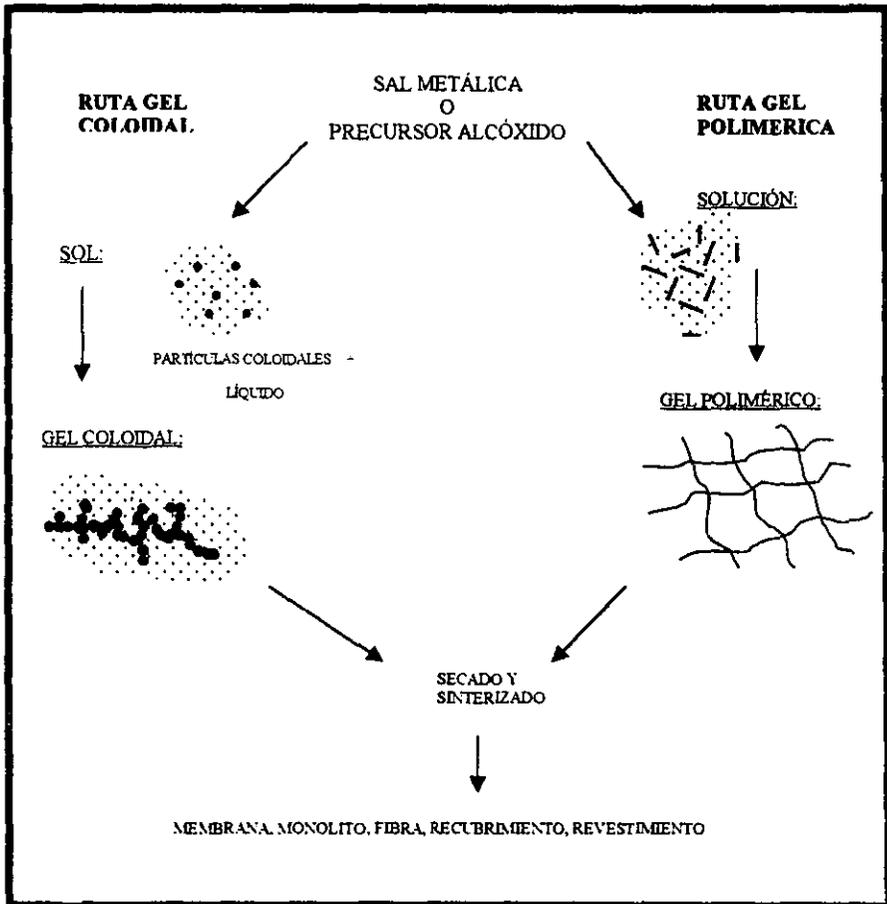
72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Elementos utilizados
 Elementos no utilizados

2.3 RUTAS PRINCIPALES DEL PROCESO SOL-GEL [12].

El proceso sol-gel puede ser dividido en dos rutas principales (POLIMÉRICA O COLOIDAL) las cuales se pueden apreciar en el siguiente diagrama:

Figura 2.4: principales rutas del proceso:



En ambos casos un precursor es hidrolizado mientras simultáneamente una condensación o reacción de polimerización ocurre. Cabe Resaltar que el parámetro más importante a controlar es la velocidad de hidrólisis con respecto a la velocidad de policondensación. El precursor que se utiliza es una sal inorgánica o un componente metal orgánico.

En las etapas iniciales, la química ha sido descrita por Livage [13]. Este autor indica que para generar una ruta coloidal se requiere de una velocidad de Hidrólisis más rápida por lo cual es necesario utilizar un precursor con un exceso de agua. Los rangos de tamaño de partícula dependen del sistema y condiciones del proceso. El tamaño de los aglomerados puede ser reducido por manipulación de la carga eléctrica en las partículas, por incremento de la concentración de la suspensión y por manipulación de la superficie (potencial Z) de las partículas del sol, la suspensión coloidal es transformada a una estructura gel consistente de cadenas unidas de partículas o aglomerados. La gelación tiene lugar básicamente debido a un efecto electrolítico, es decir, gelación física.

Otros investigadores como Partlow y Yoldas [14] han discutido que la densidad de empaque en el tiempo de gelación puede variar (el volumen de gelación) dependiendo de la carga en las partículas. Esto significa que el pH y la naturaleza del electrolito tienen un efecto importante en el tiempo de gelación y volumen del material, ya que esto determina la fuerza de repulsión mutua la cual es necesaria para obtener una suspensión coloidal estable.

La hidrólisis y la velocidad de polimerización de los componentes metal-orgánicos pueden generalmente, ser mejor controlados que las sales metálicas, por lo que la reacción química involucra 2 pasos [13]:

1.- La hidrólisis parcial de los componentes metal-orgánicos (alcóxidos metálicos) introduce los grupos funcionales activos (OH), a los átomos del metal atacado.

2.- Estos, entonces reaccionan con otros reactivos para formar una solución polimérica, la cual además polimeriza para formar una solución viscosa de moléculas poliméricas orgánico-inorgánicas.

En la ruta gel polimérica la velocidad de hidrólisis es mantenida baja por adición sucesiva de cantidades pequeñas de agua y por cambio de precursor el cual hidroliza lentamente. La etapa inicial de este proceso es una red de gel fuertemente unida con una estructura diferente a aquella obtenida empleando la ruta coloidal. En este caso la gelación es un proceso químico.

El agua necesaria para la reacción puede ser suplida de diferentes maneras: (1) Mediante la adición lenta de agua o solución agua / alcohol a una solución alcohólica del alcóxido;

(2) Producción *In situ* de agua a través de una reacción de esterificación por adición de un ácido orgánico a la solución del alcóxido.

(3) Disolviendo una base o (4)

(4) Una sal hidratada dentro de la solución de alcóxido en alcohol.

Los sistemas de sílica pueden ser controlados muy bien, y las rutas tanto coloidal como polimérica pueden ser realizadas. La alúmina tiene una fuerte preferencia a seguir por la ruta coloidal, mientras que los sistemas de titanio y zirconio actúan en forma intermedia.

2.4 PRECURSORES UTILIZADOS EN LA TÉCNICA SOL-GEL.

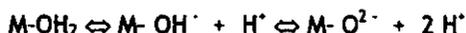
Las materias primas que se emplean en el proceso Sol-Gel para la preparación de materiales se denominan precursores moleculares. Esta posibilidad de preparar o sintetizar materiales a partir de precursores moleculares, permite un mejor control del proceso.

Existen otros tipos de precursores utilizados en el proceso Sol-Gel [16], sin embargo los más comunes en este proceso son [15]:

- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
- Alcóxidos metálicos.

2.4.1 Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Una de las maneras más sencillas para la preparación de geles, es empleando soluciones acuosas de sales inorgánicas. En estas soluciones, el catión M^{2+} es solvatado por las moléculas dipolares de agua formando enlaces de tipo $M-OH_2$. Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies:



Estos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del catión y del pH de la solución. Generalmente se tienen intervalos de pH para un catión dado, en donde H_2O , OH^+ y O^- , son ligandos comunes en el ion central.

Comúnmente, los enlaces $M-OH_2$ se observan en cationes en estados mínimos de oxidación y en medio ácido, mientras que los enlaces $M-O$ se presentan para cationes en estados de oxidación máximos y en medio básico. Para un pH intermedio, se forman enlaces $M-OH$. Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación [17].

2.4.2 Alcóxidos Metálicos[18].

Probablemente los mejores materiales para las preparaciones Sol-Gel son la clase de materiales conocidos con este nombre y su fórmula general es la siguiente:

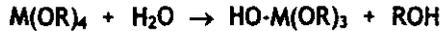


Donde:

M es el metal, R es un grupo alquilo y x es el estado de oxidación del metal.

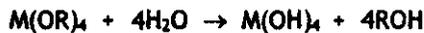
Todos los alcóxidos metálicos son rápidamente hidrolizados para formar el hidróxido u óxido correspondiente. El método de hidrólisis puede variar y muchas veces depende del tiempo del uso final del producto.

Una de las causas principales de que sean los precursores más empleados en el proceso Sol-Gel es debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción se denomina hidrólisis y se representa de la manera siguiente:

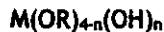


Donde: $M(OR)_4$ es el alcóxido y ROH es un alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede ser completa (si todos los grupos OR son reemplazados por OH):



o parcial:



Simultáneamente, el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación (durante la condensación, un polímero puede ser formado) con otras especies similares, originándose enlaces -M-O-M- (M es el átomo metálico del alcóxido), las cuales se describirán más adelante.

Cuando el proceso de polimerización ha avanzado lo suficiente, toman forma pequeñas estructuras que constituyen el sol, y cuando la concentración de estas es lo suficientemente grande, por incremento de enlaces entre cruzados M-O-M, se colapsan formando un gel. Ambas reacciones se llevan a cabo al mismo tiempo, por lo que las características estructurales y superficiales de los materiales producidos pueden ser controlados de acuerdo a las condiciones de la reacción.

Los alcóxidos metálicos pueden ser empleados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar estos con un metal, el protón del alcohol es sustituido es por un átomo metálico. Así de esta manera se obtienen compuestos como: NaOCH_3 , $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, etc.

Estos alcóxidos presentan *propiedades físicas y químicas* características, las cuales los hacen muy reactivos, por ejemplo la asociación molecular de éstos, es una característica importante que influye bastante en éstas propiedades y afecta directamente en el proceso de transformación de sol a gel. Dichas propiedades pueden ser modificadas ya que están influenciadas por:

- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- El efecto electrónico del radical alquilo -R, el cual puede modificar la polaridad del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.
- La formación de oligómeros debido principalmente a la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

Los principales alcóxidos utilizados en este proceso se muestran en la siguiente tabla [10]:

Tabla 2.1:

ELEMENTO [M]	FORMULA [M(OR) _n]
Si	Si(OCH ₃) ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₃
Al	Al(O-isoC ₃ H ₇) ₃ Al(O-secC ₄ H ₉) ₃
Ti	Ti(O-C ₂ H ₅) ₄ Ti(O-isoC ₃ H ₇) ₄ Ti(O-C ₄ H ₉) ₄ Ti(O-C ₃ H ₇) ₄
B	B(OCH ₃) ₃
Ge	Ge(O-C ₂ H ₅) ₄
Zr	Zr(O-isoC ₃ H ₇) ₄ Zr(O-C ₄ H ₉) ₄
Y	Y(O-C ₂ H ₅) ₃
Ca	Ca(O-C ₂ H ₅) ₂

(M = METAL, R= RADICAL ALQUILO)

2.4.2.1 Propiedades Físicas [15].

Las propiedades físicas dependen de la posición del metal en la tabla periódica y luego, del grupo alquilo que lo constituye. Muchos de los alcóxidos están fuertemente unidos por fuerzas intermoleculares las cuales dependen de la forma y tamaño de los grupos alquilo.

Las propiedades físicas de mayor interés son las siguientes:

- Grado de oligomerización
- Volatilidad
- Viscosidad

Grado de Oligomerización o polimerización.- Se define como el número promedio de unidades monoméricas que forman un polímero. Este grado de polimerización induce directamente en algunas diferencias en el proceso de formación y estructura final de sistemas multicomponentes, además, es posible que influya de manera indirecta en la alteración de: la cinética de reacción, solubilidad, volatilidad y viscosidad de dichos compuestos (ver Tablas 2.2 y 2.3).

Este grado de oligomerización en los alcóxidos metálicos, es originado por la tendencia del metal a minimizar su número de coordinación debido a que se enlaza con otras moléculas de alcóxidos cercanos.

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo del metal central y de la naturaleza del grupo alcoxi. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende del disolvente y de la concentración del soluto.

En general se puede afirmar que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central, esto es, que existe una tendencia de elevar el número de coordinación del metal, el cual puede disminuir por el volumen y la longitud de los radicales alquílicos debido a los efectos estéricos.

Tabla 2.2: grado de oligomerización en función del tamaño del átomo metálico:

Compuesto	Ti(Oet) ₄	Zr(Oet) ₄	Hf(OEt) ₄	Th(Oet) ₄
Grado de oligomerización	2.40	3.60	3.60	6.00
Radio covalente (A)	1.32	1.45	1.44	1.55

tabla 2.3: grado de polimerización en base al tamaño y volumen del radical alquílico:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-}$	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C-}$
$\text{Ti}(\text{OR})_4$	2.4	3.0	1.0	1.0
$\text{Zr}(\text{OR})_4$	3.6	3.4	1.0	1.0
$\text{Al}(\text{OR})_3$	4.1	3.9	1.9	1.9

Volatilidad.- Esta relacionada con la estructura del grupo alquilo y el tamaño molecular del mismo, así como también del átomo central, que afecta la polaridad del enlace M-O-C; también como ya se mencionó, se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares.

La alta volatilidad de algunos alcóxidos es una propiedad importante, porque se tiene la posibilidad de alcanzar fácilmente precursores puros por destilación. Sin embargo, debe tomarse en cuenta durante la síntesis sol-gel con el fin de evitar cambios no deseados en la composición, por ejemplo soluciones multicomponentes.

A causa de los diferentes efectos inductivos de los diversos grupos alquilos, el enlace M-O-C (metal-oxígeno-carbón) se puede volver más o menos polar, con el consecuente cambio en la volatilidad.

Podría esperarse que estos compuestos fueran altamente polares, en vista de la naturaleza tan electronegativa del oxígeno, sin embargo, con excepción de los metóxidos, casi todos los alcóxidos muestran una mayor volatilidad y solubilidad en disolventes orgánicos.

Es importante resaltar que la volatilidad esta relacionada inversamente proporcional con el grado de polimerización, es decir, a mayor grado de polimerización la volatilidad será menor y viceversa.

Viscosidad.- la viscosidad de los alcóxidos metálicos se ve afectada por el tamaño y la ramificación de los grupos alquílicos. Además, también influye en ellos el grado de asociación molecular de los mismos. Si bien es cierto que los productos altamente polimerizados son más viscosos que las moléculas monoméricas u oligoméricas más pequeñas, es difícil establecer una regla general para explicar los diferentes valores de viscosidad de las especies oligoméricas. Cabe señalar que la hidrólisis o la tendencia de los alcóxidos a hidrolizarse no permite la posibilidad de medir el grado de viscosidad, en algunos casos.

En el proceso sol-gel, generalmente los alcóxidos se disuelven en alcoholes, por lo que la viscosidad de la solución depende fuertemente de [19]:

- Tipo de solvente
- Cantidad de solvente
- Cantidad de alcóxido disuelto
- Posible interacción entre ambos

En las aplicaciones en la que la viscosidad se convierte en un parámetro crítico, como por ejemplo en la producción de fibras y películas delgadas, es necesaria una caracterización específica de la solución.

2.4.2.2 *Propiedades Químicas* [15].

Las propiedades químicas de los alcóxidos metálicos han sido discutidas con mayor profundidad por otros investigadores [20], sin embargo para el caso particular del proceso sol-gel las propiedades de mayor interés son [21]:

- Reacciones con alcoholes
- Reacciones con asociación molecular
- Reacción de hidrólisis
- Reacción con ácidos orgánicos

Reacciones con alcoholes.- Generalmente, cuando los alcóxidos se disuelven o se encuentran disueltos en un alcohol se debe procurar que el disolvente sea un medio inerte, es decir, que no participe en el proceso químico. Se presentan dos casos característicos:

- a) Alcóxidos disueltos en su alcohol correspondiente.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

En ambos casos el alcohol puede reaccionar con el alcóxido, modificando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical (grupo alquilo) que el alcóxido se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio.

Si los alcóxidos se encuentran disueltos en alcoholes con grupos alquilo distintos, ocurren reacciones de alcoholísis (o intercambio de alcohol):



Donde:

M= es un metal

R= es un grupo alquílico

En el proceso Sol-Gel, las reacciones de alcoholísis son aprovechadas por la homogeneidad que presentan en la solución y porque pueden variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de precursores metálicos. La facilidad para que se lleven a cabo este tipo de reacciones, depende principalmente de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio, de los factores estéricos y del posible desplazamiento del equilibrio (por extracción del disolvente, por destilación, etc.)

Las reacciones de alcoholísis siguen un mecanismo de reacción nucleófila bimolecular SN_2 , aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

En general, la facilidad del intercambio de los grupos alcoxi disminuye en el sentido $MeO \rightarrow EtO \rightarrow Pr^iO \rightarrow Bu^iO$. Algunas veces el avance de la reacción de un alcóxido más ramificado a uno menos ramificado, se ve facilitado por el incremento en el grado de oligomerización que puede ocurrir.

Reacciones de Hidrólisis.- La hidrólisis es la primera reacción que produce la transformación de los productos en óxidos, formando grupos intermediarios hidroxilo y etoxi.

Su importancia es evidente y justifica el gran interés que los investigadores de este método le han dedicado, a la comprensión del papel que juegan los mecanismos de las reacciones de hidrólisis y sus cinéticas sobre el proceso global y sobre la naturaleza, estructura y morfología de los sistemas óxidos resultantes.

La facilidad de los alcóxidos metálicos para reaccionar con agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel.

La reacción puede ser esquemáticamente representada como:



Una vez que se forman los hidróxidos, pueden ocurrir las reacciones de condensación, llevando la formación de hidróxidos u óxidos hidratados:

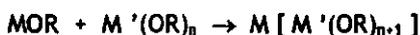


Las reacciones anteriores tienden a ocurrir simultáneamente, de manera que es imposible describir el proceso con reacciones de hidrólisis y condensación por separado. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos conocidos como alcóxidos óxidos, cuya fórmula general es:



Este tipo de compuestos ha sido ampliamente estudiado por Bradley [22] y constituyen la especie intermediaria entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares. Por último, cabe señalar que estas reacciones de hidrólisis y polimerización son muy importantes para las propiedades del gel polimérico. La importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene.

Reacciones de asociación molecular.- Este tipo de reacciones han sido consideradas por investigadores como Dislich [22] y por Mukher Jee [23], en la cual la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, se describe como:



Donde:

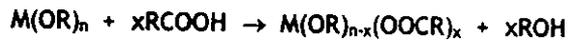
M: metal alcalino o alcalinotérreo

M': metal menos electropositivo

Este tipo de reacciones son factibles siempre y cuando sean capaces de incrementar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de los alcóxidos dobles. Para que se lleve a cabo esta reacción es necesario que en la interacción que se da entre alcóxidos metálicos exista una diferencia significativa de electronegatividades, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

Meerwein et al [24] ha estudiado este tipo de reacciones de manera esquemática, para la preparación de compuestos como: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OR})_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OR})_4]$. Además de que proponen que la estabilidad de estos compuestos se incrementa, al incrementar el carácter electropositivo de los alcóxidos metálicos involucrados.

Reacción con ácidos orgánicos.- Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores de hidrólisis, ya que reaccionan con el alcóxido de acuerdo con la siguiente reacción:



Doeuff et al [25] recientemente mostró que el ácido ataca en primer lugar a los ligandos alcoxi formando ligandos bidentados los cuales posteriormente se estabilizan.

2.5 ETAPAS DEL PROCESO SOL GEL.

Las etapas principales del proceso sol gel son las siguientes [9,26]:

- ◆ Etapa de preparación del gel.
- ◆ Etapa de postgelación.

2.5.1 Etapa de preparación del gel.

En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma en gel se llega al punto de gelificación o gelación.

2.5.1.1 Gelación.

La homogeneidad de los geles depende solo de la primera etapa de preparación del gel y los parámetros que la afectan son los siguientes:

- Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- Naturaleza del solvente, así como de la solubilidad de los reactivos en el mismo.
- Cantidad de agua adicionada.
- pH de la reacción, el cual depende del tipo de catálisis que se emplee (ácida o básica).
- Temperatura y tiempo de reacción.

La gelación o gelificación se produce cuando las partículas del sol crecen lo suficiente y logran interconectarse para formar macromoléculas. El sol se convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. El cambio es gradual, pero se puede obtener rápidamente y se observa con facilidad de manera cualitativa.

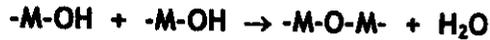
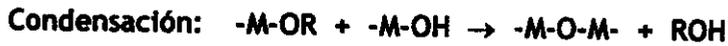
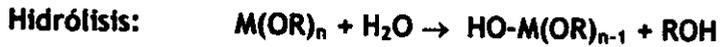
El tiempo de gelación se refiere al tiempo en el cual se forma una red polimérica que ocupa el volumen entero del sol. Las especies restantes se incorporan a dicha red, después del punto de gel. Este proceso que ocurre después del tiempo de gelación, pero antes de secar al sol, se le conoce como añejamiento.

Existen indicios de que el tiempo de gelación o punto gel no es una propiedad intrínseca del sol, sino que depende también del contenedor. La dependencia del tiempo de gelación sobre el pH no ha sido determinada totalmente. Es difícil separar el efecto del grupo alcoxi del efecto del disolvente, ya que la gelación depende de la concentración del disolvente, sin embargo, la tendencia general es que entre mayor y más largo sea el grupo alcoxi, mayor es el tiempo de gelación.

No hay una energía de gelación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión en el punto en el que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen generalmente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previas a la gelación. En la gelación la viscosidad se incrementa gradualmente.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, empleando un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se emplea un catalizador ácido. Es complicado separar la reacción de condensación con la reacción de hidrólisis ya que ambas se llevan a cabo al mismo tiempo, formándose intermediarios como: grupo etoxi (-M-OR), grupos hidroxí (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-).

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso Sol-Gel son las siguientes [27,28]:



donde :

M = Si, Al, Ti, Zr, Mg, etc.

R= radical alquilo

Estas reacciones son muy sensibles a las siguientes condiciones y de ello depende el éxito del proceso:

- pH de la reacción
- concentración de agua
- naturaleza del solvente
- temperatura de reflujo
- tiempo de reacción

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios ya mencionados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre si los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo $-M-O-M-$. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como de sus propiedades.

Para que la reacción en el proceso Sol-Gel se realice, es necesario que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Si se tiene una hidrólisis incompleta puede ocurrir que los grupos etoxi ($-M-OR$) reaccionen entre sí formando una gran cantidad de éter.

Algunos productos obtenidos de acuerdo a las velocidades relativas de hidrólisis y condensación se muestran en la tabla 2.4 [21].

Tabla 2.4:

Velocidad de Hidrólisis	Velocidad de Condensación	Resultado	Ejemplo
Lenta	Lenta	Coloides/soles	Ti (Oam ¹) ₄ / ¹ AmOH
Rápida	Lenta	Geles poliméricos	Ti (OBU ¹) ₄ /AcOH Ti (OPr ¹) ₄ / HNO ₃
Rápida	Rápida	Gel coloidal o precipitado gelatinoso	Ti (OPr ¹) ₄ / ¹ PrOH
Lenta	Rápida	Precipitación controlada	Ti(OEt ¹) ₄ / ¹ EtOH

2.5.2 Etapa de postgelación.

Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles.

2.5.2.1 Añejamiento.

Consiste en mantener el gel por un periodo de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en el líquido. Una vez formado el gel, en sus poros queda líquido (solvente en el que se haya disuelto) , el cual es eliminado sin suministrar energía, ya que se evapora sin calentamiento, a esta etapa se le conoce como añejamiento.

Durante el añejamiento, la policondensación continúa y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde, dependiendo del tipo del líquido, la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una precipitación. En este paso se producen varios fenómenos: policondensación, polimerización continua, decrecimiento irreversible del área superficial, cambios de fase, cambios en el tamaño de poro y la porosidad.

El añejamiento generalmente comprende tres procesos:

- Polimerización continua (sinéresis)
- Engrosamiento (coarsening)
- Transformación de fase

La polimerización continua comprende la incorporación de monómeros, oligómeros o polímeros a la red del gel y las reacciones de condensación continuas dentro de la misma. Esto provoca que la red se contraiga y expulse el disolvente en un proceso llamado sinéresis, que consiste en la disminución de volumen, ya que la formación de un enlace o la atracción entre partículas induce la contracción de la cadena y la expulsión de la fase líquida por los poros del mismo. Las reacciones de polimerización fortalecen la red del gel reduciendo el grado de encogimiento y colapso del poro durante el secado.

El engrosamiento es un proceso de disolución y reprecipitación. El resultado de este fenómeno es la reducción de la curvatura de la fase sólida, es decir, las partículas pequeñas desaparecen y los poros pequeños se llenan. Por lo tanto, este efecto reduce el área superficial e incrementa el tamaño de poro del gel una vez seco. Este fenómeno también fortalece a la red del gel húmedo.

La transformación de fase comprende el arreglo microcristalino del gel (causada por el engrosamiento) y la microsinéresis en la cual la fase sólida se separa del líquido.

2.5.2.2 *Deseccación.*

Después del añejamiento continúa la etapa de desecación que es cuando el líquido es removido de los poros interconectados de la red. El proceso de desecación de un material poroso puede ser dividido en varios periodos. El primero es el encogimiento del cuerpo por una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora y la interfase del líquido-vapor permanece en la superficie exterior del cuerpo; el segundo periodo comienza cuando el cuerpo va

a endurecerse por encogimiento y el líquido retrocede en el interior. Aún cuando el aire llena los poros, una película líquida continua fluye al exterior; así, la evaporación continúa ocurriendo en la superficie del cuerpo. Eventualmente el líquido va a ser aislado y la desecación puede preceder solo por evaporación del líquido dentro del cuerpo y por difusión del vapor por fuera.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel.

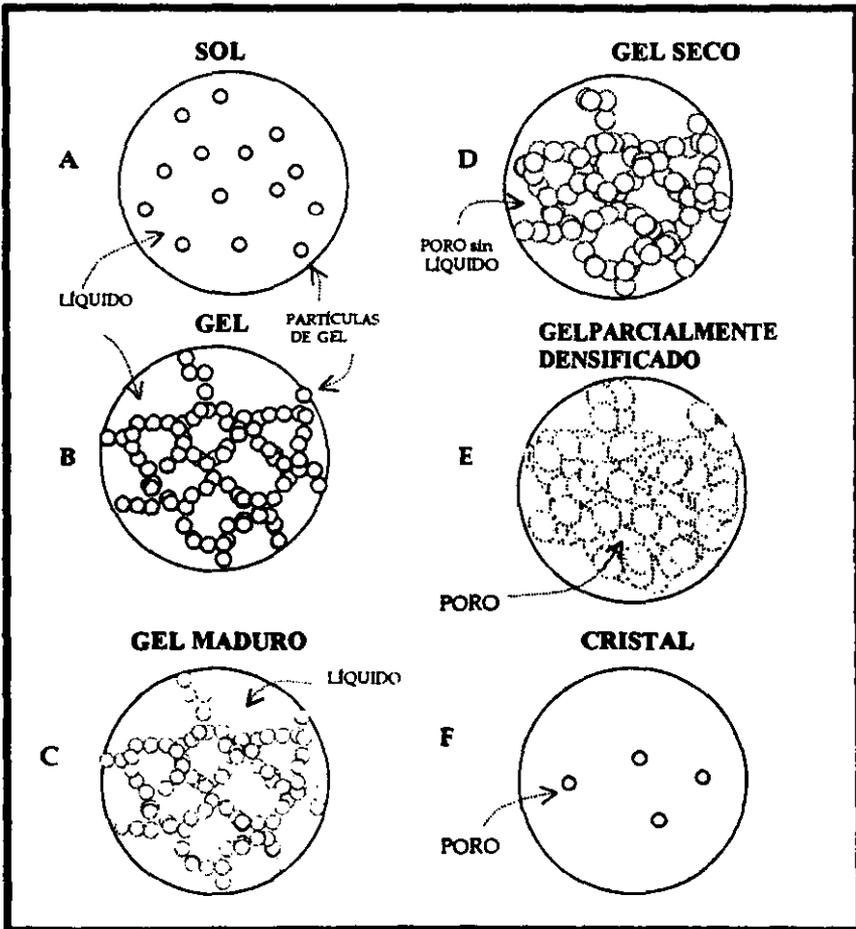
Durante el secado, la red del gel al inicio puede colapsarse (debido a la extracción del disolvente), continuando así mismo con las reacciones de condensación que endurecen a la red inhibiendo su encogimiento. Por consiguiente el líquido esta en tensión y la red en compresión.

2.5.2.3 Evolución estructural del gel [29].

En la transición de sol a gel comienza a ponerse rígida la solución o el sol y se forman pequeños aglomerados al azar que van creciendo y juntándose hasta dar una masa porosa formada por cadenas y racimos de moléculas, pasando de ser una sola fase de líquido (sol o solución estable) a un sistema de dos fases, una fase la conforma la macromolécula que se extiende a través de la solución (masa porosa) y la otra es el disolvente que penetra por los poros y que la envuelve.

Al retirarse el líquido durante la etapa final de secado, expone una red porosa interconectada dentro del gel que rodea completamente al sólido. Las dimensiones promedio de los poros y el grosor del esqueleto dependen de la estructura que existe en el punto de gel y lo extenso del colapso o distorsión de esta estructura que resulta del secado. Los cambios estructurales que se llevan a cabo en esta etapa del proceso se muestran a continuación:

Figura 2.5: Cambios estructurales del proceso Sol-Gel:



Existen otros factores que afectan el tamaño de poro como se resume en la tabla 2.5 [19].

tabla 2.5: factores que gobiernan el tamaño de poro:

-
- Reactivos diferentes que contengan el mismo metal en el óxido metálico deseado
 - pH de la solución
 - Diferente catalizador con el mismo pH.
 - Solventes
 - Otros aditivos como DCCA (caolín, $Al_2Si_2O_5[OH]_4$) y filtros
 - H_2O
 - Concentraciones relativas de los componentes en la solución
 - Temperatura y tiempo
 - Presión
 - Reactores cerrados o abiertos
-

Los geles secos (xerogeles o aerogeles) son distinguidos de otros por su enorme área superficial y tamaño pequeño del poro, además, es el resultado de la estructura molecular a escala coloidal que se forma como producto de la hidrólisis y condensación durante la gelación, añejamiento y secado. La evolución estructural durante la consolidación del gel es en cambio una gran consecuencia de esta área superficial y porosidad.

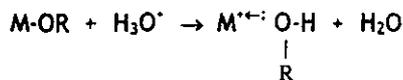
Las fuerzas de tensión superficial creadas en el gel durante la remoción del solvente causan el plegamiento o arrugamiento de la red, originando el desarrollo de una mayor porosidad debido a la formación adicional de eslabones en la molécula, fortaleciendo con esto, la red del gel suficientemente para resistir las fuerzas de compresión.

La mayoría de los sistemas débilmente ramificados son formados bajo condiciones donde el grado de condensación es bajo, tienden a ser traslapados en el punto gel. La enorme presión capilar alcanzada al final de la etapa de desecado debida a poros delgados, causa mayor compactación de la estructura.

Las estructuras altamente ramificadas son difíciles de penetrar debido a su agrupamiento. Como el solvente es removido, experimenta encogimiento de agrupamientos individuales y un nuevo arreglo se lleva a cabo con alta coordinación numérica. La remoción del solvente en su ocurre punto crítico sin presión capilar por que no hay interfase líquido-vapor.

2.6 EFECTO DEL CATALIZADOR [30].

Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes, eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición.



Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes ligandos alcóxido pueden influir en la ruta de la reacción de condensación. La condensación catalizada por un ácido es dirigida preferencialmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando en polímeros más extendidos y mucho menos ramificados. Esta tendencia es consistente con la observación de que los catalizadores ácidos combinados con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos; una alta concentración de ácido retarda severamente la cinética de condensación.

En condiciones alcalinas se producen nucleófilos fuertes vía la protonación del ligando hidroxilo:

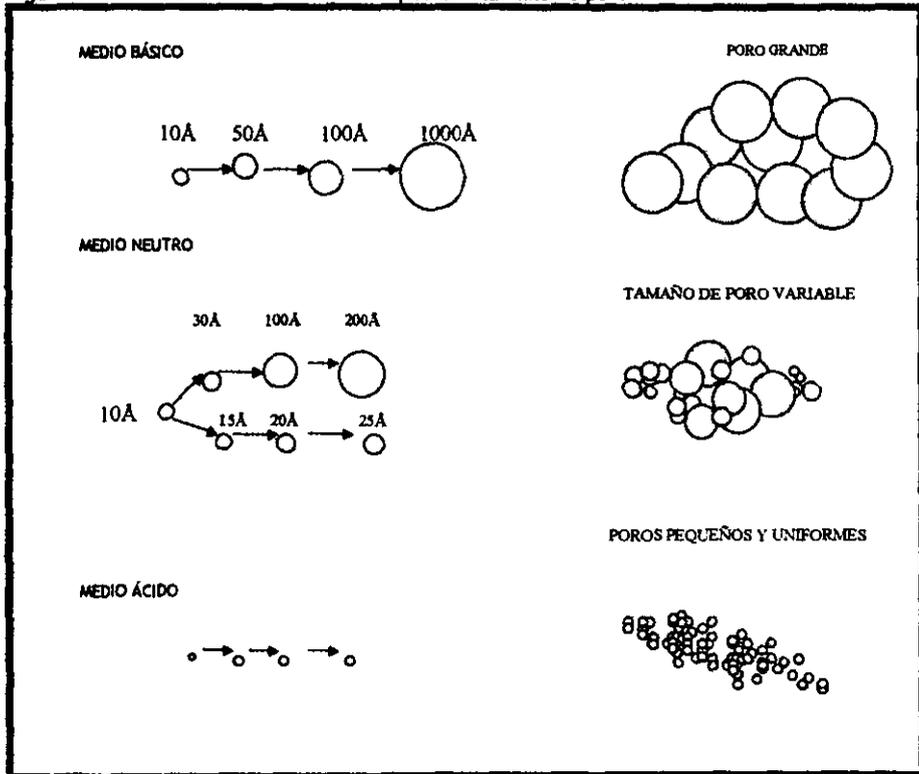


La cinética de condensación es promovida bajo las condiciones básicas. Así la condensación básica debe producir cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas.

De esta manera, el sol se puede preparar tanto en medio ácido (pH= 3-6) como en básico (pH=8-12) o neutro (pH=7). En medio básico, las partículas iniciales formadas para la solución homogénea, tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales microporosos (diámetro de poro grande). Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de la partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo tanto cuando el gel se forma tendrá poros grandes y pequeños, entonces se dice que la distribución de diámetro de poro no es uniforme. Pero si el método es ácido el tamaño de partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, éste varía de 10 a 30 Å, aproximadamente y los

materiales que se obtienen son microporosos (diámetro de poro pequeño), ver figura 2.6.

Figura 2.6: Efecto del catalizador con respecto al tamaño de poro



2.7 MODIFICACIÓN QUÍMICA [31].

La modificación química de los alcóxidos metálicos con alcoholes, cloruros, ácidos o bases, ligandos quelantes, etc., es una práctica común de alterar las velocidades de hidrólisis y condensación, y de controlar la ruta de condensación del polímero. En la mayoría de los casos, la modificación ocurre por una reacción SN entre el agente nucleófilo (XOH) y el alcóxido metálico para producir una nueva especie precursora:



El comportamiento del nuevo precursor en la hidrólisis y condensación, va a depender de la estabilidad de los ligandos modificados.

2.8 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL GEL [4,32].

2.8.1 Ventajas.

El proceso sol-gel es atractivo principalmente porque en un principio ofrece las siguientes ventajas:

- Requiere menos temperatura
- Homogeneidad y pureza de los materiales finales
- Posibilidades de varios procesos de formación
- La viscosidad del producto puede ser controlada
- Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos

- El área específica del material puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción (varia desde $30 \text{ m}^2/\text{gr}$ hasta $1200 \text{ m}^2/\text{gr}$).
- Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie.
- La facilidad de obtener sistemas multicomponentes homogéneos por mezclado de soluciones con precursores moleculares.
- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por diferentes técnicas: hilamiento (spinning), impregnación (dip-coating).
- Una propiedad única de los procesos sol-gel es la habilidad de alcanzar la forma deseada a partir del precursor coloidal, permitiendo un mejor control de todo el proceso y la síntesis "planeada" de materiales.

Otra importante característica del proceso es la homogeneidad final que se obtiene directamente en solución a escala molecular en la etapa de secado, que puede en un principio separarse en condiciones estequiométricas y con la pureza que depende tan solo de los ingredientes iniciales.

2.8.2. Desventajas.

- Alto costo de la materia prima
- Mayor contracción de los materiales durante el proceso
- Residuos de poros finos
- Residuos hidroxilos
- Residuos de carbón
- Residuos nocivos de soluciones orgánicas
- Mayor tiempo de procesamiento

La gran mayoría de los estudios tienen que ver con geles puros SiO_2 en los que los resultados han sido excelentes. Sin embargo, la situación es menos favorable cuando se considera geles multicomponentes, ya que la diferencia en la velocidad de hidrólisis de varios precursores alcóxidos puede crear una micro heterogeneidad.

Es importante señalar que se contrarresta ampliamente la temperatura de elaboración mas baja en el proceso sol-gel, donde podría esperarse la energía ahorrada, con el alto costo de los principales ingredientes para la creación del gel.

Por otro lado, una limitación que se presenta en el proceso sol-gel es el alto costo de los alcóxidos, empleados como materia prima, ya que en la mayoría de los casos duplican o triplican el precio de los materiales que sirven como materia prima para la síntesis de los alcóxidos. Además, los compuestos de este tipo que están disponibles son escasos y muy delicados en su manejo debido principalmente a que son muy sensibles a la humedad del medio.

2.9 APLICACIONES.

Como ya se ha mencionado, una de las principales aplicaciones del proceso sol-gel es la obtención de vidrios; Las principales ventajas que ofrece esta técnica con respecto a los métodos tradicionales se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6: Principales ventajas para la producción de vidrio:

VENTAJAS PARA PREPARAR VIDRIOS POR EL MÉTODO SOL-GEL CON RESPECTO A LOS MÉTODOS TRADICIONALES [10]:

- Mayor homogeneidad de materia prima a escala molecular
- Mayor pureza de materias primas
- Bajas temperaturas
- Control de la porosidad de los sólidos finales y de su índice de refracción
- Mínimas pérdidas de evaporación
- Mínima contaminación del aire
- No hay reacciones con los envases
- No hay separación de fases
- No hay separación por cristalización
- Obtención de nuevos sólidos no cristalinos con propiedades diferentes a los vidrios normales
- Obtención de nuevas fases cristalinas a partir de sólidos no cristalinos
- Obtención de mejores productos vítreos debido a las propiedades especiales del gel
- Obtención de productos especiales (películas, etc.)

Se ha reportado en la literatura algunos principales elementos empleados para la formación de vidrios con muy buenos resultados. Algunos de ellos se muestran a continuación [21]:

Tabla 2.7: Principales elementos utilizados en la producción de vidrio.

ELEMENTO	FORMACIÓN DE VIDRIO (VIDRIOS ÓXIDOS)	FORMACIÓN DE GEL
Si	EXCELENTE	EXCELENTE
Ti	POBRE	EXCELENTE
B	BUENO	POBRE
Zr	POBRE	EXCELENTE
Al	RAZONABLE	BUENO
Ge	BUENO	BUENO

Por otro lado en diferentes áreas de la ciencia se cuenta con una gran cantidad de productos obtenidos mediante el proceso sol-gel, los cuales, son

utilizados con diferentes objetivos: mecánico, óptico, electrónico, cerámico y catalítico [33,34,35,36,37]:

- Mecánico:
 - SiO_2 (vástagos y tubos)
 - ZrO_2 , TiO_2 , $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (membranas de ultrafiltración)
 - SiO_2 (protección)
- Óptico:
 - SiC/SiO_2 , $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$ (fibras ópticas)
 - $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (reflector)
 - $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (antirreflectores)
- Eléctrico :
 - $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ (conductores electrónicos)
 - PbTiO_3 , BaTiO_3 , KTaO_3 (terroeléctricos)
 - $\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ (conductor iónico)
- Cerámico :
 - SiO_2 , LiO-SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{LiO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (vidrios)
- Catalítico :
 - BaTiO_3 , TiO_2 , SrTiO (fotocatalizador)
 - SiO_2 , TiO_2 , SrTiO , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (soporte catalítico)

Algunos óxidos metálicos binarios tales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son conocidos por mostrar propiedades ácidas y han sido ampliamente usados como catalizadores, combinaciones tales como $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, y $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ recientemente se les ha encontrado propiedades ácidas y actividad catalítica. Además, se han elaborado diferentes óxidos multicomponentes que tienen diversas aplicaciones tecnológicas, algunos de estos óxidos se muestran en la tabla 2.8.

Tabla 2.8: Principales materiales elaborados mediante el proceso sol-gel[38]:

BINARIOS	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-CaO}$
	$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$
	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-PbO}$	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
TERNARIOS	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$	
	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O}$	
	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$	
MULTICOMPONENTES	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$		
	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-BaO-ZrO}_2$		
	$\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$		
	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$		

La preparación de polvos ultrafinos, así como la producción de vidrios de SiO_2 de alta pureza para enmascaramiento fotográfico ha sido desarrollada por SEIKO - EPSON Company, la preparación de fibras NEXTEL elaboradas a partir de boroaluminosilicatos para usos a altas temperaturas, desarrolladas por 3M Company ha sido un gran éxito de la aplicación del proceso sol-gel. La calcita es una fibra obtenida por CALCITEC Company basándose en este método y tiene grandes aplicaciones médicas, como la restauración de huesos.

Al preparar soportes catalíticos a partir de alcóxidos de aluminio, silicio y sodio, se observa una gran estabilidad en el área superficial de estos materiales a bajas temperaturas (menores de 400°C); sin embargo, cuando son tratados a altas temperaturas ($400\text{-}900^\circ\text{C}$), el área específica disminuye drásticamente. La estabilidad del área específica, así como la versatilidad del proceso para preparar materiales con diferente composición química, permite aplicar el proceso sol-gel para la preparación de nuevos materiales con propiedades físicas

y químicas demandadas por la industria petroquímica. Algunos de ellos se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2.9: Materiales obtenidos vía sol-gel empleados para la elaboración de soportes:

MATERIAL	FORMULA
ρ - α Alúmina	Al_2O_3
Cordierita	$2MgO \cdot 2Al_2O_3$
Silice	SiO_2
Titanía	TiO_2
Zeolita	Al_2O_3/SiO_2
Circonia	ZrO_2
Espínela	$Fe-Al-Cr-Y$
Circonia-Espínela	$ZrO_2/MgO/Al_2O_3$

Otro beneficio importante que ofrece este proceso es que a partir del sol y gel obtenido por este proceso, se pueden derivar diferentes formas como por ejemplo :

- Monolitos
- Películas
- Fibras
- Polvos
- Membranas

Monolitos. Son geles masivos con tamaños de partículas menores o iguales a 1mm, son muy importantes, ya que se le puede dar diversas formas que pueden ser aplicadas en lentes, vidrios con índice de refracción graduados (vidrios GRIN). Esos monolitos consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

Aplicaciones más comunes de geles monolíticos:

- Vidrios ópticos y fibra óptica
- Aerogeles transparentes

- Substratos
- Vidrios con índice de reflexión graduada (GRIN)
- Vidrios de expansión

Películas. Son un tipo de sustrato que sirven para recubrimiento o protección en tubos, varillas, etc., generalmente tiene un espesor menor a $1\mu\text{m}$. Su principal aplicación es en la electrónica, por ejemplo el V_2O_5 tiene aplicaciones comerciales en películas fotográficas para eliminar la electricidad estática.

La desventaja de este tipo de películas, es que no es fácil obtener películas mas gruesas, mayores a $1\mu\text{m}$, sin que se formen grietas, además de que se requieren temperaturas relativamente altas para estabilizarlas.

Aplicaciones más comunes de películas y recubrimientos:

- recubrimientos ópticos
- recubrimientos electrónicos
- conductores
- recubrimientos de protección
- recubrimientos porosos

Polvos. Son cerámicas reducidas como su nombre lo indica a polvo, que se usan como catalizadores, abrasivos y pigmentos; su principal ventaja es su tamaño y forma controlada así como su homogeneidad molecular.

Aplicaciones más comunes de polvos, granos, esferas:

- Superconductores a altas temperaturas
- Electrónica
- Inmovilización de residuos
- Componentes refractarios

Fibras. Estructuras microporosas que son derivadas de soles viscosos a partir de alcóxidos en medio ácido, estas pueden combinar con otras fibras para darles mayor porosidad y así poderlos emplear, por ejemplo como aislantes para equipo de proceso.

Aplicaciones más comunes de fibras:

- Refuerzos
- Superconductores
- Electrólisis
- Ópticos

Membranas. Son definidas como barreras selectivas entre dos fases, sirven principalmente para separar componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos.

Aplicaciones más comunes de membranas:

- Soportes catalíticos
- Filtros
- Sustratos de vidrios porosos
- Membranas cerámicas
- Separación de gases
- Fabricación de fibras

2.10 DESARROLLO DE LOS PROCESOS SOL-GEL [39].

Para poder seleccionar el proceso, hacia una aplicación en particular, es necesario definir claramente las propiedades del producto y su orden de importancia relativa. Sólo cuando alguna de las propiedades importantes del producto dependen de las propiedades únicas del gel, el empleo del proceso sol-gel esta justificado.

La composición de las materias primas también es importante. Los alcóxidos metálicos son materias primas relativamente caras, en términos de costos unitarios; sin embargo, el alto costo puede justificarse por el hecho de que se obtienen productos de alta pureza y porque se logran propiedades que no es posible obtener con otro tipo de alimentaciones.

El escalamiento en los procesos sol-gel produce problemas más importantes que para la mayoría de los procesos químicos. Los soles y los geles no se encuentran en equilibrio termodinámico, además sus propiedades son dependientes de la trayectoria. Los efectos de escalamiento en los tiempos, las condiciones de mezclado, pérdidas de calor, etc., pueden cambiar las propiedades del sol y del gel de manera irreversible. El cambio de un proceso en operación por lotes a una operación en continuo puede originar variaciones en las propiedades de un producto. Sin embargo, podría ser necesario para obtener una uniformidad en el producto, dado que se pueden presentar problemas por variaciones de lote a lote o en el tiempo.

La operación de los procesos sol-gel tiende a ser más práctica por lotes a pequeña escala y en operación continua a gran escala.

2.10.1. Escalas de operación del proceso sol-gel.

Para poder escalar este proceso a nivel industrial es necesario llevar acabo:

- 1.- Estudios de las condiciones del diagrama de flujo químico: Se emplean con el fin de determinar las propiedades y las condiciones de experimentación.
- 2.- Pruebas batch: Estas pruebas se emplean para confirmar la viabilidad y reproducibilidad del producto, equipo a mayor escala, operando de manera semicontinua.
- 3.- Operación de planta piloto: Tiene como finalidad preparar cantidades prueba de producto, así como también, para responder a las interrogantes en lo que respecta al escalamiento del proceso sol-gel.

El proceso Sol-Gel ha sido usado con éxito comercial por más de treinta años por una compañía de vidrio, para producir recubrimientos de película delgada con propiedades ópticas y de protección especial, pero no ha ganado aceptación difundida, ni en la industria, ni entre los investigadores. En los últimos diez años, sin embargo, se ha visto un resurgimiento del interés de los investigadores, que ha llevado a considerar a algunas industrias sus posibilidades técnicas y económicas.

La dirección para la investigación y el desarrollo de esta tecnología; en el futuro será determinada por el precio del producto, su calidad y sobre todo su novedad. De esta manera, el campo de desarrollo es muy amplio, ya que se pueden explotar las propiedades únicas de los geles y las ventajas únicas de la ruta sol-gel.

La rapidez en la evolución del proceso es muy complicado de predecir, ya que estará definida por un factor intrínseco, el dominio del proceso y otro extrínseco, la competencia con otros procedimientos ya existentes. El dominio del proceso será necesario para dar calidad y buen rendimiento con otros procesos, llevando al mismo producto a un producto diferente como derivado del gel que cumpla con las mismas funciones, esto también es un factor importante para obtener éxito económico.

Se han detectado 3 problemas fundamentales para poder utilizar el proceso comercialmente:

- La escasez de materia prima
- Riesgos de salud
- Control de proceso

Las dos primeras se pueden resolver inmediatamente debido al incentivo económico (mediante la participación de la iniciativa privada), los costos de las materias primas descenderán en el futuro, haciendo que el proceso sea más competitivo económicamente. El control de proceso, es el obstáculo más importante para la adopción generalizada de esta tecnología, sin embargo se espera resolver en los próximos años.

CAPÍTULO

3

3. PROPUESTA EXPERIMENTAL

El principal objetivo en la preparación de sistemas mixtos es combinar las propiedades de los diferentes óxidos en un mismo producto, con el fin de mejorar o modificar sus propiedades originales y con esto ampliar sus aplicaciones. Actualmente se han reportado la preparación de algunos óxidos mixtos, por ejemplo:, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [40] , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [41], etc., los cuales tienen diversas aplicaciones tecnológicas.

De manera general la preparación de estos óxidos mixtos a partir de alcóxidos consiste en [3]:

1. Preparación de soles mediante hidrólisis de los alcóxidos metálicos
2. Mezcla de componentes en cantidades molares adecuadas
3. Gelación mediante reacciones de polimerización y condensación
4. Secado del gel
5. Calcínación del xerogel para formación de un óxido mixto denso

Cabe señalar que una alternativa importante en la preparación de estos sistemas es a través del uso de aditivos químicos. Estos aditivos son compuestos que se usan con el fin de mejorar el proceso de gelación, especialmente para sistemas óxidos multicomponentes.

Estos aditivos pueden ser[42]:

- El solvente
- Catalizador ácido o básico
- Agentes estabilizantes
- Aditivos para el control de secado

El papel de estos aditivos químicos es muy importante, y sin embargo, no esta totalmente comprendido.

En el caso particular de este trabajo, el principal objetivo fue la preparación de soluciones homogéneas estables (soles) de ZrO_2-TiO_2 en todo el proceso hasta obtener geles homogéneos los cuales también son de gran interés tecnológico ya que permiten:

- La preparación de membranas microporosas de óxidos mixtos.
- Formación a bajas temperaturas de material vítreo con propiedades ópticas.
- Preparación de material con propiedades catalíticas.
- Etc.

3.1 TRABAJOS PREVIOS SOBRE $ZrO_2 -TiO_2$

En la literatura se encuentran reportadas diferentes estrategias para la preparación del sistema Zr/Ti por el método Sol-Gel algunas de ellas se presentan a continuación de manera resumida.

3.1.1 ESTRATEGIA No. 1 propuesta por *Qunyin Xu, A. Anderson* [43]:

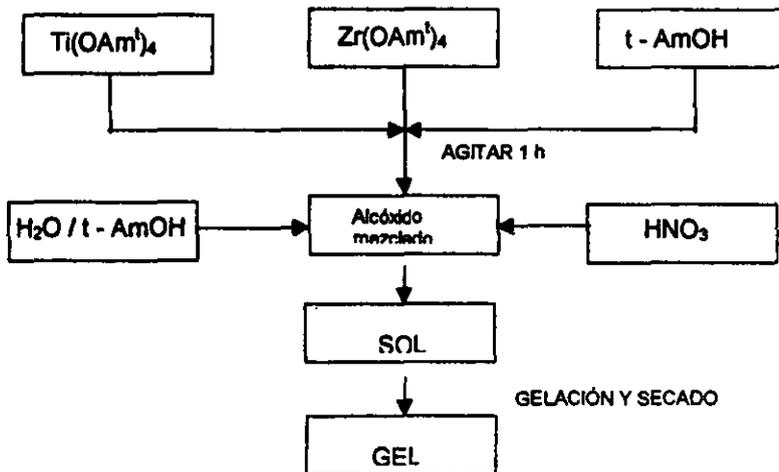
REACTIVOS UTILIZADOS:

- Tetra-amilóxido de Zirconio $Zr(Oam')_4$
- Tetra-amilóxido de Titanio $Ti(Oam')_4$
- Tetra-amilalcohol (t - AmOH)
- Agua

DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se preparan cantidades iniciales de tetra-amilóxido de zirconio $Zr(OAm^i)_4$ y tetra-amilóxido de titanio $Ti(OAm^i)_4$ a partir de otros alcóxidos iniciales empleados como materias prima, estas dos soluciones son mezcladas alrededor de una hora y se disuelven en alcohol (t-mOH) para formar una solución de alcóxidos mixtos, posteriormente a esta nueva solución se le agita durante una hora para asegurar una mezcla homogénea y se le añade ácido nítrico (HNO_3) con el fin de ajustar la solución a un pH igual a dos. Se procede a disolver en una cantidad equimolar de alcohol (t-AmOH) en agua para iniciar la hidrólisis en la mezcla de alcóxidos previamente preparada, con esto se obtiene un sol claro. A este sol se le extrae el solvente calentando la mezcla lentamente en un desecador, produciendo el gel después de 1 semana.

DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO:

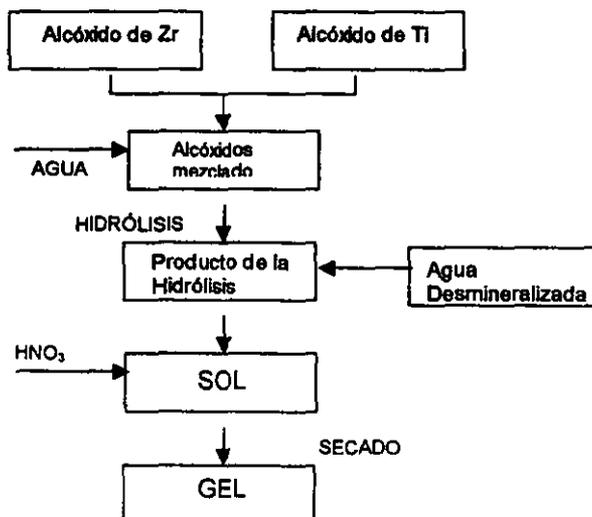


3.1.2 ESTRATEGIA No. 2 propuesta por J.R. Bartlett, D. Gazeau [44]:**REACTIVOS UTILIZADOS:**

- Ácido nítrico (HNO_3)
- Tetra - isopropiltitanato (TPT)
- Tetra - butilcirconato (TBZ)
- Agua desmineralizada

DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Cantidades molares apropiadas de TPT Y TBZ se mezclan de manera homogénea durante 30 minutos, posteriormente a esta mezcla se le adiciona de manera rápida, un exceso de agua (40 moles agua / mol de alcóxido), de ésta reacción de hidrólisis se obtiene un producto intermedio el cual es lavado con agua desmineralizada y es peptizada a 45 °C con ácido nítrico diluido, obteniendo con ello un sol homogéneo el cual es es secado a temperatura ambiente hasta obtener un gel transparente y claro.

DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO

3.1.3 ESTRATEGIA No. 3 propuesta por *Jingly Fung, Icai Wang* [45]:

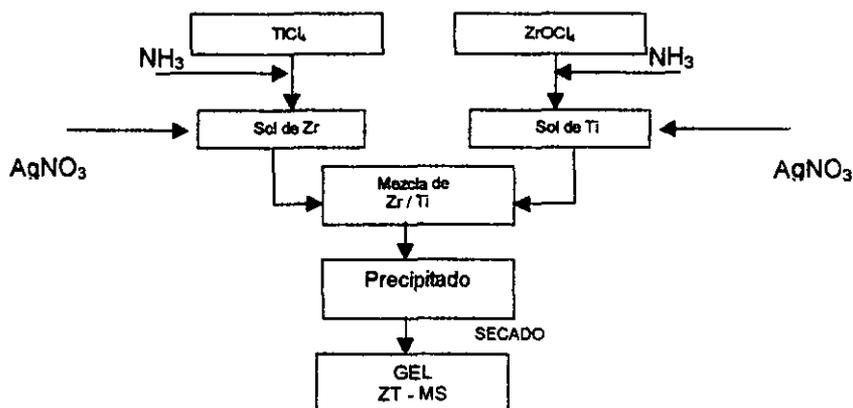
REACTIVOS UTILIZADOS:

- Nitrato de plata (AgNO_3)
- Amoníaco (NH_3)
- ZrOCl_2
- TiCl_4
- Agua

DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se preparan por separado dos soluciones de zirconio y titanio disueltas en 500 ml 0.5M de amoníaco respectivamente a temperatura ambiente. Posteriormente cada sol se dializa hasta que el agua de lavado ya no reaccione con una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1 M previamente preparada. Los soles de Zr y Ti obtenidos, se mezclan y agitan a 2500 rpm durante 10 minutos. La mezcla de los soles se filtra y a el precipitado resultante se le seca a 323 °K por 24 h, hasta obtener un gel homogéneo el cual es mantenido a la misma temperatura durante 5 horas a una presión reducida de 1.3 Kpa, a este gel se le denomina ZT-MS.

DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO:



De lo anterior se observan dos cosas: las estrategias descritas en los trabajos originales no reportan datos como tiempo de gelación, pH, concentración molar de Ti / Zr, (si se tiene un interés especial en el tema, revisar referencias originales)etc. Además, el enfoque que se le da en cada una de ellas es muy diferente con el objetivo de este trabajo, ya que su principal intención es producir geles restándole un poco de importancia a la producción de los soles, por lo tanto no es posible compararlas entre ellas para poder establecer cual es la más viable, y así realizar una comparación con la propuesta en este trabajo, sin embargo la revisión de estrategias publicadas por investigadores dedicados al tema, permite concluir que en lo que respecta al sistema Zr/Ti existe muy poca información o por lo menos no hay una difusión mayor que permita afirmar lo contrario.

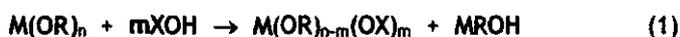
3.2 MODELO DE CARGA PARCIAL [42]

Existe un modelo matemático, el cual predice algunos aspectos de las reacciones de polimerización inorgánica propuesto por dos autores: Livage y Henry [46]. Este modelo es una herramienta importante que permite calcular la distribución de carga parcial entre los diferentes estados de transición de diversos compuestos ayudando a predecir y comprender cuando ocurre una reacción química.

Cuando dos átomos se combinan, para formar una molécula, ocurre una transferencia de electrones originando que cada átomo adquiera una carga parcial negativa o positiva, la cual depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos involucrados, y se detendrá cuando los átomos tengan la misma electronegatividad promedio. Debido a lo anterior el modelo de carga parcial puede ser utilizado para calcular la magnitud del electrón transferido entre ligandos (oxo, hidroxilo, acuoso) y cationes para predecir su reactividad química.

3.2.1 Descripción del modelo.

Los alcóxidos $M(OR)_n$ reaccionan con especies $X - OH$ de acuerdo con :



Dependiendo de la naturaleza química de X , la reacción puede ser :

1.- Hidrólisis de un alcóxido ($X = H$)



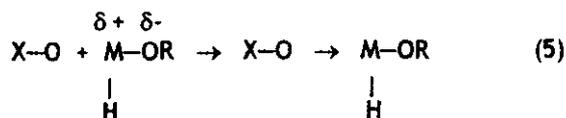
2.- Una reacción de condensación ($X = M$)



3.- La modificación química de el alcóxido ($X = R'$)

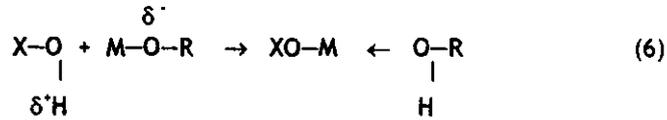


En todos los casos, la reacción química puede describirse de acuerdo con los tres pasos del proceso siguiente:



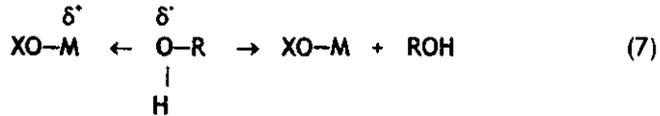
Este paso requiere que $\delta(OH) < 0$ y $\delta(M) > 0$

2.- La transferencia de un protón:



Este paso requiere que $\delta(\text{OR}) > \delta(\text{H})$.

3.- La salida de una especie protónica (ROH):



Un ROH solo podrá ser removido si esta cargado positivamente, esto es , $\delta(\text{ROH}) > 0$. Por lo tanto, el proceso depende totalmente de distribución de la carga parcial. Requiere las siguientes condiciones:

$$\delta(\text{M}) > 0, \quad \delta(\text{OR}) < \delta(\text{H}), \quad \delta(\text{ROH}) > 0$$

Si una de estas condiciones no se cumple, el paso correspondiente limita la reacción global. El modelo de carga parcial conduce a estimar la distribución de carga parcial entre los diferentes estados de transición de los compuestos. Por lo tanto, deberá ser posible predecir como ocurre la reacción química. De acuerdo con el modelo de carga parcial, el cálculo de la molécula $C_n O_m H_p$, llamada G, estará dado por:

$$\delta(\text{G}) = \text{S}(\text{G}) [X - X(\text{G})]$$

donde:

X = Electronegatividad promedio

X(G) = Electronegatividad promedio de grupo (G)

$$y \quad S(G) = \frac{n/\sqrt{X_C^\circ} + m/\sqrt{X_O^\circ} + p/\sqrt{X_H^\circ}}{1.36}$$

$$x(G) = \frac{n\sqrt{X_C^\circ} + m\sqrt{X_O^\circ} + p\sqrt{X_H^\circ}}{1.36S(G)}$$

El criterio de estabilidad del modelo de carga parcial eléctrica asociada a cada especie dentro de una molécula esta dada por el signo:

(+) = La especie cargada positivamente es inestable y tiende a ser eliminada de la molécula.

(-) = La especie cargada negativamente es estable y permanece unida a la molécula.

3.2.2 Aplicación del modelo.

La tablas 3.1 - 3.4 muestran los valores obtenidos de carga parcial para el Ti y Zr, tanto para especies monodentadas y bidentadas ya que durante las reacciones de hidrólisis, existe la posibilidad de que se presenten ambas o solo una de las especies. Además se corrobora que el zirconio es más reactivo que el titanio, estableciendo con ello el orden de adición de los reactivos.

Tabla 3.1: Distribución de carga cuando $Ti(OPr^f)_4$ es usado como un precursor e ISOH como un agente estabilizante bidentado y monodentado.

M	Especie	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr^f)$	$\delta(ISO)$	$\delta(OH)$
O N D E N T A D O	$Ti(OPr^f)_4$	0.6136	-0.1534		
	$Ti(OPr^f)_3(ISO)$	0.6329	0.0080	-0.6572	
	$Ti(OPr^f)_2(ISO)_2$	0.6457	0.1145	-0.4374	
	$Ti(OPr^f)(ISO)_3$	0.6548	0.1901	-0.2816	
	$Ti(ISO)_4$	0.6615		-0.1653	
	$Ti(OPr^f)_3(OH)$	0.6222	-0.0816		-0.3771
	$Ti(OPr^f)_2(OH)_2$	0.6366	0.0385		-0.3568
	$Ti(OPr^f)(OH)_3$	0.6657	0.2817		-0.3158
	$Ti(OH)_4$	0.7559			-0.1889
	$Ti(OPr^f)_2(ISO)(OH)$	0.6431	0.0931	-0.4817	-0.3476
BIDEN- TADO	$Ti(OPr^f)_2(ISO)$	0.6332	0.0100	-0.6532	
	$Ti(ISO)_2$	0.6522		-0.3261	
	$Ti(OPr^f)(ISO)(OH)$	0.6465	0.1209	-0.4244	-0.3429

Tabla 3.2: Distribución de carga cuando $Zr(OPr^f)_4$ es usado como un precursor e ISOH como un agente estabilizante bidentado y monodentado.

M	Especie	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr^f)$	$\delta(ISO)$	$\delta(OH)$
O N D E N T A D O	$Zr(OPr^f)_4$	0.7021	-0.1755		
	$Zr(OPr^f)_3(ISO)$	0.7227	-0.0096	-0.6938	
	$Zr(OPr^f)_2(ISO)_2$	0.7364	0.0997	-0.4680	
	$Zr(OPr^f)ISO(OH)_3$	0.7461	0.1774	-0.3078	
	$Zr(ISO)_4$	0.7533		-0.1883	
	$Zr(OPr^f)_3(OH)$	0.7103	-0.1095		-0.3818
	$Zr(OPr^f)_2(OH)_2$	0.7241	0.0011		-0.3631
	$Zr(OPr^f)(OH)_3$	0.7519	0.2245		-0.3255
	$Zr(OH)_4$	0.8377			-0.2094
	$Zr(OPr^f)_2(ISO)(OH)$	0.7329	0.0719	-0.5255	-0.3512
BIDEN- TADO	$Zr(OPr^f)_2(ISO)$	0.7224	-0.0119	-0.5944	
	$Zr(ISO)_2$	0.7422		-0.3711	
	$Zr(OPr^f)(ISO)(OH)$	0.7356	0.0933	-0.4813	-0.3476

Tabla 3.3: Distribución de carga cuando $Ti(OPr^i)_4$ es usado como un precursor y Acach como un agente estabilizante bidentado y monodentado.

M	Especie	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr^i)$	$\delta(acac)$	$\delta(OH)$
O N D E N T A D O	$Ti(OPr^i)_4$	0.6136	-0.1534		
	$Ti(OPr^i)_3(acac)$	0.6324	0.0080	-0.6431	
	$Ti(OPr^i)_2(acac)_2$	0.6492	0.1145	-0.4683	
	$Ti(OPr^i)(acac)_3$	0.6643	0.1901	-0.3113	
	$Ti(acac)_4$	0.6779		-0.1694	
	$Ti(OPr^i)_3(OH)$	0.6222	-0.0816		-0.3771
	$Ti(OPr^i)_2(OH)_2$	0.6366	0.0385		-0.3568
	$Ti(OPr^i)(OH)_3$	0.6657	0.2817		-0.3158
	$Ti(OH)_4$	0.7559			-0.1889
	$Ti(OPr^i)_2(acac)(OH)$	0.6448	0.0931	-0.5139	-0.3452
BIDEN- TADO	$Ti(OPr^i)_2(acac)$	0.6325	0.0100	-0.6418	
	$Ti(acac)_2$	0.6624		-0.3312	
	$Ti(OPr^i)(acac)(OH)$	0.6499	0.1209	-0.4612	-0.3381

Tabla 3.4: Distribución de carga cuando $Zr(OPr^i)_4$ es usado como un precursor y Acach como un agente estabilizante bidentado y monodentado.

M	Especie	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr^i)$	$\delta(acac)$	$\delta(OH)$
O N D E N T A D O	$Zr(OPr^i)_4$	0.7021	-0.1755		
	$Zr(OPr^i)_3(acac)$	0.7218	-0.0174	-0.6694	
	$Zr(OPr^i)_2(acac)_2$	0.7394	0.1236	-0.4933	
	$Zr(OPr^i)(acac)_3$	0.7552	0.2504	-0.3352	
	$Zr(acac)_4$	0.7694		-0.1923	
	$Zr(OPr^i)_3(OH)$	0.7103	-0.1095		-0.3818
	$Zr(OPr^i)_2(OH)_2$	0.7241	0.0011		-0.3631
	$Zr(OPr^i)(OH)_3$	0.7519	0.2245		-0.3255
	$Zr(OH)_4$	0.8377			-0.2094
	$Zr(OPr^i)_2(acac)(OH)$	0.7340	0.0810	-0.5465	-0.3496
BIDEN- TADO	$Zr(OPr^i)_2(acac)$	0.7211	-0.0226	-0.6759	
	$Zr(acac)_2$	0.7511		-0.3755	
	$Zr(OPr^i)(acac)(OH)$	0.7380	0.1129	-0.5067	-0.3443

La aplicación de este modelo nos ayuda a predecir que camino tomarán las reacciones del proceso, ya que dado el número de componentes que participan no es fácil determinar el mecanismo o ruta a seguir. Las tablas 3.1 y 3.2 nos muestran la distribución de carga para el $Ti(OPr^i)_4$ y $Zr(OPr^i)_4$ cuando se emplea isoH como agente quelante bidentado y monodentado, también es posible apreciar que los valores de carga parcial para zirconio (δ_{Zr}) son ligeramente mayores a las de titanio (δ_{Ti}), lo cual ayuda a establecer que alcóxido es más reactivo y con esto determinar el orden de adición de los mismos; además, nos permite fijar una comparación con los valores de carga del isoeugenol (δ_{isoH}) con respecto a los valores de carga para los grupos OPr (δ_{OPr}). En base a estos resultados se puede concluir que dado que los valores de ISOH son mayores en todos los casos que los valores de OPr, se interpreta que los grupos OPr son desplazados por los grupos iso, que a su vez se mantienen fuertemente unidos a las especies correspondientes. Las tablas 3.2 y 3.4 muestran un mismo comportamiento para el caso del acac (2,4 pentanodiona), ya que la tendencia en las cargas parciales (δ_{acac}) muestran un mismo comportamiento.

En base a estos resultados se procede a diseñar las dos estrategias experimentales que se muestran a continuación :

3.3 PROPUESTA EXPERIMENTAL.

En este trabajo se desarrollaron dos diferentes estrategias experimentales para sintetizar soles homogéneos de Zr/Ti. En ambos casos el porcentaje final en peso de sólidos fue de 5% y la relación molar de Zr/Ti igual a 30:70.

Las cantidades molares utilizadas para ambas estrategias se describen a continuación.

1ª ESTRATEGIA:

Relación molar IsoH/ metal = 2:1

Ti(OPr) ₄ (Mol)	Zr(OPr) ₄ (Mol)	TiO ₂ (Mol)	ZrO ₂ (Mol)	ISOH (Mol)
0.015678	0.006719	0.014972	0.007014	0.0141456

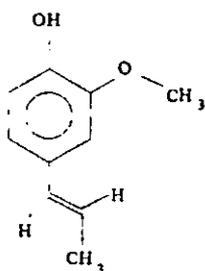
2ª ESTRATEGIA:

Relación molar AcacH/ metal = 4:1

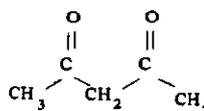
Ti(OPr) ₄ (Mol)	Zr(OPr) ₄ (Mol)	TiO ₂ (Mol)	ZrO ₂ (Mol)	AcacH (Mol)
0.015678	0.006719	0.014972	0.007014	0.027148

3.3.1 Aspectos considerados para la obtención de soles homogéneos.

Los precursores alcóxidos deben ser modificados químicamente para estabilizarlos y mantener la homogeneidad de la solución. Una de las estrategias experimentales importantes para la estabilización de iones metálicos (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) de transición es la quelación. En el presente caso se emplearon el AcacH e ISOH, cuya estructura molecular es la siguiente:



ISOEUGENOL
(2 - metoxi - 4 - propenilfenol, ISOH)



ACETILACETONA
(2,4 pentanodiona, acacH)

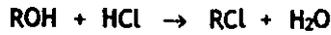
Esta modificación básicamente consistió en disminuir la reactividad de los alcóxidos de Ti y Zr y de esta manera obtener compuestos más estables para evitar la precipitación de alguno de los metales.

Debido a que el orden de reactividad de las reacciones de hidrólisis y condensación es mayor en el zirconio que en el titanio, es necesario que este último se incorpore al zirconio y no de manera contraria, esto con el fin de evitar la precipitación.

Inicialmente se partió de una relación molar Zr / Ti de 50:50 y se fue variando hasta obtener la concentración final del sol con una relación molar del de 30:70. Esto se puede apreciar mejor en el diagrama de fases del sistema $ZrO_2 - TiO_2$ (figura 3.1), en donde por debajo de una concentración molar del 50% de Ti se presenta una separación de fases, es decir, precipita el Zr, por lo que la tendencia fue hacia la derecha, lo que significó utilizar una mayor cantidad de Ti en el sol, permitiendo obtener tanto al ZrO_2 como al TiO_2 en una sola fase.

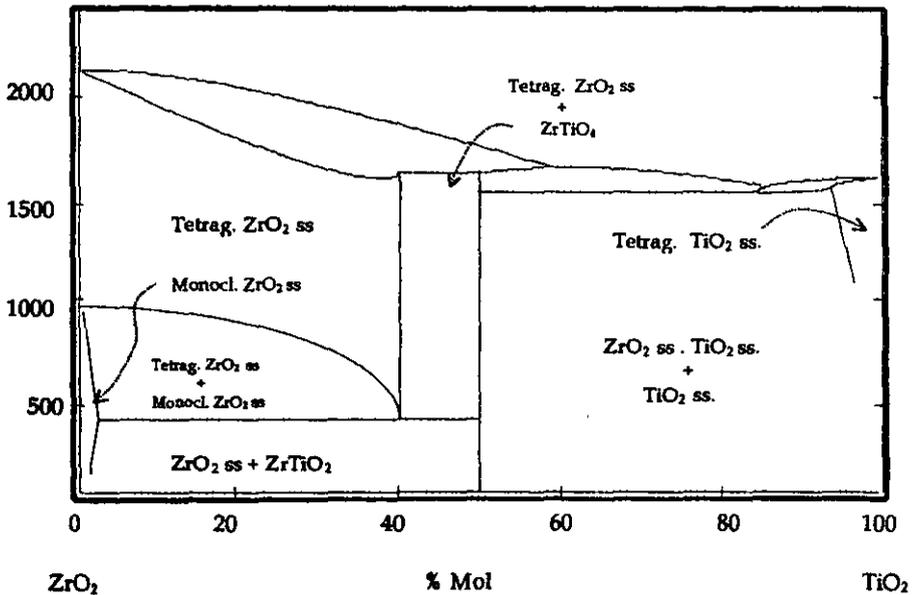
Los métodos tradicionales para la obtención de óxidos de Zr/Ti requieren temperaturas mayores a los 1000 °C para la obtención de una sola fase homogénea, dando origen al empleo de mayor energía, debido a lo anterior el método Sol-Gel es una alternativa real para la preparación del sistema Zr/Ti, ya que comienza a despertar un mayor interés científico al trabajar a temperaturas menores, representando con ello, un ahorro significativo.

La adición de ácido clorhídrico desempeña un papel muy importante, ya que al adicionarlo reacciona con el alcohol (ROH) formando agua, la cual es fundamental en las reacciones de hidrólisis de los alcóxidos de titanio y zirconio, la reacción que ocurre se muestra a continuación:



Además nos permite obtener tamaños de poro uniformes ya que el ácido también contribuye como medio.

Figura 3.1. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - TiO_2 [47].



3.3.2 Reactivos utilizados.

NOMBRE	FÓRMULA	PUREZA (%)	DENSIDAD (g/ ml)	P.M (g/ gmol)
Iso- propóxido de titanio	$Ti(Opr^i)_4$	97	0.955	284.26
n- propóxido de zirconio	$Zr(Opr^n)_4$	70	1.044	327.58
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	95	1.084	164.21
Alcohol n- propílico	C_3H_8O	98	0.802	60
Acetilacetona	$C_5H_8O_2$	99	0.975	100.12
Ácido clorhídrico	HCl	97	1.19	36.5

3.3.3 ESTRATEGIA 1: Descripción experimental del sistema ZrO_2 - TiO_2 preparado con ISOEGENOL, ISOH (2-metoxi-4-propenilfenol)

1.- Se prepara una solución de n-propóxido de zirconio disolviendo 0.00671 mol en 0.093566 mol de n-propanol a temperatura ambiente manteniendo la solución en agitación constante.

2.- Se disuelve 0.014163 mol de ISOH en 0.054589 mol de n-propanol, bajo las mismas condiciones que la solución anterior.

3.- La solución del paso 2 se adiciona de manera lenta a la solución de n-propóxido de zirconio manteniéndola en agitación constante durante veinte

minutos obteniendo la solución un color verde opaco, con una relación molar ISOH/ metal de 2:1.

4.- Se prepara una solución disolviendo 0.0156780 mol de iso-propóxido de titanio en 0.08437353 mol de propanol a temperatura ambiente.

5.- A la solución del paso anterior se le adiciona 0.0141637 mol de ISOH previamente disuelto en 0.054589 mol de propanol. A esta nueva solución se le agita durante veinte minutos, el resultado es una solución color rojo oscuro.

6.- La solución obtenida del paso 5 se incorpora lentamente por goteo a la solución del paso 3 durante un periodo de adición de una hora, a continuación se le agrega 10 gotas de ácido clorhídrico , manteniendo la solución en agitación constante durante cuatro horas con el fin de que el titanio se incorpore al zirconio de manera adecuada.

7.- Por último se obtiene un sol homogéneo de color rojo oscuro, el cual se mantiene a 70 °C para acelerar el proceso de gelación.

3.3.4 ESTRATEGIA 2: Descripción experimental del sistema $ZrO_2 - TiO_2$ preparado con ACETILACETONA, AcacH (2,4 pentanodiona)

1.- Se prepara una solución de n-propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) disolviendo 0.00671 mol en 0.0868833 mol de propanol , a temperatura ambiente y agitación constante.

2.- Se disuelve 0.02714068 mol de AcacH en 0.04812 mol de propanol (C_3H_8O) , bajo las mismas condiciones que la solución anterior.

3.- La solución del paso 2 se adiciona de manera lenta a la solución de n-propóxido de zirconio manteniéndola en agitación constante durante veinte minutos hasta obtener un color amarillo, esto produce una relación molar AcacH/metal de 4:1.

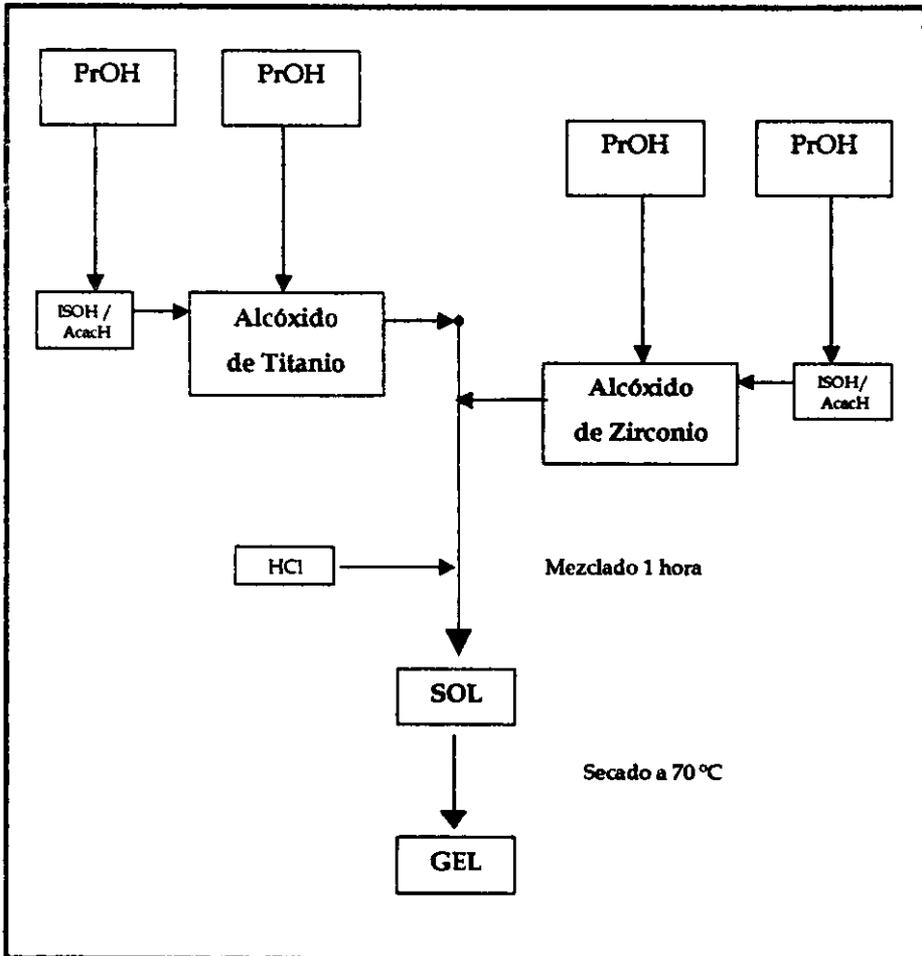
4.- se prepara una solución disolviendo 0.0156780 mol de iso-propóxido de titanio en 0.1706255 mol de propanol a temperatura ambiente.

5.- A la solución del paso anterior se le adiciona 0.02714 mol de AcacH previamente disuelto en 0.1336 mol de propanol manteniendo esta nueva solución en agitación constante durante veinte minutos, el resultado de esto es una solución color transparente con una relación molar AcacH/metal de 4:1.

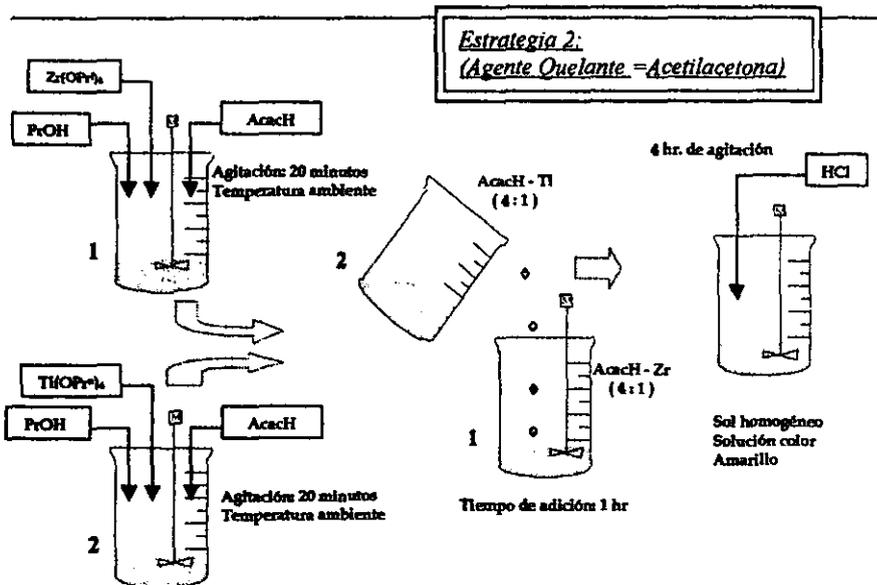
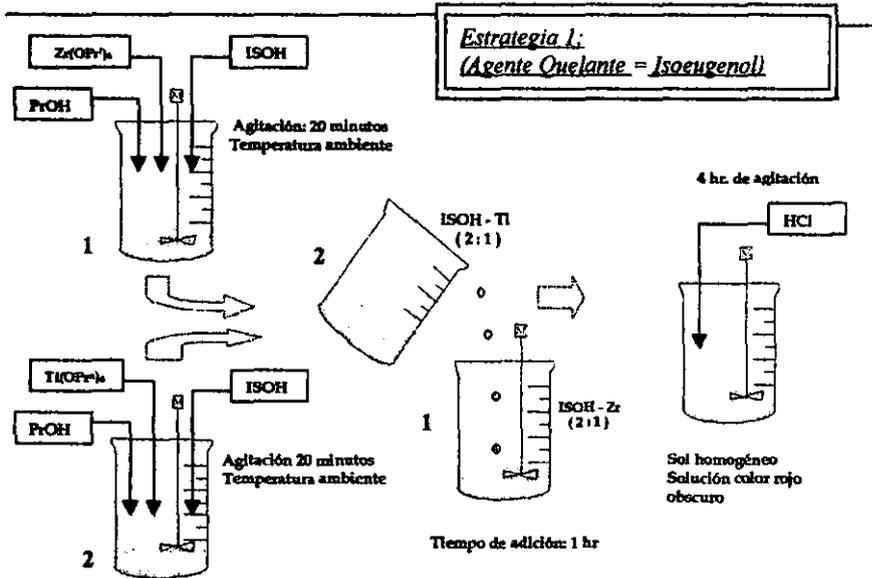
6.- La solución obtenida del paso 5 se incorpora lentamente por goteo a la solución del paso 3 durante un período de adición de una hora, a continuación se le agrega 10 gotas de ácido clorhídrico, manteniendo la solución en agitación constante durante cuatro horas con el fin de que el titanio se incorpore al zirconio de manera adecuada.

7.- Por último, se obtiene un sol homogéneo de color amarillo, el cual se mantiene a 70 °C para acelerar el proceso de gelación.

3.4 DIAGRAMA DE BLOQUES



3.5 DIAGRAMA EXPERIMENTAL



CAPÍTULO

4

4. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA

La determinación de los tiempos de gelación , así como el punto de condensación mínima se hizo considerando diversas muestras de soles con diferentes concentraciones de peso en sólidos (2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%) de titanio y zirconio; además se realizó una variación de pH (medio ácido) en todas las muestras obteniendo los siguientes resultados.

4.1 TIEMPOS DE GELACIÓN.

El tiempo de gelación también se define, como el período en el que el sol se convierte en gel a partir del momento en que se inicia la polimerización y hasta que se forma el último enlace del polímero; como en la práctica es difícil determinar en que momento finaliza el proceso, se considera que el gel se ha formado completamente cuando el polímero es una masa viscosa que ya no fluye.

La etapa de gelificación puede ser llevada acabo a condiciones ácidas, básicas o neutras. El empleo de catalizadores ácidos, básicos o neutros en la hidrólisis es fundamental, dado que de éstos dependerán las características del gel, tales como su área superficial, tamaño y distribución del poro [9].

La cantidad de agua empleada para la hidrólisis tiene un efecto dramático sobre el tiempo de gelación, se puede predecir que el tiempo de gelación se incrementa conforme se tenga un mayor contenido de agua.

La tabla 4.1 muestra los valores obtenidos de los soles que se envejecieron a 70 °C para el proceso de polimerización. El pH de los soles se determinó utilizando papel pH colorHast® que permite detectar variaciones en intervalos de 0.3 unidades de pH. Este es el método más adecuado para medir el pH, debido a que los soles corroen y destruyen los electrodos de vidrio. Además se observa que el pH de los soles finales influye directamente en el tiempo de gelación, a valores bajos de pH corresponden tiempos de gelación pequeños, es decir, los soles se condensarán rápidamente.

Tabla 4.1: Datos experimentales de tiempo de gelación de soles de Zr-Ti envejecidos a 70°C con diferente pH.

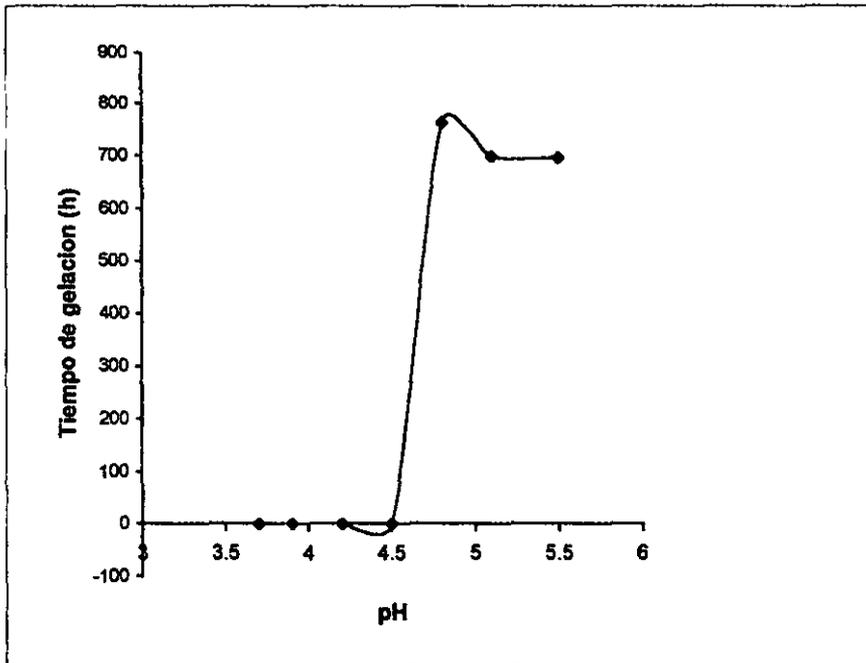
PH	ZrO ₂ - TiO ₂ (30 : 70) Tiempo de gelación @ 70 ° C (h)
5.5	696
5.1	699
4.8	763
4.5	
4.2	-
3.9	
3.7	

Hasta el momento solo se han obtenido 3 puntos de tiempo de gelación (tg) del sistema Zr-Ti-acac, ya que el resto continúa en etapa de añejamiento y debido a que se rebasan los límites de tiempo planteados en este trabajo no serán reportados, sin embargo, podemos considerar hasta el momento al máximo valor de pH como punto de condensación mínima.

4.2 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA.

A partir de la figura 4.1, se puede observar el pH que corresponde al punto de condensación mínima (tiempo de reacción máximo) del sistema $ZrO_2 - TiO_2$ con un contenido de Zr y Ti de 30:70 % en mol respectivamente es $pH=4.8$. Este punto esta asociado al tiempo de gelación mas largo y es muy importante ya que representa el mayor grado de homogeneidad del sistema Zr - Ti, en donde la reactividad química de los precursores utilizados es diferente.

Figura 4.1 : pH contra tiempo de gelación a 70°C para el sistema Zr - Ti - acac.



CAPÍTULO

5

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES POR UV- vis

La técnica de caracterización que se utilizó para identificar el sistema de estudio ZrO_2-TiO_2 fue ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-vis).

5.1 ESPECTROSCOPÍA

Todos los átomos y moléculas son capaces de absorber energía, de acuerdo con ciertas limitaciones, las cuales dependen de la estructura de la sustancia. La energía se puede proporcionar en forma de radiación electromagnética (luz). El tipo y cantidad de radiación absorbida por una molécula guarda relación con la estructura de la molécula, la cantidad de radiación absorbida esta sujeta asimismo al número de moléculas que interaccionan con la radiación. El estudio de estas dependencias se conoce como espectroscopía [48].

5.2 ESPECTROSCOPÍA UV- vis

Esta técnica de caracterización estudia los estados de excitación de los electrones de enlace en un compuesto, debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia. Por lo tanto, la espectroscopía UV-vis resulta muy valiosa para la identificación de los grupos funcionales en una molécula. También proporciona un método bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción.

La aplicación más importante de la absorción en la región ultravioleta reside en la determinación cuantitativa de compuestos orgánicos que contiene ciertos grupos funcionales. Además, varias especies inorgánicas, particularmente entre los metales de tierras raras, absorben radiación ultravioleta, siendo así pues, susceptibles también al análisis por este método. Los espectros de absorción ultravioleta pueden utilizarse algunas veces para la identificación cuantitativa, aunque su aplicación en este sentido es limitada, a causa de que los máximos de absorción están constituidos por bandas anchas de naturaleza no específica [49].

Hasta donde nosotros sabemos, existe muy poca información en la literatura relativa a estos sistemas, por lo que su estudio es de interés. En algunos casos no existen asignaciones para las bandas, por lo que nosotros las proponemos aquí (tabla 5.1 y 5.2), con base en los espectros de las moléculas que contienen Ti y Zr quelado con acetilacetona, acacH (2-metoxi-4-propenilfenol) e Isoeugenol, ISOH (2,4 pentanodiona), y también los cambios observados en los espectros durante el envejecimiento, la propuesta de la existencia de radicales acac[•] e ISO[•] monodentado y bidentado enlazado a Ti y Zr se ha justificado con una serie de cálculos realizados empleando el denominado método de la carga parcial. En todos los casos se ha determinado que la acetilacetona e Isoeugenol tienen una carga negativa cuando esta unido al Ti y Zr ya sea como ligante bidentado o monodentado.

Las figuras 4.1 - 4.5 representan los espectros obtenidos para los soles de Zr - Ti. Estos espectros UV - vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Uv - vis - NIR Cary 5E en el intervalo 190 - 800 nm, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm por lado, empleando alcohol n-propílico como solvente.

Tabla 5.1 Asignación de bandas UV-vis de soles utilizando Isoegenol como agente quelante:

SOL	LONGITUD DE ONDA	ASIGNACION
Zr/Ti	215	propanol
	235	
	260	
	300	ISOH libre
	350	ISO' enlazado a Zr y Ti

Tabla 5.2 Asignación de bandas UV-vis de soles utilizando Acetilacetona como agente quelante:

SOL	LONGITUD DE ONDA	ASIGNACION	
Zr/Ti	225	propanol	
	260	acacH libre	
	315	acac'	Acac' enlazado a Zr y Ti
	320	monodentado	
	350	acac' binodentado	

Figura 4.1 Espectro UV vis de un sol de Zr/Ti empleando IsoH envejecido a 70°C durante 55 días:

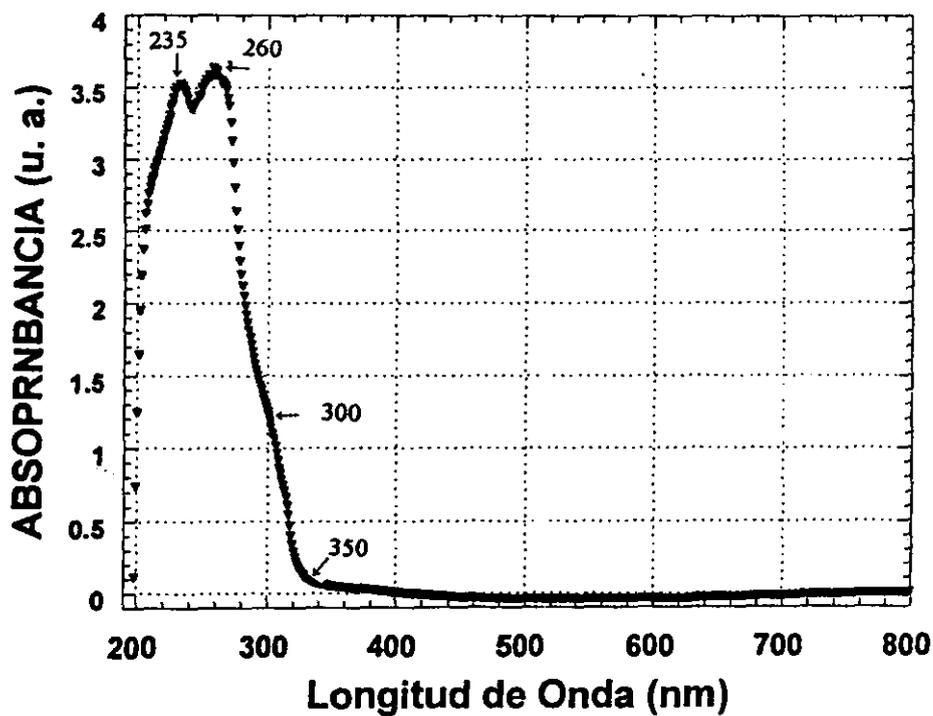
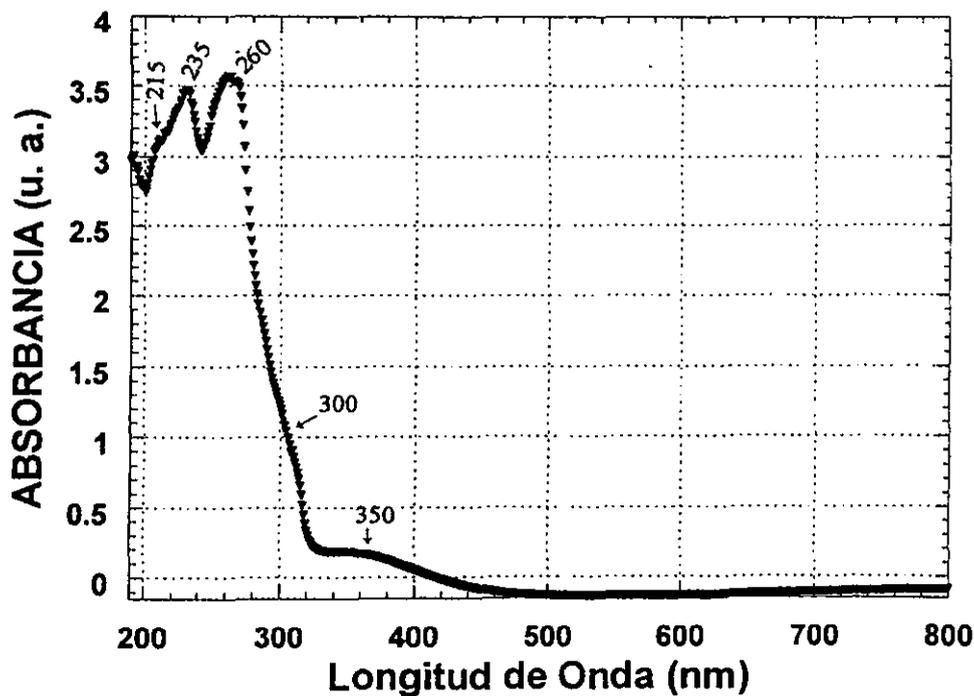


Fig 4.2. Espectro UV vis de un sol de Zr/Ti empleando IsoH envejecido a Temperatura ambiente durante 190 días:



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig. 4.3. Espectro UV vis de un sol de Zr/Ti empleando acach envejecido a 70°C durante 40 días:

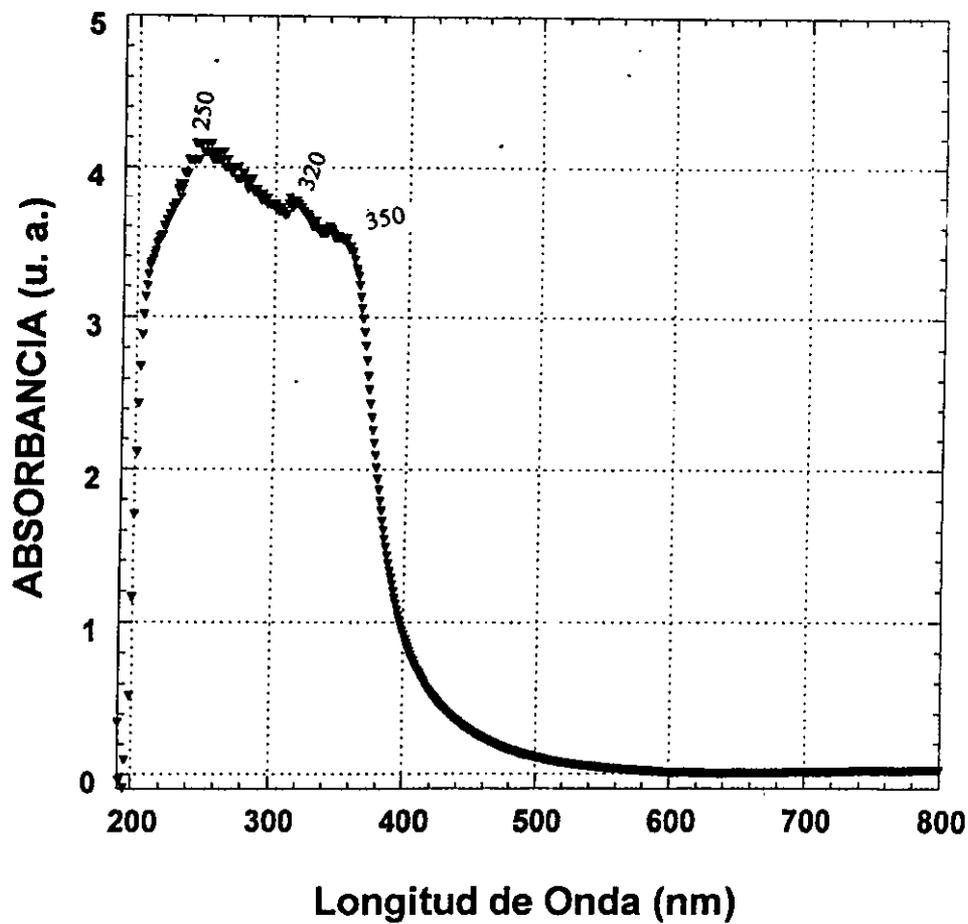


Fig.4.4. Espectro UV vis de un sol de Zr/Ti empleando acach envejecido a temperatura ambiente durante 190 días:

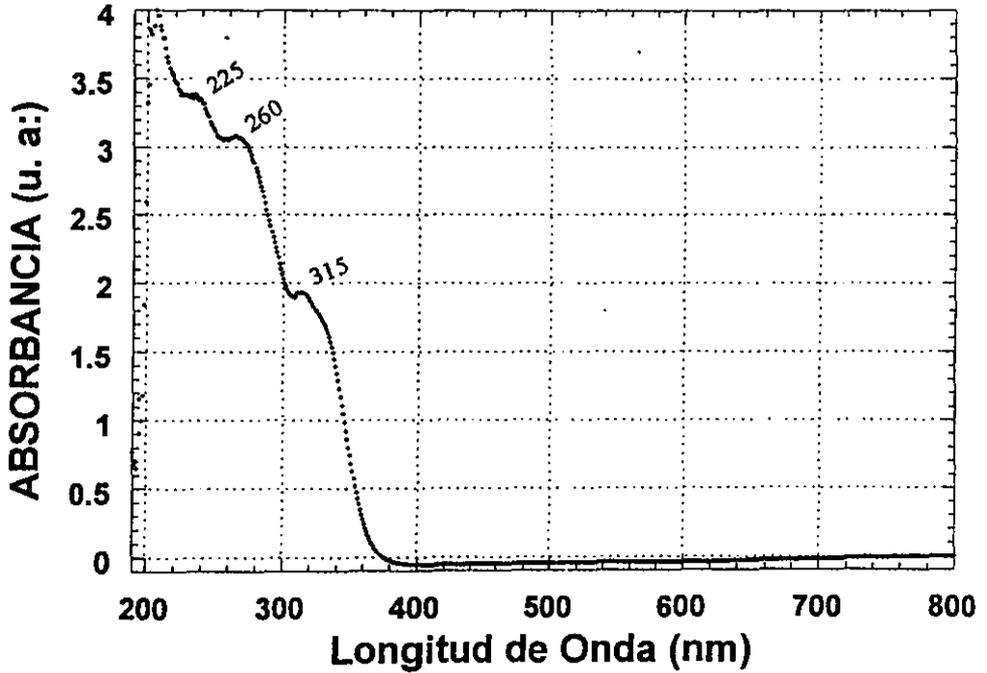
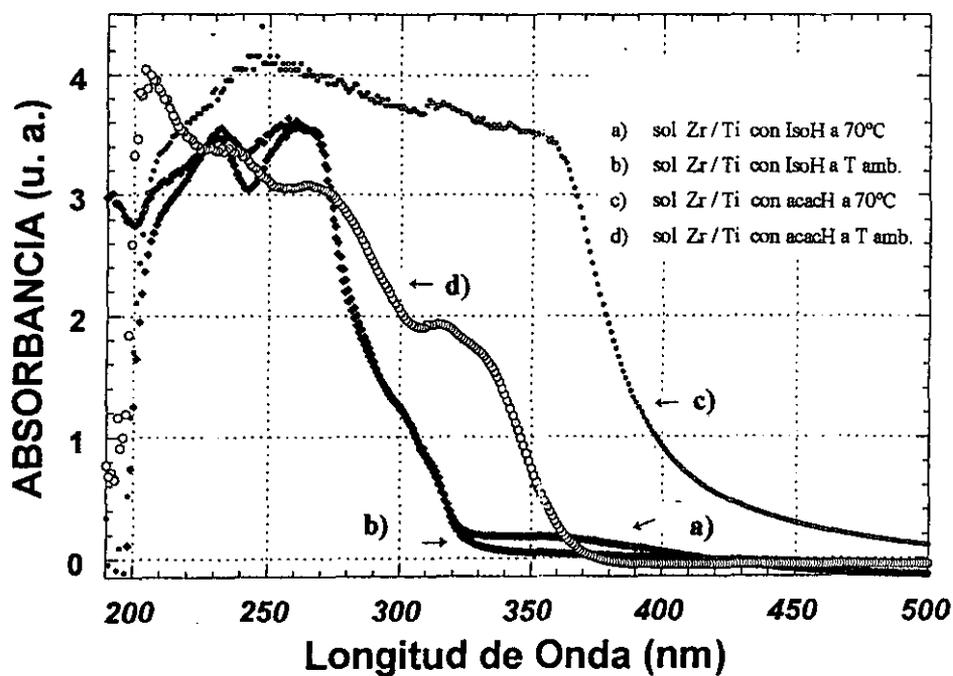


Fig 4.5: comparación de espectros 4.1 - 4.4:



CAPÍTULO

6

6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La aplicación del modelo de carga parcial al sistema ZrO_2 - TiO_2 empleando dos agentes quelantes (AcacH e ISOH), permite obtener el orden de adición de los reactivos, ya que al observar las tablas 3.1-3.4, se aprecia que la carga parcial del zirconio (δ_{Zr}) es mayor a la carga parcial del titanio (δ_{Ti}), indicando claramente que la velocidad de hidrólisis del $Zr(OPr^i)_4$ es mayor a la velocidad del $Ti(OPr^i)_4$, es decir, el Zr es más reactivo que el Ti.

Por otro lado se puede ver que el propanol (PrOH) cambia su valor de carga parcial de negativo a positivo en todas las especies, antes y durante las reacciones de hidrólisis, significando con ello, que los grupos OPr no son estables en las diferentes especies, por eso son removidos durante las reacciones del proceso por grupos acac $^-$ (acetilacetona) o ISO $^-$ (Isoeugenol) en la quelación según sea el caso, lo que conlleva a una disminución de la funcionalidad de las especies iniciales, (este parámetro se refiere al número de grupos OR que pueden ser removidos durante la hidrólisis). En la medida que la funcionalidad sea disminuida, es decir, se sustituyan más grupos OPr por grupos acac $^-$ e ISO $^-$, permitirá una gelación mas lenta.

Las cargas parciales del Acac $^-$ e ISO $^-$ (δ_{Acac} , δ_{Iso}) son negativas en todos los casos, es decir, ambos radicales tienden a permanecer fuertemente unidos tanto al titanio como al zirconio, a un cuando las reacciones de hidrólisis se lleven a cabo, por lo que no hay una competencia entre los grupos OH y los agentes quelantes.

Es importante resaltar que en los alcóxidos metálicos $M(OR)_4$ no siempre esta satisfecho el número de coordinación, cuya razón es que el número de coordinación (N) es mayor al estado de oxidación (Z) en los metales, ((N-Z)>0), por lo tanto tienden a expandir su número de coordinación. En el caso particular

para el Ti y el Zr los números de oxidación y coordinación correspondiente son: para el Ti(4+) y se expande a \rightarrow Ti(6+) y Zr(4+) y se expande a \rightarrow (8+). Debido a esto fue necesario satisfacer dichos números de coordinación con el propósito de poder estabilizar a las especies de cada elemento, razón por la cual se justifica el empleo de agentes quelantes, cuya finalidad de utilizarlos fue disminuir las velocidades de hidrólisis y condensación formando especies más estables anulando la posible precipitación de uno de los metales involucrados.

Los tiempos de gelación permiten establecer que el pH es un parámetro importante que influye directamente en la estabilidad y homogeneidad del sol. Cabe mencionar que de las dos estrategias desarrolladas en este trabajo, solo fue posible obtener tiempos de gelación (tg) cuando se empleó acacH (estrategia 2), ya que las muestras de ISOH (estrategia 1) continúan en etapa de envejecimiento que rebasa los tiempos establecidos en este trabajo, por lo tanto no serán reportados.

La comparación de los espectros de las figuras 4.1 y 4.2 permiten apreciar cambios muy mínimos de los soles envejecidos a 70 °C y a temperatura ambiente, además aún no se pueden apreciar de manera muy clara las especies que se han formado hasta el momento, ya que la asignación de las bandas en ambos casos es muy similar e inclusive se puede ver que todavía hay ISOH libre, lo que hace suponer que la etapa de gelación será muy lenta para este caso. Sin embargo, en el caso de acacH, figuras 4.3 y 4.4, se distinguen cambios muy significativos al comparar los espectros de los soles envejecidos a 70° C y a temperatura ambiente que permiten ver una evolución del proceso y se pueden distinguir mejor las especies monodentadas y bidentadas formadas, enlazadas a Ti y Zr basando esto en la asignación de bandas que se realizó en el presente trabajo, aun cuando existe acacH en forma libre.

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSIONES

La aplicación del método Sol-Gel al sistema $ZrO_2 - TiO_2$ permitió obtener soles homogéneos a temperaturas y presiones moderadas, corroborando con esto lo práctico que resulta ser este proceso, al obtener materiales con grandes aplicaciones industriales a bajo costo, además la aplicación del modelo de carga parcial ayudó a predecir y diseñar dos estrategias experimentales las cuales produjeron soles estables en donde la transparencia y estabilidad indican que el proceso de polimerización es controlado.

En general, podemos mencionar que el desarrollo de una estrategia experimental permite establecer una base para la obtención de óxidos mixtos de $ZrO_2 - TiO_2$, sin embargo es importante reconocer que la estrategia obtenida tiende a ser perfectible, por lo que la recomendación de este trabajo es poner un gran énfasis en la adición y mezclado de los reactivos, así como el orden de adición de estos (Ti \rightarrow Zr), ya que resultan ser los parámetros fundamentales que garantizan el éxito de la propuesta experimental.

Podemos decir, que a nivel macroscópico se logró desarrollar una estrategia experimental que nos permitió sintetizar soles de Ti y Zr homogéneos y estables hasta 250 días para Ti - Zr con Isoegenol y de 246 días para Ti - Zr con acetilacetona ya que durante dicho período de envejecimiento, estos soles fueron transparentes.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Callister, W. D.; "Introducción a la ciencia e Ingeniería de los Materiales", ed. Reverté, España 1995.
- [2] Shackelford, J. F.; "Ciencia de materiales para ingenieros", ed. PHH, México 1995.
- [3] Valdez, L., "Desarrollo Experimental de Materiales Inorgánicos de Si-Ti-Zr", Tesis I.Q. UNAM, México 1998.
- [4] Zarzycki, J., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, (1997), 17-21.
- [5] M. Ebelmen; Chem. Phys., 15,(1845) 319.
- [6] Hensch, L. H. And J. K.; Chem. Rev., 90, (1990), 33-72.
- [7] Roy,R., Journal of the American Ceramic Society; 52, #6 (1969), 344.
- [8] Wenzel H.,", Journal of Non Crystalline Solids, 73, (1985), 693-699.
- [9] Brinker C. J. and G.W: Scherer, Sol-Gel Science. "The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press,San Diego, CA 1990.
- [10]. Zarzycki,J., "Glasses and the vitreous state", .NY. (1982).
- [11] Dislich H., Journal of Non-Crystalline Solids, 73 ,(1995), 599-612.
- [12] Ramesh R., "Inorganic membranes: Synthesis, Characteristics and Applications", Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [13] Livage, J., Journal of Solid State Chemistry, 64, (1986), 322-330.
- [14] Partlow, D. E.; Yoldas, B.E.; Journal of Non-Crystalline Solids, 46, (1981), 153-161.
- [15] Guglielmi, M., Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988),16-30.
- [16] Schmidt, H., Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 51-64.
- [17] Livage; L., Journal Solid State Chem., 64, (1986), 322.
- [18] Bradley,C., Mehrotra, R., "Metal Alkoxides", academic Press, N.Y. 1978.

- [19] Sanches, J., Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 65-76.
- [20]. Mehrotra, R. Journal of Non-Crystalline Solids 121, (1990), 1-6.
- [21] Mehrotra, R., Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 1-15.
- [22] Bradley, D., Coord. Chem. Rev., 2, (1967), 299.
- [23]. Mukherjee, S., Journal of. Non-Crystalline Solids 42, (1980), 477.
- [24] Meerwein, H., and Bersin, T., Chem. Abs. 24, (1930), 530.
- [25] Doueff, S., Livage; L., Journal of Non-Crystalline. Solids, 89, (1987), 206.
- [26] García, I., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores Pt-MGO a partir del proceso Sol-Gel, Tesis Maestría en Química, UNAM, 1991.
- [27] Schmidt; H., and Schilze H., Journal of. Non-Crystalline. Solids, 63, (1984), 1-3.
- [28] Thomas, I., "Sol-Gel Technology: Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process"; CA, 1989.
- [29] Ulrich R., Journal of Non-Crystalline Solids, 100, (1988), 174-193.
- [30]: Trejo, O., "Síntesis de Compuestos $MtIO_3$ ($M=Mn, Co, Ni$) por el método Sol Gel y su evaluación como Oxidantes de Propleno"; Tesis I.Q.; UNAM, 1998.
- [31] Segal, D., "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Material. Chemistry of Solid State Materials", Cambridge, 1989.
- [32] Moreno, J., "Síntesis vía Sol-Gel y su Caracterización Física de Compuestos $MAMB303$ ", Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (físicoquímica), UNAM, 1995.
- [33] Ulrich, D. R; Chemtech, April, 242 (1988), 323.
- [34] Flory, P. J; Hench, L; "In Science of Ceramic Chemical Processing", N.Y. 1986.
- [35] Dekleva, T. W., Hayes, J. M., Am. Ceramic Society, 71, (1988), 280.
- [36] Sakka S; Am. Ceramic Society Bull, 64, (1985), 1463.
- [37] Mackenzie J. D., Journal of Non- Crystalline Solids, 100 (1988) 164.

- [38] P.F. James; Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 93-114.
- [39] Alvarez F., "Preparación de Zirconia por medio del proceso Sol -Gel particulado y su caracterización",. Tesis I.Q. , UNAM, 1993.
- [40] Mendez V.J., Mendoza S. R., Journal Sol-Gel Science Tech., 8, (1997), 235-241.
- [41] Mendez V. J., Brincker C. J., Journal Sol-Gel Science Tech., 2, (1984), 1393.
- [42] "Memorias del VIII Simposio de Estudiantes de Postgrado de Química", 28 y 29 sep, Fac. de Química, UNAM 1994 ,173-178.
- [43] Qunyin X.,Anderson A., Journal of American Ceramic Society, 78(5), (1993),2093-97.
- [44] Bartlett J.R., Journal of Sol-Gel and Tech., 13, (1998), 113-118.
- [45] Fung J., Wang I., Journal of Catalysis, 164 (1996), 166-172.
- [46] Livage, J., "A predictive model for Inorganic Polymerization reactions.in Ultrafiltration", Processing of Advanced Ceramic, N.Y. (1985).
- [47] Brown H. F., Journal American Ceramic Society, 37(3), (1954), 132.
- [48] Connors K. A., "Curso de Análisis Farmacéutico", Ed.Reverté, Barcelona 1988.
- [49] Skoog D., "Introducción a la Química Analítica",Ed. Reverté, Barcelona 1980.