

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

“ZARAGOZA CAMPUS II”.

**“INFLUENCIA DE LOS PRECURSORES DE SILICIO:
Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(OCH₃)₃CH₃, EN LA
DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO DE
SÓLIDOS SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ y SiO₂-ZrO₂-TiO₂”.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTAN:

CESAR PAREDES GODÍNEZ

ESMERALDA VELASCO HUITRÓN

ASESOR: DR. ROBERTO MENDOZA SERNA.



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.

Agradecimientos

Antes que nada queremos dar gracias a Dios:

Por darnos la oportunidad de llegar hasta este momento tan importante en nuestras vidas y lograr una meta más en nuestras carreras.

Al Dr. Roberto Mendoza Serna, por todo el tiempo que empleo en la planeación, desarrollo y culminación de este proyecto de tesis, ya que con sus conocimientos y experiencia nos dio la oportunidad de aprender algo de él, Gracias Maestro.

A todos los profesores integrantes de nuestro jurado por el tiempo que dedicaron a la revisión y comentarios de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darnos la oportunidad de ser profesionistas de la máxima casa de estudios de este País, gracias por hacer nuestro sueño una realidad.

A todos nuestros compañeros con los cuales tuvimos la oportunidad de convivir durante nuestra estancia en la universidad, ya que pasamos momentos agradables con todos ellos.

Dedicatorias

A mis papas Emilio Paredes Hernández y Francisca Godínez Campos, porque ahora se el sacrificio tan grande que han hecho por apoyarme durante toda mi vida, siempre quisieron para mi lo mejor, educándome para poder salir adelante y alentándome durante los errores que he cometido, Gracias.

Mama, Papa saben bien que los quiero mucho y que haría cualquier cosa por verlos felices.

Millo, siempre que lo necesite ahí estuviste sin condiciones, ahora quiero agradecértelo y decirte que también lo vas a lograr, gracias Frezer.

Esmeralda, hoy cumplimos una meta mas de nuestras vidas y ojala esto sirva para darle a nuestra hija la educación y el cariño que se merece, Te Amo.

A mi "muñeca" Marifer que ha sido el aliento para nuestro trabajo, Dios nos bendijo contigo y nos dio la enorme responsabilidad de amarte. Te quiero mucho Bebe.

A mis Tíos Doña Vito y Don Ra, por todo el apoyo que siempre recibí de su parte durante mi estancia en la universidad, agradezco todo aquello que nos daban cuando mas lo necesite, gracias.

A mis suegros Rosa y Fernando, a mis cuñados Maday, Fernando y Gamaliel, bueno también a Miguel (ya que) por su apoyo y por hacerme sentir parte de la familia.

Gracias a Todos

Cesar Paredes Godínez

Dedicatorias

Gracias papas, por todo el apoyo recibido durante toda mi vida, mama Rosa antes que nada quiero decirte que te quiero y te agradezco de todo corazón que siempre me ayudaras en todo, aunque he cometido muchos errores siempre estas conmigo ayudándome, este logro es para ti y mi papa Fernando gracias por todo.

A mis hermanos:

Maday eres un ejemplo a seguir y gracias por el apoyo durante toda mi formación profesional ya que cuando tenia dudas siempre me las resolvías, TQM.

Fernando a pesar de las dificultades que tenemos te quiero mucho sigue luchando para lograr todos tus objetivos gracias hermano.

Gamaliel sigue echándole ganas a tus estudios y cuando necesites algo aquí estoy para ayudarte

Miguel también te considero como un hermano, gracias por tu ayuda.

Gracias suegra y suegro por el apoyo que me brindaron cuando lo necesite a también a ti millo te lo agradezco de corazón.

Muñeca eres el motivo de mi ser, todo lo que hago es por ti y para ti. Has sido una bendición en mi vida te amo MFPV.

Cesar gracia por tu cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida. Te quiero mucho y tú sabes cuanto TE AMO.

Gracias a todos por la ayuda que me brindaron.

Esmeralda Velasco Huitròn

INDICE

INDICE DE FIGURAS, 1	
INDICE DE TABLAS, 3	
NOMENCLATURA, 4	
RESUMEN, 5	
OBJETIVOS, 6	
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	7
1.1 Referencias, 8	
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO SOL-GEL.	9
2.1 Antecedentes históricos, 9	
2.2 Bases teóricas del proceso Sol-Gel, 9	
2.2.1 Coloide, 9	
2.2.1.1 Propiedades, 10	
2.2.1.2 Clasificación, 10	
2.2.1.3 Caracterización, 10	
2.2.1.4 Preparación de suspensiones Coloidales, 10	
2.2.1.5 Peligros, 11	
2.2.2 Estado coloidal, 11	
2.2.3 Gel, 11	
2.2.4 Planteamiento Coloidal en el proceso Sol-Gel, 11	
2.3 El proceso Sol-Gel, 12	
2.4 Rutas, 13	
2.5 Etapas, 14	
2.6 Ventajas y desventajas del proceso Sol-Gel, 19	
2.7 Aplicaciones del proceso Sol-Gel, 21	
2.7.1 Revestimientos y películas delgadas, 21	
2.7.2 Monolitos, 21	
2.7.3 Polvos, 21	
2.7.4 Fibras, 22	
2.7.5 Membranas, 22	
2.7.6 Catalizadores, 22	
2.7.7 Capas, 23	
2.7.8 Sólidos porosos, 23	
2.7.9 Compuestos, 23	
2.8 Referencias, 24	
CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS PRECURSORES DE SILICIO [Si(OCH ₃) ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₄ , SiCH ₃ (OCH ₃) ₃].	26
3.1 Metales de transición, 26	
3.1.1 Química de las soluciones de los precursores inorgánicos, 26	
3.1.2 Hidrólisis, 26	
3.1.3 Condensación, 28	
3.1.3.1 Olación, 28	
3.1.3.2 Oxolación, 29	
3.2 Química de la solución de los precursores de Alcóxidos Metálicos, 30	
3.2.1 Alcóxidos Metálicos, 30	
3.2.2 Métodos de síntesis de Alcóxidos Metálicos, 31	

- 3.2.2.1 Reacciones de Metales con alcoholes, **31**
- 3.2.2.2 Reacciones de Hidróxidos Metálicos y Óxidos con alcoholes, **31**
- 3.2.2.3 Reacciones de Haluros con alcoholes, **31**
- 3.2.2.4 Método de sodio, **32**
- 3.2.3 Mecanismo de Hidrólisis y Condensación, **32**
- 3.2.4 Papel del Catalizador, **33**
- 3.2.5 Estructuras de los productos condensados, **33**
- 3.2.6 Modificación Química, **33**
- 3.2.7 Propiedades físicas de los Alcóxidos Metálicos, **33**
 - 3.2.7.1 Grado de oligomerización o polimerización, **33**
 - 3.2.7.2 Volatilidad, **34**
 - 3.2.7.3 Viscosidad, **34**
- 3.2.8 Propiedades químicas de Alcóxidos Metálicos, **35**
 - 3.2.8.1 Reacción de alcóxidos con los alcoholes, **35**
 - 3.2.8.2 Reacción de asociación molecular entre alcóxidos, **35**
 - 3.2.8.3 Reacción de alcóxidos con los ácidos orgánicos, **36**
 - 3.2.8.4 Asociación molecular entre alcóxidos, **36**
 - 3.2.8.5 Hidrólisis y Policondensación, **36**
- 3.2.9 Manejo, transportación y toxicología de alcóxidos metálicos, **37**
- 3.2.10 Aplicaciones de los Alcóxidos Metálicos, **37**
- 3.3 Precusores del Silicio, **37**
 - 3.3.1 Silicato Acuoso, **38**
 - 3.3.2 Dependencia del pH, **40**
 - 3.3.3 Hidrólisis y condensación de Alcóxidos de Silicio, **41**
 - 3.3.3.1 Tendencia General, **41**
 - 3.3.3.2 Precusores Moleculares, **41**
 - 3.3.3.3 Hidrólisis, **44**
 - 3.3.3.3.1 Efecto del Catalizador, **44**
 - 3.3.3.3.2 Efectos estéricos e inductivos, **45**
 - 3.3.3.3.3 Efecto del solvente, **47**
 - 3.3.3.4 Condensación, **47**
 - 3.3.3.4.1 Efecto del Catalizador, **47**
 - 3.3.3.4.2 Efectos estéricos e inductivos, **48**
 - 3.3.3.4.3 Efecto del solvente, **48**
 - 3.3.4 Cinética de Sol-Gel, **48**
 - 3.3.5 Evolución estructural, **49**
- 3.4 Características de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , **49**
 - 3.4.1 Propiedades de los óxidos, **49**
 - 3.4.2 Propiedades de la Alumina (Al_2O_3), **50**
 - 3.4.3 Propiedades de la Titania (TiO_2), **51**
 - 3.4.4 Propiedades de la Sílice (SiO_2), **51**
 - 3.4.5 Propiedades del Óxido de Zirconio (ZrO_2), **52**
- 3.5 Referencias, **53**

CAPÍTULO 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE MATERIALES Y DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES.

57

- 4.1 Espectroscopia, **57**
- 4.2 Rayos X, **59**
- 4.3 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), **59**
- 4.4 Espectroscopia Ultravioleta visible, **60**
- 4.5 Propiedades Texturales, **60**
- 4.6 Adsorción de gases y vapores sobre sólidos, **61**
- 4.7 Tipos de Adsorción, **62**
- 4.8 Naturaleza del adsorbente y del gas adsorbido, **62**
- 4.9 Clasificación y tipos de poro, **63**
- 4.10 Superficie interna y externa, **63**

4.11 Clasificación de las isothermas de adsorción, 64	
4.12 Área superficial, 65	
4.12.1 Método BET, 65	
4.12.1.1 Determinación del área superficial por el método de BET, 66	
4.12.2 Área superficial por el método de Langmuir, 66	
4.13 t-plot para caracterización de microporosidad, 68	
4.14 Método de Harkins y Jura, 69	
4.15 Método DH, 69	
4.15.1 Introducción, 69	
4.15.2 Teoría del método DH, 69	
4.16 Método BJH, 70	
4.16.1 Introducción, 70	
4.17 Método HK, 71	
4.17.1 Introducción, 71	
4.18 Microscopia Electrónica, 71	
4.18.1 Introducción a la Microscopia, 71	
4.18.2 Microscopio Electrónico, 71	
4.19 Referencias, 73	

CAPÍTULO 5. FASE EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ **75**

5.1 Bases generales de la propuesta experimental, 75	
5.2 Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico A : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 25% TEOS, 75	
5.3 Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico B : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 100% TEOS, 79	
5.4 Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico C : $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con 100% TEOS, 80	

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS. **85**

6.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), 85	
6.2 Caracterización por espectroscopia ultravioleta visible, 88	
6.3 Caracterización de propiedades Texturales, 89	
6.4 Caracterización por microscopia electrónica de Barrido, 92	
6.5 Referencias, 96	

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES. **97**

INDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Etapas del proceso Sol-Gel, **11**
- Figura 2.2 Solución Coloidal, **12**
- Figura 2.3 Influencia del catalizador en el tamaño del poro, **15**
- Figura 2.4 Diagrama ternario del TEOS, H₂O y Sinasol (95% EtOH, 5%, H₂O) a 25 °C, **16**
- Figura 2.5 Etapas el Proceso Sol-Gel (cambios estructurales), **17**
- Figura 2.6 Productos obtenidos a partir del proceso Sol-Gel, **19**
- Figura 2.7 Estructura de los geles que pueden obtenerse dependiendo del tipo de catalizador, **20**
- Figura 3.1 Diagrama de la carga, contra el pH que indica los iones “acuoso”, “hidroxo” y “oxo”, **27**
- Figura 3.2 Mecanismos de Olación, **29**
- Figura 3.3 El comportamiento de polimerización de sílice acuosa, **39**
- Figura 3.4 Modelos de silicio, **40**
- Figura 3.5 Efectos del pH en el sistema coloidal Silicio-Agua, **40**
- Figura 3.6 Comparación de la hidrólisis de TEOS y TMOS, **45**
- Figura 3.7 Los Efectos Inductivos del silicio, **46**
- Figura 4.1 Esquema de un espectroscopio, **58**
- Figura 4.2 Tipos de poros presentes en una superficie porosa, **63**
- Figura 4.3 Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunaur, Deming y Teller, **64**
- Figura 4.4 Esquema para explicar el funcionamiento de un microscopio electrónico, **72**
- Figura 5.1 Diagrama de bloques para la preparación de un gel de Si-Al-Ti, con los precursores de Silicio, TEOS, TMOS y MTES, **77**
- Figura 5.2 Diagrama que representa la estrategia experimental para la preparación del sol Si-Al-Ti usando como precursores de silicio a TEOS, TMOS y MTES, Acetilacetona como agente quelante, **78**
- Figura 5.3 Diagrama de bloques para la preparación de un gel Si-Al-Ti, **80**
- Figura 5.4 Diagrama que representa la estrategia experimental para la preparación del sol Si-Al-Ti usando como precursor de silicio a TEOS. Y Acetilacetona como agente quelante, **81**
- Figura 5.5 Diagrama de bloques para la preparación de un gel de Si-Zr-Ti, **83**
- Figura 5.6 Diagrama que representa la estrategia experimental para la preparación del sol Si-Zr-Ti usando como precursor de silicio a TEOS. Y Acetilacetona como agente quelante, **84**
- Figura 6.1 Espectro del sol SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ con 25% de TEOS, **86**

- Figura 6.2 Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 100% de TEOS, **87**
- Figura 6.3 Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con 100% de TEOS, **87**
- Figura 6.4 Espectros UV-Vis de soles recién preparados, **89**
- Figura 6.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, **90**
- Figura 6.6 Curvas de distribución de tamaño microporoso, obtenidas a partir de las curvas de fisisorción, mediante el modelo de Horvath Kawazoe (HK), **91**
- Figura 6.7 Curvas de distribución de tamaño de poro mesoporoso, obtenidas a partir del análisis de las curvas de fisisorción, mediante el modelo BJH, **92**
- Figura 6.8 Micrografía y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 – 25 – 25 % mol) con 25% de TEOS (A), **93**
- Figura 6.9 Micrografía y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 – 25 – 25 % mol) con 100% de TEOS (B), **94**
- Figura 6.10 Micrografía y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (50 – 32.5 – 17.5 % mol) con 100% de TEOS(C),**95**

INDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1 Clasificación de Coloides, **10**
- Tabla 2.2 Velocidades Relativas de hidrólisis y condensación de algunos productos, **17**
- Tabla 2.3 Factores que influyen en el tamaño de poro, distribución y porosidad, **18**
- Tabla 2.4 Ventajas y desventajas del proceso Sol-Gel según Mackenzie, **20**
- Tabla 2.5 Materiales obtenidos vía Sol-Gel empleados para la elaboración de soportes, **22**
- Tabla 3.1 Propiedades físicas de precursores moleculares mas comunes, **43**
- Tabla 3.2 Propiedades físicas de algunos Organoalcoxisilanos, **44**
- Tabla 3.3 Tiempo de gelación y pH para sistemas con TEOS, con diferentes catalizadores, **45**
- Tabla 3.4 Rango de la constante k para la hidrólisis ácida de los tetra alcoxisilanos, **46**
- Tabla 3.5 Rango de la constante k para la hidrólisis ácida de alcoxietoxisilanos, **46**
- Tabla 3.6 Propiedades físicas de solventes comunes, **47**
- Tabla 3.7 Relación del TMOS en diferentes solventes, **48**
- Tabla 3.8 Propiedades del Al_2O_3 , **50**
- Tabla 4.1 Clasificación de los métodos espectroscópicos según los tipos de espectros que presentan, **58**
- Tabla 4.2 Tipos y tamaños de poros presentes en una superficie porosa, **61**
- Tabla 6.1 Asignación de las bandas de FTIR, **88**
- Tabla 6.2 Propiedades texturales de los materiales analizados, **92**

NOMENCLATURA

mm=	Milímetros
nm=	Nanometros
Å=	Amstrong
μm=	Micrómetros
°C=	Grados Celsius
Psi=	lb/in ²
m/s=	Metro/segundo
PM=	Peso Molecular
p.eb.=	Punto de ebullición
n _D =	Índice de refracción
ρ=	Densidad
pH=	Potencial de Hidrogeno
ε=	Constante dieléctrica
η=	Mili poises
M=	Momento bipolar
m ² =	Metros cuadrados
g=	Gramos
ml=	Mililitros
mg=	Miligramos

RESUMEN

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y en el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especiales. Debido a esto en los últimos años se ha desarrollado una rama en la ingeniería que se ocupa de los mismos: llamada Ciencia de los Materiales, que utiliza elementos de Química, Física e Ingeniería para desarrollar nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas, que cuenta desde hace aproximadamente 25 años con una herramienta experimental que no se ha utilizado extensivamente, se trata de la técnica Sol-Gel. En este trabajo de tesis desarrollamos una estrategia experimental para obtener sistemas poliméricos de Si-Al-Ti y Si-Zr-Ti usando el proceso sol-gel. El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos $[M(OR)_n]$ empleados como precursores en disolventes alcohólicos, éste proceso consiste en producir materiales muy puros sin tener que gastar grandes cantidades de energía, permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes a partir del cual se pueden obtener materiales vítreos y consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico en una gelatina o precipitado por medio de reacciones químicas que generalmente se llevan a cabo a temperatura y presión ambiente.

La información que se tiene en la literatura acerca de los sistemas $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-TiO_2$ es muy escasa. Un aspecto de importancia tecnológica del proceso sol-gel es la posibilidad de preparar sólidos amorfos a baja temperatura en sistemas en que es difícil preparar mezclas homogéneas por fusión de los óxidos correspondientes. El sistema polimérico Si-Al-Ti fue preparado inicialmente a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS): $Si(OEt)_4$ (OEt: OCH_2CH_3), $Al(OBu^t)_3$ (OBu^t : $C_2H_5CH(CH_3)O$), y $Ti(OEt)_4$. En una segunda síntesis, se preparó el mismo sistema pero utilizando una mezcla de precursores del SiO_2 , es decir, 25% de TEOS, 50% de Tetrametilortosilicato (TMOS): $Si(OMe)_4$ (OMe: OCH_3) y 25 % de Metiltrimetoxisilano (MTES): $CH_3Si(OCH_3)_3$. El sistema Si-Zr-Ti fue preparado utilizando $Si(OEt)_4$, $Zr(OPr^n)_4$ (OPr: $OCH_2CH_2CH_3$) y $Ti(OEt)_4$. Cuando se emplean alcóxidos metálicos, las reacciones de hidrólisis-condensación generalmente conducen a la formación de los óxidos correspondientes, como precipitados. Para producir soles homogéneos, transparentes y estables es necesario controlar la reactividad química de los precursores de los metales; en este caso Al, Zr y Ti. El control de la reactividad química se puede lograr empleando agentes quelantes. Los precursores de Al, Zr y Ti fueron estabilizados químicamente usando acetilacetona (2,4 pentanodiona, acacH) con el fin de disminuir las velocidades de hidrólisis y condensación y evitar la precipitación. La relación molar (acacH)/M (M: Al, Zr y Ti) fue 2:1. Con base en estas premisas se diseñó la estrategia experimental para preparar soles de Si-Al-Ti y Si-Zr-Ti. Los soles fueron caracterizados por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Ultravioleta Visible, Fisisorción de N_2 y Microscopia Electrónica de Barrido.

OBJETIVO

En el desarrollo de una Tesis, es deseable que el alumno aplique los conocimientos obtenidos durante su carrera, en resolver una problemática específica, es decir servir a la comunidad, a la Institución que lo forma como profesionalista, como en este caso colaborando en un Proyecto de Investigación registrado, y a su vez enriquecer y complementar su formación profesional.

El objetivo de este trabajo es "Desarrollar una técnica experimental para preparar soles de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a partir del proceso sol-gel, utilizando una combinación de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ como precursor de Si, para obtener sólidos con una distribución estrecha de diámetro de poro".

HIPOTESIS DE TRABAJO

Tomando en cuenta las características porosas de los materiales sintetizados mediante el proceso sol-gel, suponemos que la selección de una relación molar adecuada de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$, como precursor de Si, permitirán obtener sólidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con una distribución estrecha de diámetro de poro en el orden de microporos.

MÉTODO

El trabajo propuesto es de tipo experimental. La técnica propuesta es la siguiente:

Obtener en el Laboratorio soluciones (soles) homogéneas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, seleccionando diversas relaciones molares de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ y determinar las propiedades texturales de los sólidos.

El universo de estudio será el que fija las posibles relaciones molares de los alcóxidos de Si: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ disponibles en el laboratorio. A partir de lo anterior se caracterizarán las soluciones por estudios espectroscópicos para determinar los valores que permitan identificar si los materiales obtenidos son microporosos, y de las características deseadas.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

La ciencia de materiales que utiliza elementos de química, física e ingeniería para desarrollar nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas cuenta con un procedimiento experimental que no se había utilizado con frecuencia, se trata del proceso sol-gel. Este proceso permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes a partir del cual se pueden obtener materiales vítreos y consiste en transformar una solución que contiene un ion metálico (Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , etc.) en una gelatina o precipitado por medio de reacciones químicas que generalmente se llevan a cabo a temperaturas y presión ambientales.

Un aspecto de importancia tecnológica del proceso sol-gel es la posibilidad de preparar sólidos amorfos, compuestos de óxidos mixtos a baja temperatura en sistemas en que es difícil preparar mezclas homogéneas por fusión a altas temperaturas partiendo de los óxidos puros. El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, empleados como precursores en disolventes alcohólicos.

Otro tema que se da énfasis en este trabajo es la influencia de los precursores de silicio como son Tetraetilortosilicato (TEOS), Tetrametilortosilicato (TMOS) y Metiltrimetoxisilano (MTES), y que influencia tienen en la distribución del tamaño de poro en los sistemas trabajados $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-TiO_2$.

Otra particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros sin tener que gastar grandes cantidades de energía, por ejemplo, se pueden preparar vidrios de sílice (SiO_2) a una temperatura de 500 °C comparado con el proceso tradicional de fusión que ocurre a más de 1000 °C. Otra de las ventajas de este proceso es que los materiales que se desean obtener, se pueden diseñar desde el principio, dependiendo de las características deseadas en el material final. Así, es posible obtener materiales porosos o densos (no porosos), duros o quebradizos, cristales o sólidos amorfos, brillantes u opacos. Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear dándole tantas formas como imaginación y necesidades se tengan, por lo que esto ofrece la posibilidad de innumerables aplicaciones [1].

La preparación de sistemas $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-TiO_2$ mediante el proceso sol-gel es de gran interés en varias áreas de la ciencia de materiales tales como cristales resistentes a los álcalis, refractarios, vidrios cerámicos o cerámicas, como la preparación de membranas ultramicroporosas para la separación de gases [2].

Una alternativa importante para preparar sistemas $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-TiO_2$ es empleando aditivos químicos que se usan con el fin de mejorar el proceso de gelación, especialmente en el caso de sistemas de óxidos multicomponentes como los sistemas anteriores. Estos aditivos pueden ser: el disolvente, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes o aditivos para el control de secado [3].

1.1 REFERENCIAS.

- [1]. C. J. Brinker, G. W. Scherer, The sol-gel Science; The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego 1990, p. 1-50
- [2]. R. Mendoza Serna, "Membranas Ultramicroporosas de Silicato de Titanio obtenidas a partir de polímeros inorgánicos para la separación de gases" Tesis Doctoral, UAM, 2001, p. 6.
- [3]. E Levin, "Phase Diagrams fro Ceramists", The American Ceramic Society Inc (1964), p. 262.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO SOL-GEL.

1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.

Los antecedentes de los procesos cerámicos basados en la química son desde 4000 años a. C; el concepto de control de forma y la estructura molecular de cerámicas y vidrios para aplicación de la química de sol-gel, probablemente surgió con los estudios de Bergman en 1779, de Ebelman y Graham con geles de sílice en 1846 y 1864 respectivamente, y de un amplio campo de trabajo en la ciencia de los coloides a mitad de 1800 [1]. Las cerámicas son silicatos de alúmina hidratados, donde se elabora una mezcla que se amasa hasta lograr una perfecta cohesión y plasticidad [2].

Los materiales cerámicos avanzados han atraído la atención a lo largo de los años 80s, de muchas disciplinas incluyendo la química, la física, la ciencia de los materiales y la metalurgia. Comparadas con los metales, las cerámicas son generalmente mas resistentes a la oxidación y corrosión además de ser mejores aislantes térmicos [3].

La industria de cerámicas comenzó a mostrar interés en geles en los años sesenta y setenta, controlando la hidrólisis y condensación de alcóxidos para la preparación de vidrios multicomponentes que fue desarrollado independientemente por Levene y Thomas [4] y Dislich [5].

El primer alcóxido metálico fue elaborado de SiCl_4 y alcohol por Ebelmen [6], quien encontró que el compuesto expuesto a la atmósfera gelificaba. Sin embargo, estos materiales permanecieron de interés único a los químicos por casi un siglo. Fue reconocido finalmente por Geffcken [7] en los años 30s que los alcóxidos pueden ser usados en la preparación de películas de óxido. Este proceso era desarrollado por la compañía de vidrios, Schott en Alemania como lo describe Schroeder [8].

Los geles inorgánicos de sales acuosas se han estudiado desde hace mucho tiempo. Graham [9] mostró que el agua en el gel de sílice podría cambiarse por solventes orgánicos, las teorías que compiten sobre la estructura del gel, consideran al gel una red sólida con porosidad continua, o también como un sol coagulado con cada una de las partículas rodeada por una capa de agua, como una emulsión. La estructura de la red de los geles de sílice se acepto ampliamente en los años 30s, mediante el trabajo de Hurd [10], quien mostró que estas redes tenían que consistir de un esqueleto polimérico de ácido silícico encerrando una fase líquida continua. El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles era inventado por Kistler [11] en 1932, quien estuvo interesado en demostrar la existencia del esqueleto sólido del gel, y en estudiar su estructura.

Puede decirse que la tecnología de sol-gel precedió a la ciencia de sol-gel. Pero que los estudios fundamentales son ahora las aplicaciones prácticas. Cada fase del proceso sol-gel se estudió estrechamente con la esperanza de que una mejor comprensión, llevara a mejores y nuevos materiales o productos [12].

1.2 BASES TEÓRICAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Antes de conocer que es el proceso Sol-Gel, se describen a continuación los fundamentos teóricos básicos:

2.2.1 COLOIDE.

Un coloide es un cuerpo que no cristaliza ó que cristaliza con gran dificultad y que estando en disolución se difunde con extraordinaria lentitud [13]. También se puede decir que es un material que existe en un estado finamente dividido. Generalmente es una partícula sólida, pero también puede ser una gotita de líquido o una burbuja de gas [14].

Los tres atributos principales de los coloides son: (a) contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la unidad distintiva o fase dispersa, (b) las partículas se distribuyen en un medio continuo (fase continua o dispersante), (c) hay un agente estabilizante que tiene afinidad tanto con la partícula como con el

medio. En muchos casos el estabilizador es un grupo polar. Las partículas en la fase dispersa tienen diámetros entre 10^{-6} y 10^{-4} mm [15].

2.2.1.1 PROPIEDADES.

Las dimensiones de la mayoría de los coloides están entre los 5 y los 1000 nm. Si en este intervalo sólo están dos dimensiones (geometría fibrilar) o una (geometría laminar), aún pueden observarse las propiedades únicas debidas a la alta tensión superficial. Para los sistemas altamente dispersos que no exhiben una relación particularmente alta de área superficial a volumen, un factor de dispersión expresa la relación que existe entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos en la partícula [16].

2.2.1.2 CLASIFICACIÓN.

Los coloides formados por partículas sólidas pueden ser soles, soles sólidos y aerosoles, según si el medio de dispersión es líquido, sólido o gaseoso. Tales partículas pueden ser también líquidas o gaseosas, es decir, gotitas o burbujas de dimensiones coloidales como se muestra en la tabla (2.1).

NOMBRE	PARTICULAS	MEDIO	EJEMPLO
Sol	Sólidas	líquido	tinta, gelatina
Sol sólido	Sólidas	sólido	acero, esmeralda
Aerosol	Sólidas	gas	humo, polvo
Emulsión	Líquidas	líquido	leche, mayonesa
Emulsión sólida	Líquidas	sólido	ópalo
Aerosol líquido	Líquidas	gas	niebla, vaho
Espuma	Gaseosas	líquido	merengue, espuma
Espuma sólida	Gaseosas	sólido	pómez, lava
	Gaseosas	gas	no son posibles
Coloide condensado	Sólido	ninguno	caucho, algodón

Tabla 2.1 Clasificación de coloides [17].

Entre todos los tipos de coloides, los soles son, con mucho, los de mayor importancia y pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- 1) *Soles moleculares*, formados por moléculas gigantes dispersas en un líquido, y.
- 2) *Soles micelares*, constituidos por micelas o agregados de moléculas pequeñas, de iones o de átomos.

La mayoría de los soles de naturaleza orgánica – proteínas, celulosa, almidón, caucho y polímeros sintéticos - son moleculares y por el contrario, prácticamente todos los inorgánicos son micelares [17].

2.2.1.3 CARACTERIZACIÓN.

La distribución de tamaño de partícula, la forma y morfología se determinan mediante microscopia electrónica de transmisión y de barrido. Las técnicas indirectas incluyen la sedimentación, la centrifugación y los métodos de difusión. El área superficial se determina por adsorción de gas o soluto. El grado de cristalización se obtiene por difracción de rayos X.

2.2.1.4 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES COLOIDALES.

Son cuatro los métodos para preparar suspensiones coloidales:

- a) *Acción mecánica*. Si el material es sólido y fácilmente manejable.
- b) *Ondas ultrasónicas*. Cuando un disco de cuarzo (construido de un modo adecuado partiendo del cristal natural) unido a un generador de alta frecuencia, emite oscilaciones mecánicas cuyas propiedades son las de las ondas sonoras de alta frecuencia.
- c) *Dispersión eléctrica*. Cuando el arco eléctrico salta (por ejemplo, en agua) el metal del electrodo se dispersa en el líquido, en forma de partículas de diversa magnitud.
- d) *Métodos químicos*. Los efectos producidos por reactivos químicos y sus mecanismos de acción son diversos [18].

2.2.1.5 PELIGROS.

Las explosiones de polvos y la combustión espontánea son peligrosas en materia seca finamente dividida. Algunas sustancias coloidales pueden causar daños a la salud, por ejemplo, congestiones alérgicas a corto plazo (asma) o efectos a largo plazo (asbestosis, mal del pulmón negro) [19].

2.2.2 ESTADO COLOIDAL.

Es una dispersión estable y homogénea entre dos o más sustancias inmiscibles entre sí, que constituyen un sistema de una fase muy distribuida y otra llamada medio dispersante. La fase dispersa se encuentra dividida en múltiples y diminutas entidades químicas llamadas micelas que llevan una carga positiva o negativa, de acuerdo con la naturaleza del coloide y adoptan la forma de esferillas. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de las cuales se pueden hacer materiales cerámicos [20].

2.2.3 GEL.

Es el nombre que se le da al precipitado que se forma en una solución coloidal, cuando se coagula el coloide por tratamiento apropiado, por ejemplo, por la adición de sales ó de ácidos. Cuando el agua forma parte del sistema coloidal, el precipitado formado se llama hidrogel. El coloide en suspensión recibe el nombre de sol y, tratándose de una solución coloidal a base de agua, recibe el nombre de hidrosol.

Un gel puede producirse por reacción química o por coagulación de una suspensión coloidal (sol), mediante adición de electrólitos adecuados. El repentino descenso de la temperatura favorece la formación del gel [21].

2.2.4 PLANTEAMIENTO COLOIDAL EN EL PROCESO SOL-GEL.

El planteamiento coloidal en el proceso sol-gel puede ser considerado en las cinco etapas mostradas en la figura 2.1, el material inicial, por ejemplo, el reactivo de sales metálicas, se convierte en un proceso químico a dispersible de óxido, que forma el sol sobre la adición para diluir ácido o H₂O. La remoción de H₂O y/o anión desde sol produce un gel en la forma de esferas, y esta transición es comúnmente reversible.

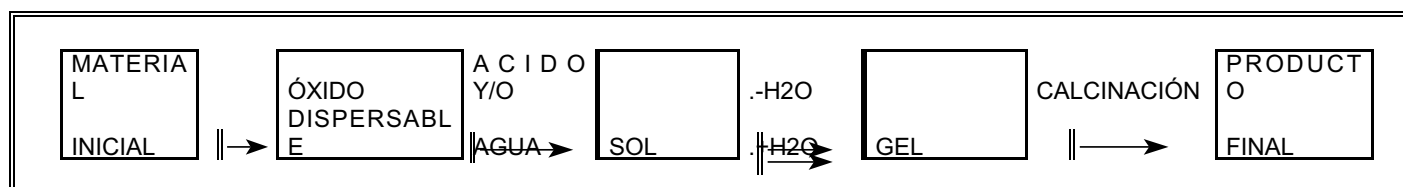


Figura. 2.1 Etapas del proceso sol-gel [22].

El proceso coloidal puede resultar en composiciones químicas homogéneas y permite controlar la porosidad del óxido [22].

2.3 EL PROCESO SOL-GEL.

Para establecer los principios fundamentales del proceso sol-gel se requiere explorar áreas de la física (p. ej., geometría fractal y teoría de la percolación), química (mecanismos de hidrólisis y condensación), y cerámicas (sinterización y relajación estructural).

Se define el proceso sol-gel como la preparación de materiales cerámicos por preparación de un sol, gelación del sol, y remoción del solvente, esto se refiere en forma general. El sol puede producirse desde precursores inorgánicos u orgánicos (p. ej., nitratos o alcóxidos) y puede consistir en partículas densas de óxido o grupos de polímeros. También es común expandir la definición de cerámicas para incluir materiales orgánicamente modificados, frecuentemente llamados ORMOSIL o CERAMERS [22].

El proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea o SOL compuesta principalmente por alcóxidos metálicos, agua, catalizador y disolvente. Estos componentes en conjunto forman una solución coloidal (Figura, 2.2). El sol deja de serlo una vez que se han realizado una serie de reacciones químicas para convertirse en GEL; cabe señalar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas (moléculas pequeñas que interactúan unas con otras debido a fuerzas intermoleculares, formando conjuntos agregados de dimensiones coloidales) formadas en el sol durante la reacción.

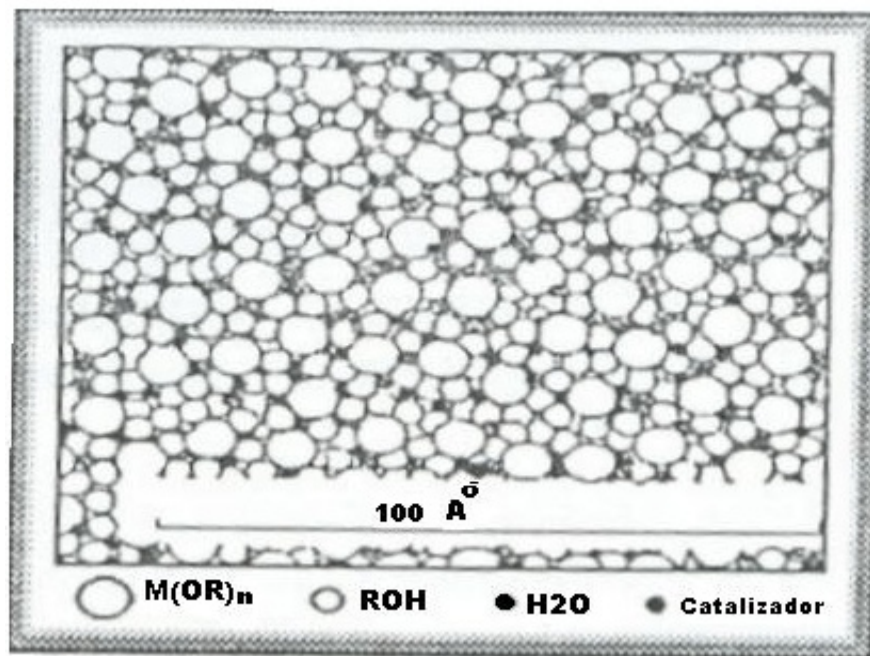
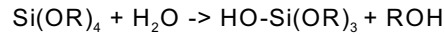


Figura. 2.2. Solución coloidal. [23].

El proceso sol-gel es una suspensión coloidal en donde la fase dispersada es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitatorias son insignificantes y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, y emergen a la superficie. El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede llamarse una niebla si las partículas son líquidas y un humo si ellas son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido, todos estos tipos de coloides se pueden usar para generar polímeros o materiales cerámicos. Un cerámico se define comúnmente diciendo que no es: metálico e inorgánico; así incluimos todos los óxidos de metal, nitritos y carburos, ambos cristalinos y no cristalinos. En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de un coloide consisten de un elemento metaloide o metal rodeado por diversos ligandos.

Los Alcoxidos Metálicos son miembros de la familia de compuestos metal orgánicos, que tienen un ligando orgánico adjunto al átomo de metal. El mayor ejemplo estudiado es el Tetra etóxido de Silicio (o tetraetil ortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Los Alcoxidos Metálicos son precursores populares porque ellos reaccionan fácilmente con la agua. La reacción se llama hidrólisis, porque un hidroxil de ion llega a ser adjunto al átomo de metal, como en la siguiente reacción (2.1):



Reacción (2.1)

la R representa un protón u otro ligando (si R es un alkil, entonces *OR es un grupo alcoxi), y ROH es un alcohol; la barra (-) se usa a veces para indicar un enlace químico [24].

Existen dos rutas de proceso de sol-gel que han atraído interés intensivo desde mediados de los 70s para la síntesis de materiales cerámicos. El primero es el proceso sol-gel de compuestos metal-orgánicos, específicamente, alcoxido. El segundo se refiere al método coloidal [25].

2.4 RUTAS.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos rutas principales [26]:

1. *La ruta suspensión coloidal.*
2. *La ruta gel polimérica.*

En ambos casos un precursor es hidrolizado mientras simultáneamente ocurre una policondensación. El parámetro esencial a controlar es la velocidad de hidrólisis y es el factor controlante de la velocidad de policondensación. El precursor es una sal inorgánica o un componente metal orgánico.

La química de las etapas iniciales ha sido descrita por Livage [26]. En la ruta coloidal se obtiene una velocidad más rápida de hidrólisis usando 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/o por manipulación de la superficie (potencial Z) de las partículas del sol, la suspensión coloidal se transforma en 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 [26] han discutido que la densidad de empaque pueda variar en el tiempo de gelación (el volumen de gelación) de una forma imprecisa a una forma densa dependiendo de la carga en las partículas. Esto significa que el pH y la naturaleza del electrolito (o anión en el ácido peptizado), tienen un efecto importante en el punto de gelación y volumen, porque ello 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. La reacción química incluye 2 pasos:

1. La hidrólisis parcial de los componentes metal-orgánicos (alcoxidos metálicos) introduce los grupos funcionales activos (OH), a los átomos del metal.
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 polimérica, la velocidad de hidrólisis se mantiene 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 obtenerse en diferentes maneras:

- a) Adición lenta de agua o solución agua/alcohol a una solución alcohólica del alcóxido;
- b) Producción en el sitio de agua a través de una reacción de esterificación por adición de un ácido orgánico a la solución del alcóxido.
- c) Disolviendo una base.
- d) Una sal hidratada dentro de la solución de alcóxido en alcohol.

Finalmente, el proceso de gelación puede cambiar significativamente por la naturaleza de catálisis de la policondensación. El modelo de carga parcial predice algunos aspectos de las reacciones de la polimerización inorgánica dado por Livage y Henry [26]. 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 actúan en forma intermedia.

2.5 ETAPAS.

El proceso sol gel se puede dividir en dos etapas principales:

1. *Preparación del gel.*
2. *Postgelación.*

1. PREPARACION 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 disolvente 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.

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, se observa cualitativamente, con facilidad.

Los geles, algunas veces son definidos como "*fuertes*" y "*débiles*" de acuerdo al enlace de la fase sólida, dependiendo si este es permanente o reversible. Sin embargo, la diferencia entre fuerte y débil, es un problema de la escala del tiempo. De esta manera, las reacciones químicas que traen gelación continua lejos del punto de gel, permiten flujo y cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.

El punto de gel 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 punto de gel, pero antes de secar al sol, se le conoce como añejamiento.

Otra manera de definir el punto de gel, es considerar el periodo 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.

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 pH sobre el tiempo de gelación 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, así mismo 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 etapa de gelación o gelificación se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas (pH 3-6), básicas (pH 8-12) y neutras (pH 7). El empleo de catalizadores, ácidos, básicos o neutros en la hidrólisis es fundamental, dado que de éstos dependerán las características del gel (ver Figura. 2.3), tales como su estructura, área superficial, tamaño y distribución del poro [26].

En medio básico, las partículas iniciales formadas por la solución homogénea, tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente, cuando se forma el gel se obtienen materiales macroporosos o de diámetros de poro grande (Figura. 2.3a). 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 que ocasionarán que la distribución de tamaño de poro no sea uniforme (Figura. 2.3b). Pero si el medio es ácido el tamaño de la partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, esta varía de 10 a 30 Å aproximadamente y los materiales que se obtienen finalmente son microporosos o de diámetro de poro pequeño (Figura. 2.3c) [27].

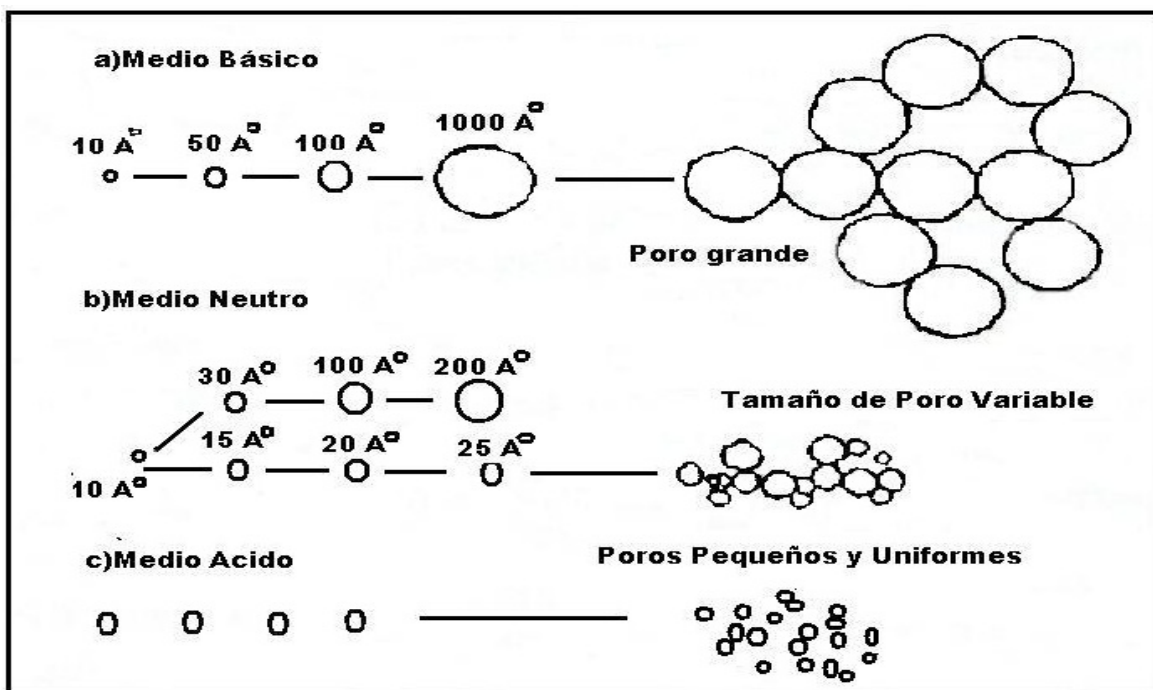
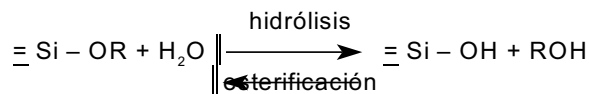
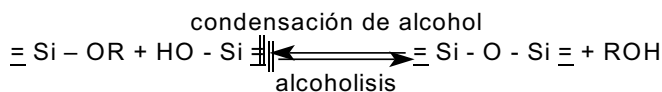


Figura. 2.3 Influencia del catalizador en el tamaño de poro [27].

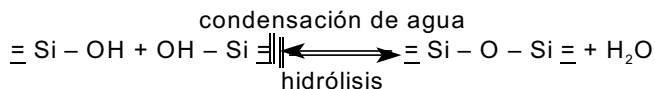
Son tres las reacciones que se usan generalmente para describir el proceso sol-gel [28]:



Reacción (2.2)



Reacción (2.3)



Reacción (2.4)

Donde R es un grupo alquil, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$. La reacción de hidrólisis (Reacción. 2.2) reemplaza grupos de Alcóxidos (OR) con grupos de hidroxil (OH). La reacción subsiguiente de condensación que involucra el grupo de silanol produce siloxanos (Si-O-Si) mas el alcohol de subproductos (ROH) (Reacción. 2.3) o agua (Reacción. 2.4). A mayores condiciones, comienza la condensación (Reacciones. 2.3 y 2.4) antes que la hidrólisis (Reacción. 2.2) sea completa, porque el agua y los alcoxisilanos son inmisible (ver el ejemplo, Figura. 2.4), un solvente como el alcohol se usa normalmente como un agente para homogenizar. Sin embargo, los geles pueden estar dispuestos desde la mezcla de agua con alcóxido de silicio sin agregar el solvente [29], donde el alcohol que es un subproducto de la reacción de hidrólisis, es suficiente para homogenizar el sistema. Se debe notar que ese alcohol no es simplemente un solvente. Como se indica por el reverso de las reacciones 2.2 y 2.3, puede participar en reacciones de esterificación o alcoholisis.

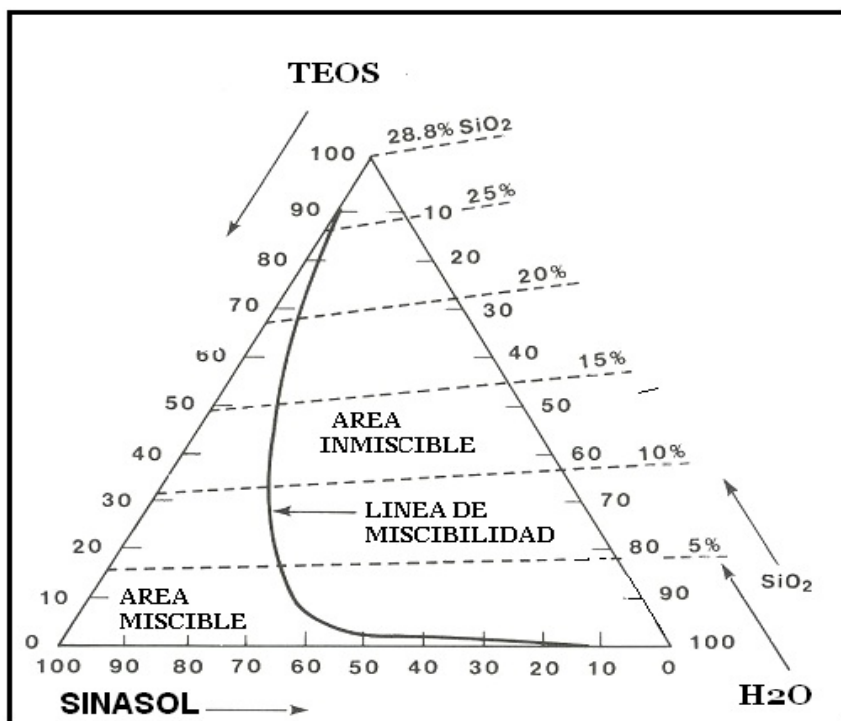


Figura. 2.4 Diagrama ternario del TEOS, H_2O y Sinasol (95% EtOH, 5% H_2O) a 25 °C [30]. Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones:

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

Algunos productos obtenidos de acuerdo a las velocidades relativas de hidrólisis y condensación se muestran en la tabla 2.2:

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

Tabla 2.2 Velocidades relativas de hidrólisis y condensación de algunos productos [31].

2.- POSTGELACIÓN. Se presenta después del punto de gelación e involucra todos los fenómenos ocurridos al secar y dar tratamiento térmico a los geles, tales como evaporación del agua y disolvente, la desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel. Así como los cambios estructurales que sufre y que se muestran en la Figura. 2.5.

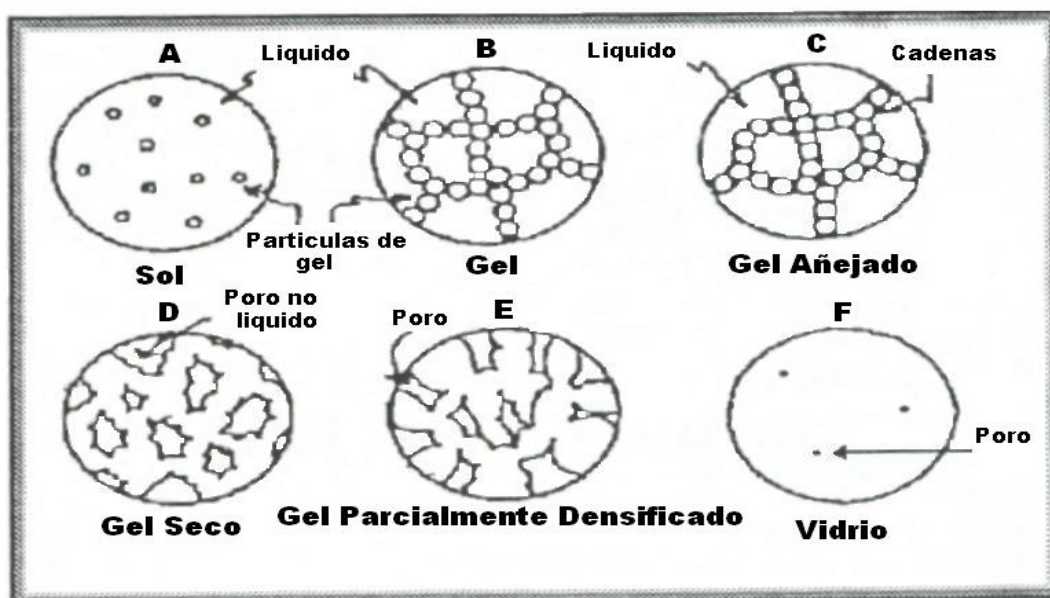


Figura. 2.5. Etapas del proceso sol-gel (cambios estructurales) [32].

Esto implica que puede dividirse en las siguientes etapas:

1. Añejamiento.

2. Secado y calcinación.

La etapa de añejamiento ocurre una vez formado el gel. Como en sus poros queda líquido atrapado, ocasiona que su estructura y propiedades continúen cambiando después del punto de gelación.

En esta etapa pueden ocurrir simultánea o separadamente, policondensación, sinéresis (que es la contracción espontánea del gel como resultado de la expulsión de líquido de sus poros; esto se atribuye a la formación de enlaces por reacciones de condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución, reprecipitación y cambios de fase.

Durante el añejamiento también hay cambio en las propiedades texturales del gel tales como: tamaño de poro, porosidad y área superficial.

Existen otros factores que afectan el tamaño de poro como se resume en la tabla 2.3.

<i>FACTORES QUE DETERMINAN EL TAMAÑO DE PORO, DISTRIBUCIÓN Y POROSIDAD.</i>
Reactivos diferentes que contengan el mismo metal en el óxido metálico deseado. pH de la solución. Diferentes catalizadores con el mismo pH. Solventes. Otros aditivos como DCCA (agentes químicos controladores de secado) y filtros. Agua (H ₂ O) Concentraciones relativas de los componentes en la solución. Temperatura y tiempo. Presión Reactores cerrados y abiertos.

Tabla 2.3 Factores que influyen en el tamaño de poro, distribución y porosidad [32].

Para la etapa del secado y calcinación, uno de los cambios estructurales importantes ocurre cuando el secado es por evaporación bajo condiciones normales que ocasionan una elevación de la presión capilar que provocan el encogimiento de la red del gel. Este gel resultante secado de esta manera es llamado un XEROGEL (xero significa seco) y que a menudo sufre una reducción en su volumen, por un factor de 5 a 10 comparado con el gel fresco húmedo original. Los productos importantes obtenidos por el sol y el gel se muestran en la Figura 2.6 [33].

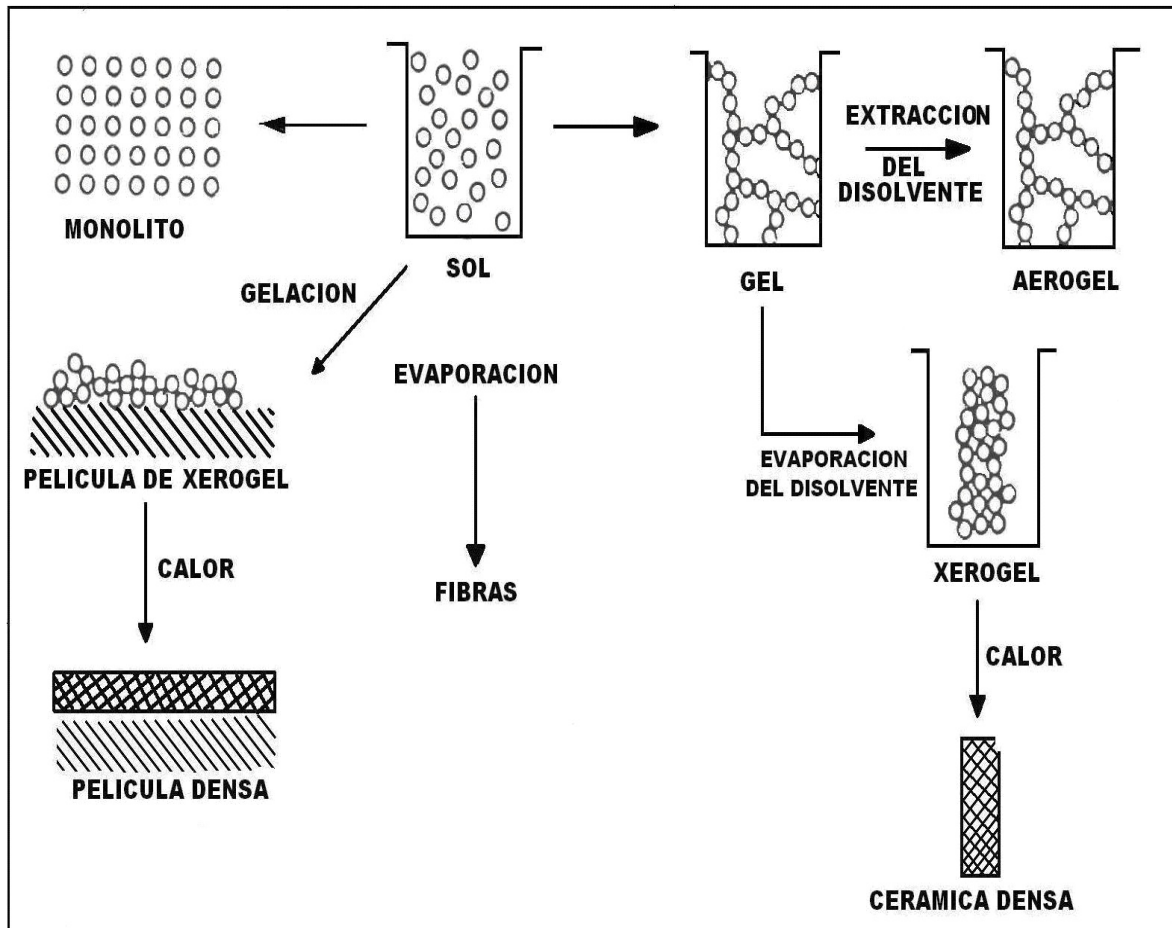


Figura 2.6 Productos obtenidos a partir del proceso sol-gel [34].

2.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Las ventajas y desventajas del proceso sol-gel se resumen en la tabla 2.4 [35].

Las desventajas del proceso sol-gel incluye el costo de los materias primas, el proceso de secado y de gelacion.

Las películas delgadas son una de las pocas aplicaciones actuales comerciales exitosas. Sin embargo las películas tiene los problemas de craqueo asociadas con los intentos de preparar películas gruesas ($> 1 \mu\text{m}$). [36].

<i>VENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL</i>	<i>DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mejor homogeneidad de materias primas. ▪ Alta pureza de las materias primas. ▪ Baja temperatura en la preparación: <ul style="list-style-type: none"> a) Ahorro de energía. b) Minimiza pérdidas de evaporación. c) Minimiza contaminación del aire. ▪ Mejores productos de vidrio, con propiedades especiales del gel. <ul style="list-style-type: none"> a) Tales como películas. ▪ Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución. ▪ La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso. ▪ Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final. ▪ Las estructuras de los geles obtenidos pueden ser controladas (ver Figura. 2.7), desde la reacción de hidrólisis, mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos. ▪ Posibilidad de varios procesos de formación. ▪ Control de la viscosidad del producto. ▪ Facilidad para obtener sistemas multicomponentes homogéneos por mezclado de soluciones con precursores moleculares. ▪ Habilidad para alcanzar la forma deseada a partir del precursor coloidal, permitiendo un mejor control de todo el proceso y la síntesis de los materiales planeados. ▪ El uso de químicos sintéticos más que minerales certificados de alta pureza. ▪ Alta pureza del material final. ▪ Control de la micro estructura 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costo alto de materias primas. ▪ Costo alto en el secado. ▪ Falta de familiaridad con el método. ▪ Riesgo en la salud con soluciones orgánicas. ▪ Tiempo de procesamiento largo.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel según Mackenzie [37].

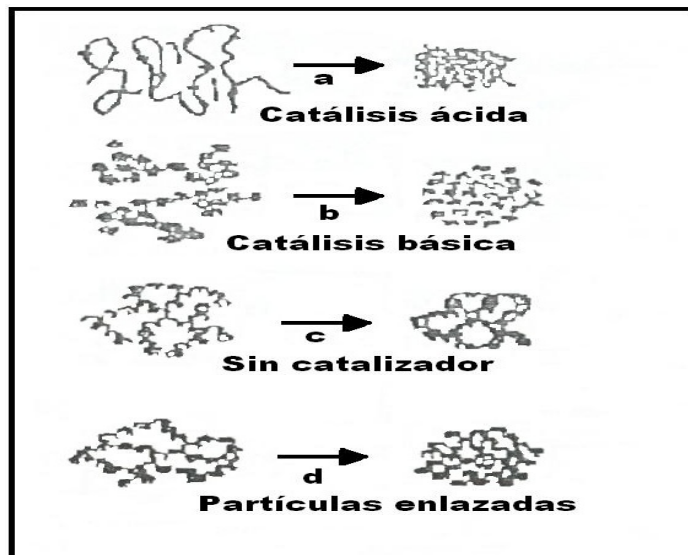


Figura 2.7 Estructura de los geles que pueden obtenerse dependiendo del tipo de catalizador [38].

2.7 APLICACIONES DEL PROCESO SOL-GEL.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diversas formas especiales que se obtiene desde el estado de gel (p. ej., monolitos, fibras, y polvos) combinadas con composiciones y el control de microestructuras y el bajo precio que se obtiene por la baja temperatura. Comparados con fuentes convencionales de materiales en cerámica, frecuentemente minerales excavados desde la tierra, los precursores químicos sintéticos son uniformes y reproducibles como materiales en bruto que pueden ser moldeables mediante diversos medios sintéticos. La baja presión del proceso y de la temperatura, permite el control de la microestructura (p. ej., altas áreas de superficie y los tamaños pequeños de poro), tiene como resultado nuevos materiales disponibles a la tecnología.

A continuación se presentan ejemplos de aplicaciones:

- 1) Revestimientos y películas delgadas.
- 2) Monolitos.
- 3) Polvos.
- 4) Fibras.
- 5) Membranas.
- 6) Catalizadores.
- 7) Capas.
- 8) Sólidos porosos.
- 9) Compuestos.

2.7.1 REVESTIMIENTOS Y PELÍCULAS DELGADAS.

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 más gruesas, mayores a $1\ \mu\text{m}$, sin que se formen grietas. Además de que se requieren temperaturas relativamente altas para estabilizarlas.

Las aplicaciones más comunes para películas y recubrimientos son; ópticos, electrónicos, conductores, de protección y porosos.

2.7.2 MONOLITOS.

Son geles masivos con tamaños de partículas menores o iguales a $1\ \mu\text{m}$, 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.

Las aplicaciones más comunes de geles monolíticos son vidrios ópticos y fibra óptica, aerogeles transparentes, sustratos, y vidrios de expansión.

2.7.3 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 a escala molecular.

Las aplicaciones más comunes de polvos, granos y esferas son para superconductores a altas temperaturas,

electrónica, inmovilización de residuos, componentes refractarios, combustible nuclear y abrasivos.

2.7.4 FIBRAS.

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

Las fibras ópticas y refractarias se han usado para sensores de fibras ópticas e insolación térmica, respectivamente.

Sus aplicaciones más sobresalientes son refuerzos, superconductores, electrólisis y materiales ópticos.

2.7.5 MEMBRANAS.

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

Sus aplicaciones más comunes son soportes catalíticos, filtros, substratos de vidrios porosos, membranas cerámicas, separación de gases y fabricación de fibras.

2.7.6 CATALIZADORES.

La preparación de óxidos metálicos, vidrios y materiales con propiedades catalíticas por la ruta sol-gel, han sido discutidas en función de la transformación de una solución coloidal a un gel, sin embargo la transición del gel al producto final aún es cuestionable y merece una atención especial para remover la ambigüedad de este fenómeno. Generalmente la transición del gel al material final se lleva acabo con un incremento de temperatura acompañada de importantes cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos, tales como su densidad, durabilidad química, contenido de grupos OH en la superficie del sólido final. Lo anterior es importante, ya que se pueden usar este tipo de sólidos como soportes de catalizadores.

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 (400-900 °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 2.5. También se ha aplicado el proceso sol-gel para la síntesis de soportes y catalizadores mecánicos con alta área superficial resistente a la temperatura y propiedades catalíticas superiores a los catalizadores preparados por métodos tradicionales. Así como una gran resistencia a la auto desactivación del metal activo.

MATERIAL	FORMULA
Alúmina	Al_2O_3
Corderita	$2MgO-2Al_2O_3$
Sílice	SiO_2
Titania	TiO_2
Zeolita	Al_2O_3/SiO_2
Circonia	ZrO_2
Espínela	Fe-Al-Cr-V
Circonia-Espínela	$ZrO_2/MgO/Al_2O_3$

Tabla 2.5: Materiales obtenidos vía sol-gel empleados para la elaboración de soportes [39].

2.7.7 CAPAS.

El proceso sol-gel es particularmente ventajoso para la formación de capas delgadas de óxido por dos razones. La primera, una ruta que permite hacer capas de formas complejas relativamente fácil. La segunda, pequeñas cantidades de materia prima están implicadas y por lo tanto el costo de precursores metal-orgánico no es una consideración. A pesar de la gran contracción durante el secado, las capas finas no se agrietan al parecer si las preparaciones superficiales son adecuadas como la película del gel se contraería en la dirección del espesor. Un ejemplo de usos en capas obtenidas del proceso sol-gel son las capas de antireflejo basadas en lixiviación controlada de simples capas de silicatos y borosilicatos.

2.7.8 SÓLIDOS POROSOS.

Está bien establecido que incluso después del tratamiento térmico a altas temperaturas, geles de óxidos todavía pueden conservar gran porosidad y los poros son continuos. Tales geles sometidos a un tratamiento térmico son por lo tanto buenos candidatos para membranas y filtros. Actualmente, prácticamente todos los ultra filtros se derivan de polímeros orgánicos. En términos de estabilidad química, fuerza mecánica y del uso a altas temperaturas, las membranas de óxidos deben ser superiores a las membranas poliméricas orgánicas.

Otro tipo de sólidos altamente porosos derivados de gel son los aerogeles preparados por secado supercrítico. Estos aerogeles pueden tener porosidad de 95% y son transparentes. El CO_2 líquido se ha utilizado como el fluido superpercrítico y permite así que la operación de secado esté solo a 40 °C y 1200 psi de presión. Tales aerogeles tienen conductividad térmica extremadamente baja. La velocidad de sonido en aerogeles es tan baja como 100 m/s. Estos forman una nueva clase de sólidos para futuras investigaciones.

2.7.9 COMPUESTOS.

El proceso sol-gel es ideal para la fabricación de compuestos por un número de rutas diferentes. Un relleno en la forma de polvos o fibras, por ejemplo, se puede dispersar en una solución gelificada. El gel sólido resultante entonces se convierte en un compuesto poroso. La introducción de un polvo fino tal como un coloide en la solución puede dar lugar a la disminución significativa de la contracción del gel durante la sequedad y permite así la fabricación de muestras grandes sin agrietarse. Esta aproximación llevó a la preparación satisfactoria de barras y tubos de SiO_2 de hasta 40 centímetros de longitud y 3.8 de diámetro cuando la sílice fue dispersa en la solución. Los tubos resultantes se usaron satisfactoriamente como preformas para la fabricación de fibras ópticas [40].

1.8 REFERENCIAS.

- [1] A. Martínez D., A. Sánchez F., "Desarrollo de una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenidos a partir del proceso sol-gel", Tesis I.Q., UNAM 2000, p. 26.
- [2] Grolier I., S. Turnpike, Enciclopedia Ilustrada Cumbre, Edit. Cumbre, S.A., 1982, Tomo 3, p. 386.
- [3] D. Segal, Chemical síntesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press 1989, p. XI.
- [4] L. Levene and I. M. Thomas, U.S. Patent 3,640,093 (February 8, 1972).
- [5] H. Dislich, Angewandt Chemie, 10 (1971) p. 363-370.
- [6] J. J. Ebelmen, Ann., 57 (1846), p. 331.
- [7] W. Geffcken and E. Berger, German Patent 736,411 (May 1939).
- [8] H. Schroeder, Phys. Thin Films, 5 (1969), p. 87-141.
- [9] T. Graham, Chem. Soc., 17 (1864), p. 318-327.
- [10] C. B. Hurd, Chem. Rev., 22 (1938), p. 403-422.
- [11] S. S. Kistler, J. Phys. Chem., 36 (1932), p. 52-64.
- [12] J. Zarzicki; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997), p. 17-22.
- [13] Enciclopedia Universal Ilustrada, Europeo-Americano, Tomo XIV, Edit. Espasa-Calpe, S.A., 1990, p. 110.
- [14] Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Edit. Limusa, p. 354.
- [15] S. S. Martínez F., R. Muños D., "Síntesis y caracterización del sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 8.
- [16] Ref. [14] p. 355.
- [17] R. Menéndez P., Gran Enciclopedia del mundo, Edit. Durvan, S.A. de Ediciones Bilbao, p. 378-380.
- [18] Ref. [15] p. 10.
- [19] Ref. [14] p. 356
- [20] A. V. Barderas, Diccionario de Ingeniería Química, Facultad de Química UNAM, Edit. Alambra Mexicana, p.74.
- [21] Enciclopedia Universal Ilustrada, Europeo-Americano, Tomo XXV, Edit. Espasa-Calpe, S.A., p. 1169.
- [22] Ref. [3] p. 42.
- [23] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 7-14.
- [24] C. J. Brinker, G. W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego 1989, p. 2-5.
- [25] Ref. [3] p. 33-34

[26] Ref [15] p. 15.

[27] Ref [24] p. 103-107.

[28] Ref [24], p. 108-110.

[29] D. Avnir and V. R. Kaufman, *J. Non-Crystalline Solids*, 192 (1987), p. 180- 182.

[30] H. D. Cogan and C. A. Setterstrom, *Chem. And Eng. News*, 24 (1946), p. 2499.

[31] R. Mehrotra, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, (1988), p. 1-15.

[32] J. Sánchez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988), p. 65-76.

[33] Ref [23], p. 9-11.

[34] Ref [24], p. 1.

[35] R. Mendoza S., J. Méndez V., P. Bosch, V.H. Lara, and E. Loyo A., Preparation and Characterization of Si-Al Polymeric Systems Suitable for Gas Separation, FES Zaragoza, Carrera de Ingeniería Química, UNAM, UAM.

[36] Ref [23], p. 12-13.

[37] J. D. Mackenzie in *Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics, and Composites*, eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich (wiley, New York, 1984), p. 15.

[38] Ref. [24], p. 840-841.

[39] Ref. [15], p. 46-47.

[40] Ref [24],p .839-869.

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS PRECURSORES DE SILICIO [Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, SiCH₃(OCH₃)₃].

3.1 METALES DE TRANSICIÓN.

Los metales de transición en los geles de óxido incluyen uno del mas exitosos productos de Sol-Gel, el TiO₂ en revestimientos sobre estructuras arquitectónicas [1], producidos por Schott Glaswerke, Mainz, al oeste de Alemania. Los metales de transición en los geles de óxido son también la base de varias importantes películas delgadas, como ferro eléctricas en materiales tales como Titanio y Bario [2], así como también películas semiconductoras de V₂O₅ [3], y partículas magnéticas o películas de ferrita [4]. Recientemente estos se han usado extensivamente en rutas químicas como superconductoras, a alta temperatura en las cerámicas.

3.1.1 QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES DE LOS PRECURSORES INORGÁNICOS.

3.1.2 HIDRÓLISIS.

Es el desdoblamiento o división de una sustancia compleja en otra u otras más sencillas por la adición de cierta cantidad de agua [5].

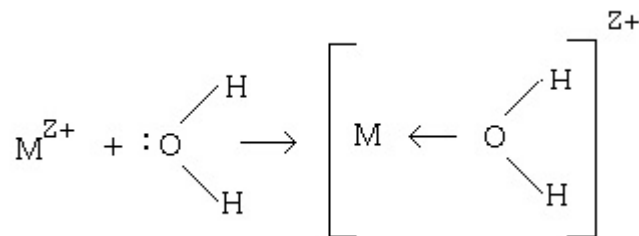
La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido, formando como intermediarios grupos hidroxilo (-OH) y etoxi (-M-OR). Una vez formados estos grupos hidroxilo, la reacción de condensación se lleva a cabo inmediatamente. Las reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente la importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos del tipo (reacción 3.1):



Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por Bradley [6] y constituyen la especie intermedia entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Cuando se disuelve en la agua pura, los cationes de metal, M^{Z+}, frecuentemente se introducen como sales, por moléculas de agua según la reacción 3.2:



Reacción (3.2)

Para los cationes en los metales de transición, el traslado de carga ocurre desde el llenado 3_{a1} afianzando la orbital molecular del agua al de orbitas vacías del metal de transición. Esto a la vez ocasiona que la carga parcial sobre el

hidrogeno aumente, haciendo la molécula de agua mas ácida. Dependiendo de la acidez del agua y de la magnitud del traslado de carga, el equilibrio siguiente se establece (reacción 3.3), que nosotros definimos como hidrólisis [7]:



Reacción (3.3)

La reacción 3.3 define los tres de tipos de ligandos presentes en complejidades en medios acuosos:

M-(OH ₂)	M-OH	M=O
Acuoso	Hidroxo	Oxo

La formula de cualquier precursor inorgánico puede entonces ser escrita como $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, donde N es la coordinación numerica de moléculas de agua alrededor, M y h se define como la relación molar de hidrólisis. Cuando h = 0, el precursor es un ion - acuoso, $[MO_NH_{2N}]^{z+}$, considerando para h = 2N, el precursor es un oxy - ion, $[MO_N]^{(2N-z)-}$.

En general, la hidrólisis se facilita por el aumento en la carga de la densidad sobre el metal, el número de los iones del metal unidos por un ligando de hidroxilo u oxo, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis se inhibe como el número de ligandos hidroxilo que M aumenta [8].

Los efectos típicos de carga y pH se muestran esquemáticamente en la figura. 3.1, donde existen tres líneas que corresponden a iones: acuoso, hidroxilo y oxo [9,10]. Este diagrama explica de una manera cualitativa por que la hidrólisis es de baja presión en valencias de los cationes (z < 4) acuosos, hidroxilo, o acuoso - hidroxilo complejo sobre el pH a una escala completa, considerando sobre la misma gama de pH alto – valencias de cationes (z > 5) forma oxo u oxo-hidroxilo complejos.

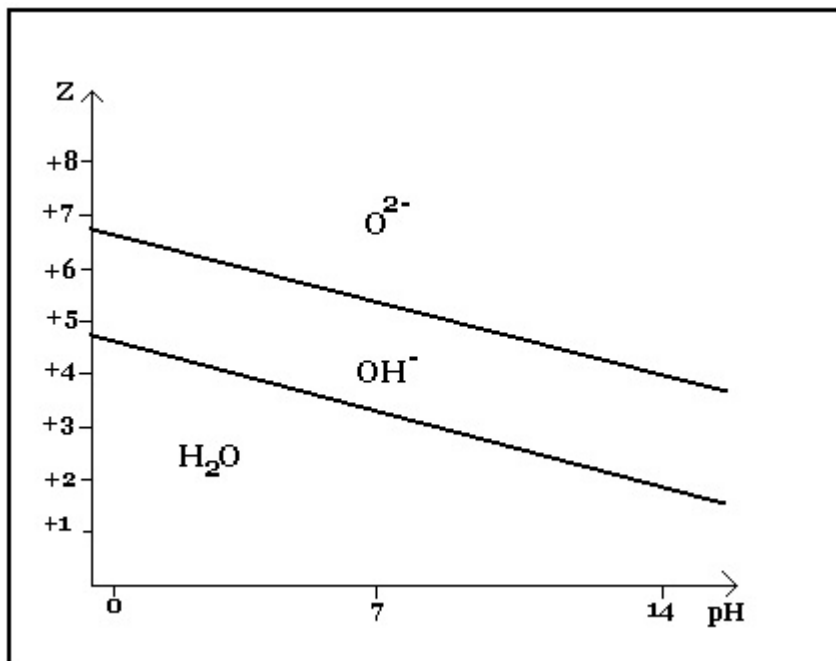
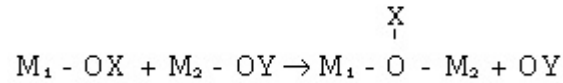


Figura. 3.1 Diagrama de la carga (Z) contra el pH que indica los iones "acuoso," "hidroxilo," y "oxo" [9,10].

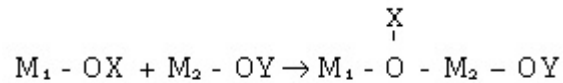
3.1.3 CONDENSACIÓN.

La condensación procede de dos mecanismos nucleofílicos que dependen de la coordinación del metal. Cuando la coordinación esta satisfecha, la condensación ocurre por sustitución nucleofílica (S_N) reacción 3.4:



Reacción (3.4)

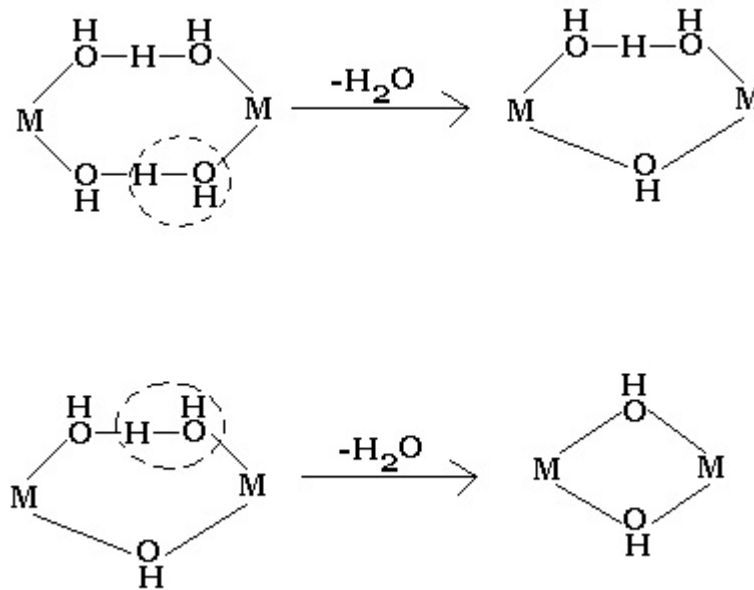
Cuando la coordinación no es satisfecha, la condensación puede ocurrir por adición nucleofílica (A_N) reacción 3.5:



Reacción (3.5)

3.1.3.1. OLACIÓN.

La olación es un proceso de condensación en que un puente de hidroxilo se forma entre dos centros del metal [11]. Para la saturación de la coordinación en la saturación del hidroxilo-acuoso de los precursores, la olación ocurre por un mecanismo S_N donde el grupo hidroxilo es el nucleófilo y agua es excluido del grupo. Según Ardon et al. [12,13], la olación ocurre en una reacción intermedia involucrando H_3O_2 como puentes en los ligandos reacción 3.6:



Reacción (3.6)

Los diferentes tipos de puentes que se pueden formar de OH se muestran en la figura 3.2:

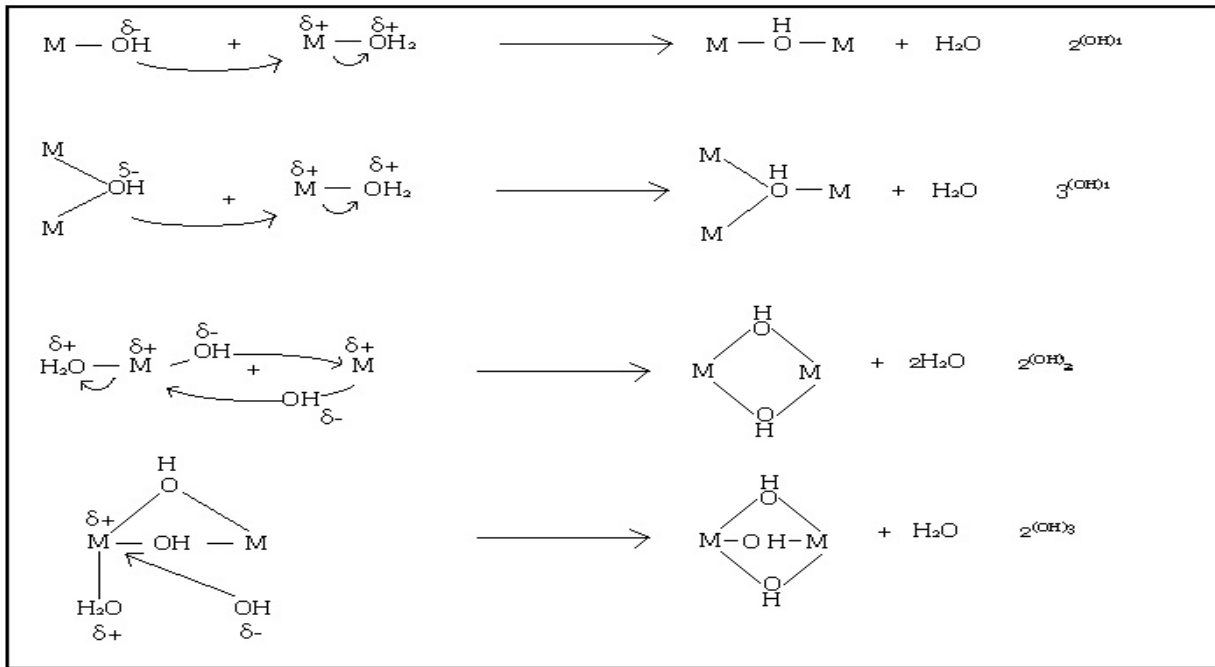
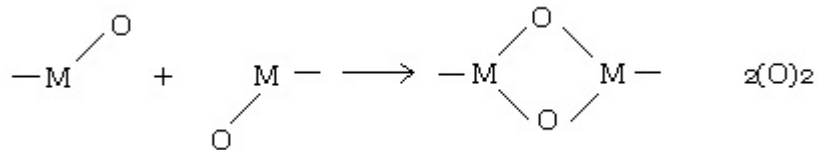


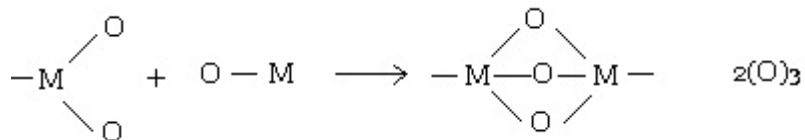
Figura. 3.2 Mecanismos de Oxolación [3].

3.1.3.2 OXOLACIÓN.

La oxolación es una reacción de condensación en donde un puente de oxo (- o-) se forma entre dos centros del metal. (reacción 3.7). Cuando el metal es coordinadamente no saturado, la oxolación ocurre por adición nucleofílica (A_N) [14-15] con una cinética rápida reacción 3.8.

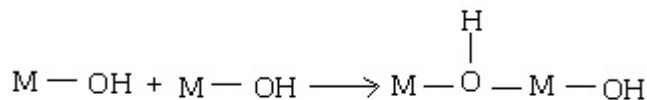


Reacción (3.7)

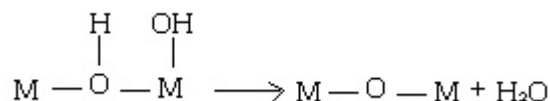


Reacción (3.8)

Para la coordinación de metales saturados, la oxolación procede de una reacción de dos pasos S_N entre los precursores oxihidroxi que involucran adición nucleofílica (reacción 3.9) seguido por la eliminación de agua para formar una ligadura de M-O-M (reacción 3.10):



Reacción (3.9)

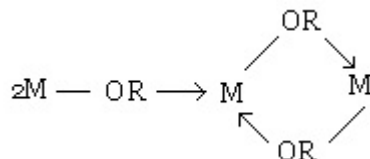


Reacción (3.10)

3.2 QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES DE LOS PRECURSORES DE ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos de transición, especialmente el Titanio y el Zirconio, son ampliamente usados como precursores moleculares en vidrios y cerámicas. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de alta electronegatividad a los grupos OR que estabilizan a los metales en su oxidación [16]. Sin embargo, son varios los factores que distinguen a los alcóxidos metálicos de transición del grupo IV, alcóxidos de silicio (Si(OR)₄), los precursores mas usados en el proceso Sol - Gel [6]:

- (1) los metales de transición
- (2) son metales de transición que frecuentemente exhiben coordinaciones estables, (reacción 3.11),

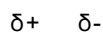


Reacción (3.11)

- (3) la mayor reactividad de los alcóxidos metálicos de transición requiere que ellos tengan un control mas estricto de la humedad y las condiciones de hidrólisis a fin de preparar precipitados de geles homogéneos,
- (4) la cinética rápida de las reacciones nucleofílicas [17].

3.2.1 ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los precursores empleados en el proceso Sol-Gel son alcóxidos metálicos que tienen la fórmula general M(OR)_n y pueden ser considerados como derivados de alcoholes (ROH), en el cual el hidrógeno hidroxílico ha sido reemplazado por un metal (M), también los alcóxidos se consideran como derivados de hidróxidos metálicos M(OH)_n, por lo que podemos definir a un alcóxido metálico como un compuesto en el cual un metal esta unido a uno o más grupos alquilo a través de un átomo de oxígeno intermedio [18].



Las alcóxidos metálicos involucran enlaces M - O - C los cuales son polarizados en la dirección mostrada debido a los caracteres altamente electronegativos del oxígeno. Los grados de polarización de una molécula de alcóxido dependen de la electronegatividad del elemento central (M) y la naturaleza de estos compuestos varía esencialmente, a partir de monómeros covalentes no volátiles, como en el caso de elementos electronegativos como silicio, germanio, fósforo y azufre, además para sólidos poliméricos electrovalentes, en los casos de elementos electropositivos tales como los metales alcali y alcalinotérreos también como los lantánidos.

El papel catalítico de los alcóxidos metálicos fue descubierto en 1906, cuando Tischtschenko [19] observó que el Al(OC₂H₅)₃ (etóxido de aluminio) reduce los aldehídos y las cetonas a sus correspondientes esterés.

3.2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS METÁLICOS

Algunas de las reacciones para la preparación del alcóxido metálico de un elemento, dependiendo de su naturaleza y en algunos casos de la naturaleza del alcohol, se presentan a continuación[20]:

3.2.2.1 REACCIONES DE METALES CON ALCOHOLES.

El método involucra una reacción directa de un metal con un alcohol (reacción 3.12):



Reacción (3.12)

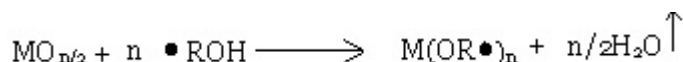
Obviamente en vista del débil carácter ácido (aun más débil que el agua) de los alcoholes, este tipo de reactividad esta limitada a elementos fuertemente electropositivos, tales como metales álcali y alcalinotérreos, para metales menos electropositivos como magnesio, berilio y aluminio, un catalizador (por ejemplo yodo o cloruro mercurico) parece facilitar la reacción. El método ha sido extendido a lantanos y exitosamente ha sido reivindicado con silicio. Aunque el papel del catalizador en tales reacciones no es completamente entendido todavía, para el mismo metal, la facilidad de la reacción con alcohol decrece con el incremento de su ramificación.

3.2.2.2 REACCIONES DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS Y ÓXIDOS CON ALCOHOLES.

En los casos de elementos menos electropositivos, los siguientes tipos pueden ser cambiados cuantitativamente a la derecha para la remoción conveniente del agua liberada (es decir, azeotrópicamente con benceno) reacciones 3.13 y 3.14:



Reacción (3.13)



Reacción (3.14)

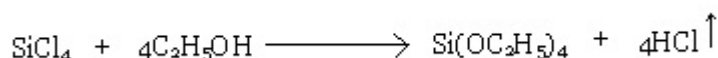
Esta técnica ha sido usada exitosamente para la síntesis de los alcóxidos metálicos de Boro, Silicio, Germanio, Plomo, Selenio y Vanadio, aún para elementos electropositivos como Sodio, la reacción de hidróxido de Sodio y los alcoholes deberá ser promovida bajo condiciones cuidadosamente controladas.

3.2.2.3 REACCIONES DE HALUROS CON ALCOHOLES.

Los Haluros han sido empleados extensivamente como materiales precursores para la síntesis de alcóxidos metálicos, por la disolución de un Haluro en un alcohol, el proceso inicial debe ser la solvatación, la solvólisis de los cloruros parecen ocurrir completamente con la substitución del halógeno por grupos alcoxi, como se muestra en las siguientes reacciones 3.15 y 3.16:



Reacción(3.15)

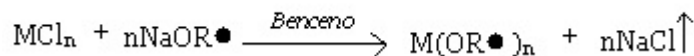


Reacción (3.16)

Aunque investigaciones sistemáticas parecen haber sido llevadas a cabo para ilustrar el mecanismo de tales reacciones, Sidgwick [21] sugirió que tales reacciones debieran ocurrir a través de la coordinación inicial del alcohol seguida por la eliminación del cloruro de hidrógeno.

3.2.2.4 MÉTODO DE SODIO.

También pueden sintetizarse los alcóxidos metálicos a partir del método de sodio que puede ser representado por la siguiente reacción general 3.17:

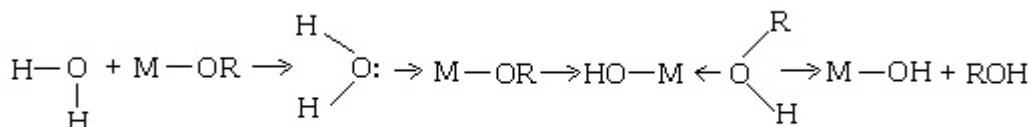


Reacción (3.17)

Unos de los metales para el cual el método de sodio ha sido utilizado exitosamente son; Galio, Indio, Bismuto, Uranio. Selenio, Telurio, Tungsteno y Lantanos.

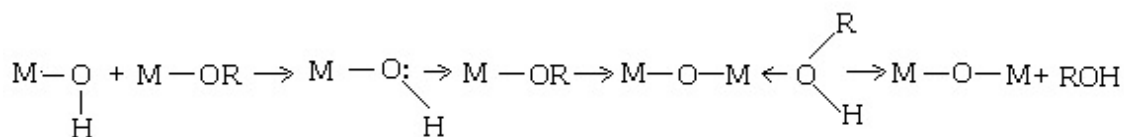
3.2.3 MECANISMOS DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN.

Para la coordinación de la saturación de los metales en la ausencia del catalizador, la hidrólisis y la condensación ocurren por sustitución nucleofílica (S_N) reacción 3.18 los mecanismos que involucran adición nucleofílica (A_N) seguida por la transferencia de protones desde la molécula que ataca a un alcóxido o a un ligando hidroxilo dentro de la remoción y estado de transición de la protonación de especies como alcohol (alcoxolación) o agua (oxolación) (reacciones 3.19 y 3.20) [22]:



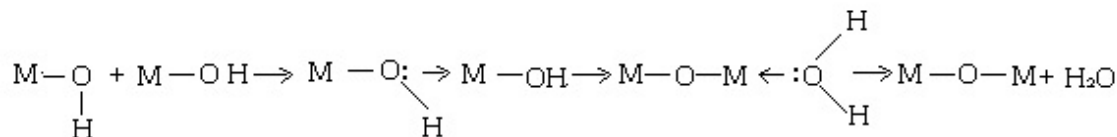
HIDROLISIS

Reacción (3.18)



ALCOXOLACION

Reacción (3.19)

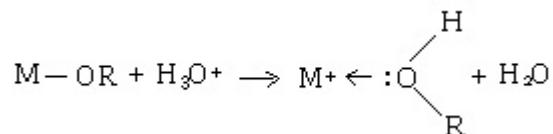


OXOLACION

Reacción (3.20)

3.2.4 PAPEL DEL CATALIZADOR.

Los catalizadores básicos o ácidos pueden influenciar en la hidrólisis, condensación y en la estructura del producto condensado reacción 3.21.



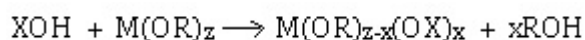
Reacción (3.21)

3.2.5 ESTRUCTURAS DE LOS PRODUCTOS CONDENSADOS.

La estructura de los productos condensados depende de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación, y olación. La contribución de cada una de estas reacciones dependen a la vez de parámetros internos tal como la naturaleza del átomo del metal y el grupo alquil, la complejidad molecular así como también parámetros externos tal como la elección del catalizador, concentración, solvente, y temperatura.

3.2.6 MODIFICACIÓN QUÍMICA.

La modificación química de los alcóxidos metálicos de transición como alcoholes, cloruros, ácidos o bases, etc. es usualmente empleado para atrasar la reacción de la hidrólisis y condensación, en la mayoría de los casos la modificación ocurre por una reacción S_N entre un reactivo nucleofílico (XOH) y un alcóxido metálico para producir un nuevo precursor molecular reacción 3.22:



Reacción (3.22)

3.2.7 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos presentan grandes diferencias en sus propiedades físicas dependiendo, primeramente de la posición del metal en la tabla periódica, y luego, del grupo alquil. Muchos alcóxidos están fuertemente asociados por fuerzas intermoleculares, las cuales dependen del tamaño y la forma de los grupos alquil. Esto explica el hecho de que varios metóxidos metálicos sean compuestos sólidos.

Muchos alcóxidos metálicos son solubles en el alcohol correspondiente, pero los alcóxidos de Magnesio son prácticamente insolubles. Solo los alcóxidos destilables como los de Aluminio, Titanio y Zirconio, son insolubles en disolventes ligeramente polares. Los alcóxidos de aluminio son de naturaleza covalente, los alcóxidos menos pesados son cíclicos, aún en solución y en fase vapor, las propiedades físicas [23] más importantes de los alcóxidos metálicos son:

3.2.7.1 GRADO DE OLIGOMERIZACIÓN O POLIMERIZACIÓN.

Un polímero es una molécula grande formada por cien o cientos de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar al menos dos enlaces, mientras que un oligómero es una molécula de tamaño intermedio (mucho más grande que un monómero pero mucho menor que un polímero).

El grado de oligomerización o polimerización se define como el número promedio de unidades monoméricas que forman un polímero, la asociación molecular de los alcóxidos metálicos, es una característica importante que influye bastante en las propiedades físicas y químicas de dichos compuestos y afecta directamente en el proceso de transformación de sol a gel. El grado de oligomerización o polimerización induce directamente algunas diferencias en el proceso de formación y estructuras finales de sistemas multicomponentes, afectando su homogeneidad,

además de que puede influir de manera indirecta en la modificación de otros parámetros tales como la cinética de reacción, así como en la solubilidad, volatilidad y viscosidad de dichos compuestos.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos, se origina por la tendencia del metal a aumentar su número de coordinación, debido a que se enlaza con otras moléculas de alcóxidos vecinos. Esto se lleva a cabo, debido a que el metal hace uso de su orbital vacío para aceptar un par de electrones provenientes de los ligantes alcoxi a través del oxígeno. El grado de asociación molecular depende tanto de la naturaleza del átomo metálico como de los grupos alcoxi. En algunos casos, se ha establecido que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende de la naturaleza del disolvente.

En términos generales se puede establecer que la complejidad molecular se incrementa con el tamaño del átomo central, es decir; que hay 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 efectos estéricos.

Desde el punto de vista estructural, Bradley [24] propone una teoría que relaciona el grado de asociación molecular de los alcóxidos, con el número de coordinación del átomo central. En base a esta teoría los alcóxidos adoptan la unidad estructural más pequeña posible con todos los átomos vecinos.

3.2.7.2 VOLATILIDAD.

La volatilidad en algunos alcóxidos metálicos utilizados en el proceso sol-gel, es una propiedad muy importante, debido a que permite llevar a cabo fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación.

La volatilidad de los alcóxidos se relaciona con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, lo cual afecta a la polarización del enlace (- M - O - C -), al grado de oligomerización y a las fuerzas intermoleculares. El enlace (- M - O - C -) puede aumentar o disminuir su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual puede disminuir con un incremento de la cadena alquímica, mientras que la ramificación de los grupos alcoxi puede incrementar la volatilidad. Es por ello que los grupos alcoxi y el átomo central influyen mucho en el grado de asociación molecular, esto se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo metal-alcoxi-metal por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye.

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, generalmente se acepta que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad. Debido a esto, algunos alcóxidos monoméricos como los de boro y silicio pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, mientras que los alcóxidos poliméricos, de los metales de transición Co, Cr, Ni, Cu, y Mn no son tan volátiles y no es fácil purificarlos por destilación.

3.2.7.3 VISCOSIDAD.

La viscosidad de los alcóxidos metálicos es afectada por el tamaño y la ramificación de los grupos alquílicos, así como por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos, se tiene una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende a restringir la viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende de la cantidad de solvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de la posible interacción entre ambos.

3.2.8 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Para el proceso sol-gel, las reacciones más importantes se mencionan a continuación:

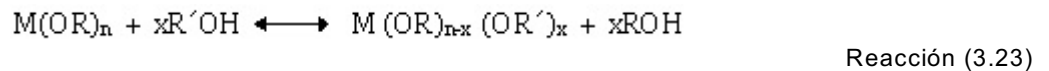
3.2.8.1 REACCIÓN DE ALCÓXIDOS CON LOS ALCOHOLES.

Cuando los alcóxidos son disueltos en los alcoholes, se considera que el alcohol es un medio inerte que no interviene en el proceso Químico. Se pueden presentar dos casos característicos:

- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes radicales orgánicos.

En ambos casos el alcohol interacciona con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquílico, se obtiene como subproducto de las reacciones de condensación e hidrólisis y forma parte en el equilibrio de reacción como se estableció anteriormente.

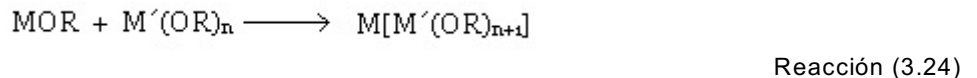
Para el caso en el que los alcóxidos sean disueltos en alcoholes con grupos alquílicos diferentes, la interacción se hace más compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y a esto se le conoce como reacción de alcoholisis y cuya reacción general es 3.23:



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholisis son aprovechadas por la homogeneidad que presentan en la solución, y que pueden variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores metálicos. La facilidad de las reacciones de alcoholisis depende de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio. En este tipo de reacciones es posible desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, por una destilación continua de un alcóxido más volátil o por la separación de alcóxidos insolubles. Las reacciones de alcoholisis siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

3.2.8.2 REACCIÓN DE ASOCIACIÓN MOLECULAR ENTRE ALCÓXIDOS.

Este tipo de reacciones han sido consideradas por Dislich [25] y por Mukherjee [26], como la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, en base al siguiente esquema (reacción 3.24):



Donde:

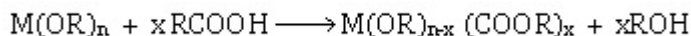
M = Metal alcalino

M' = Metal menos electropositivo.

Este tipo de reacciones, entre alcóxidos metálicos con diferente electronegatividad, es factible siempre y cuando estos sean capaces de incrementar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de alcóxidos dobles. Este tipo de reacción se lleva a cabo, mediante la interacción de alcóxidos de metales fuertemente electropositivos y aquellos con menor carácter electropositivo, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

3.2.8.3 REACCIÓN DE ALCÓXIDOS CON LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS.

Los alcóxidos metálicos reaccionan con los ácidos orgánicos de acuerdo con la reacción 3.25:



Reacción (3.25)

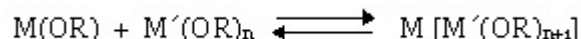
Doeuff *et. al* [27], establecen que los grupos acetato cuando interactúan con los alcóxidos metálicos se comportan como ligantes bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

3.2.8.4 ASOCIACIÓN MOLECULAR ENTRE ALCÓXIDOS.

La asociación molecular entre alcóxidos se considera que es el primer paso en la síntesis de óxidos multicomponentes en el proceso sol-gel. Algunas investigaciones han sugerido que pueden formarse alcóxidos de especies polinucleares en solución, pero no se ha hecho ningún intento para caracterizar estos sistemas complejos.

La reacción entre dos alcóxidos de elementos con diferente electronegatividad o que tengan casi la misma electronegatividad son capaces de incrementar su número de coordinación para dar complejos de coordinación. Es bien conocida y constituye la base de la química de los alcóxidos dobles.

Alcóxidos de elementos fuertemente electropositivos pueden tratarse con alcóxidos de elementos menos electropositivos para dar, bajo condiciones anhidras alcóxidos dobles reacción 3.26:



Reacción (3.26)

La estabilidad de estas especies binucleares es mayor a medida que se incrementa la diferencia en el carácter electropositivo de los dos elementos involucrados.

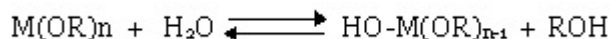
3.2.8.5 HIDRÓLISIS Y POLICONDENSACIÓN.

La hidrólisis es la principal reacción que produce la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Su importancia es evidente y justifica el gran interés que los investigadores del sol-gel han puesto para entender el papel de los mecanismos y la cinética de la hidrólisis sobre el proceso completo y sobre la naturaleza, estructura y morfología de los óxidos finales.

La facilidad de la reacción química de los alcóxidos con el agua es la propiedad química más sobresaliente de interés del proceso sol - gel.

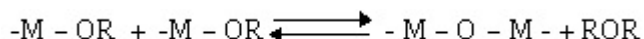
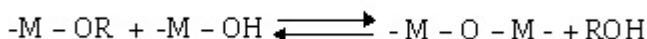
Las reacciones pueden presentarse esquemáticamente como se muestra a continuación :

1. Hidrólisis (reacción 3.27)



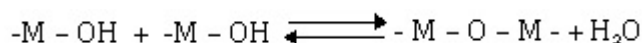
Reacción (3.27)

2. Condensación (reacción 3.28, 3.29 y 3.30):



Reacción (3.28)

Reacción (3.29)



Reacción (3.30)

Donde:

M = Si, Al, Mg. etc.

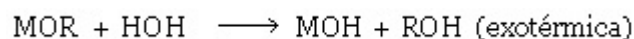
R = radical alquilo.

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados, mientras que en la reacción de condensación o polimerización, 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 sus propiedades [28].

3.2.9 MANEJO, TRANSPORTACIÓN y TOXICOLOGÍA DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos son fuertemente cáusticos y se descomponen con la humedad del aire o de la piel, por lo que se requiere usar lentes protectores o guantes.

El calor de la hidrólisis, reacción 3.31:



Reacción (3.31)

Es capaz de poner en ignición metales alcalinos especialmente, los alcóxidos de potasio, cuando se exponen al aire. Tales fuegos deben de ser extintos con arena o espuma, pero no con agua.

Los alcóxidos deben de ser almacenados en lugares secos y frescos, son empacados dentro de bolsas de polietileno bajo atmósfera de nitrógeno o argón las cuales son transportadas en tambores con hule espuma.

Los riesgos contra la salud que presentan los alcóxidos metálicos reflejan la toxicidad de los metales que contienen y de los hidróxidos y alcoholes que forman en la hidrólisis [29].

3.2.10 APLICACIONES DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos compiten con otros compuestos metálicos orgánicos e inorgánicos, tales como carboxilatos metálicos, y tienen ventajas debido a sus propiedades catalíticas, facilidad para hidrolizarse, solubilidad en solventes orgánicos y sus facilidad para ser destilados. Son principalmente usados en catalizadores. Con hidrólisis parcial, alcoholisis o transesterificación en recubrimientos para plásticos, textiles, vidrios y en aditivos para adhesivos, pinturas para el refuerzo y endurecimiento de materiales sintéticos naturales [30].

3.3 PRECURSORES DEL SILICIO.

El silicio es el metal más abundante en la corteza de la tierra, y evidentemente en la hidrólisis y condensación del silicio para formar geles de polisilicatos y las partículas se ven en muchos sistemas naturales. Por ejemplo, el precioso ópalo se compone de las partículas amorfas de sílice [31,32]. Los ingredientes esenciales requeridos para formar ópalos son un abastecimiento abundante de la sílice fácilmente soluble y una fuente de la agua. Una variedad de hidrólisis que se realiza y los pasos de condensación que involucran la solubilidad del polisilicato acuoso de sílice, que bajo condiciones químicas apropiadas, evolucionan en partículas esféricas de esencialmente SiO₂ anhidro. El pedernal, que nuestros antepasados reconocieron como la piedra mas dura disponible, se formo aparentemente desde esqueletos de silicio, antiguas por un proceso misterioso que involucra transportación de soluciones [31].

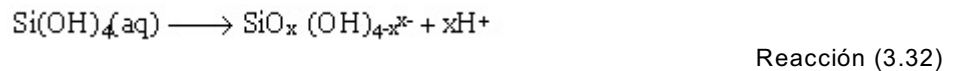
La síntesis de Manmade de geles de polisilicato para precursores de alcóxidos estrechamente siguieron la preparación del Tetracloruro de Silicio (SiCl_4) en 1824 [33]. Ebelmen [34] reacciono SiCl_4 con el etanol para formar Tetraetóxido de Silicio (TEOS) en los años de 1845. Sus publicaciones subsiguientes [35,36] documentan la hidrólisis del TEOS para soluciones de silicato para fibras y los geles amorfos que pueden secarse rápidamente, como los elementos ópticos tales como lentes. En los años de 1850, Mendeleev [37] concibió la idea novedosa de la hidrólisis de SiCl_4 que da como producto ($\text{Si}(\text{OH})_4$) que experimenta reacciones repetidas de Condensación con alto peso molecular de polisilicato.

El descubrimiento de la tendencia excepcional del compuesto organosilicato para formar los polímeros de silicio que contienen un lado orgánico que agrupa (los silicios) ocasionaron una explosión en la actividad en los años 30s que estableció una base química y física para comprender los procesos de hidrólisis y condensación. Mas recientemente, el "redescubrimiento" de la formación monolítica de gel y la baja conversión de temperatura de geles en los vidrios sin derretir [38,39] han ocasionado interés que renuevan en el tema del hidrólisis y condensación de silicatos.

3.3.1 SILICATO ACUOSO.

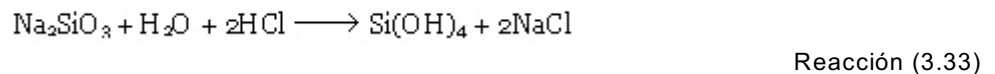
El estado de oxidación +4, es el único importante en la química del silicio que ocurre en los sistemas naturales [40], y la coordinación numérica del silicio, N, es frecuentemente cuatro. Comparado con los metales de transición, el silicio es generalmente menos electropositivo.

La silicio es hidrolizado en el ácido diluido, como se espera un pequeño radio iónico (0.42 Å), y $\text{Si}(\text{OH})_4$ es la solución mononuclear de especies predominantes con un $\text{pH} < 7$. El $\text{pH} > 7$ es hidrólisis adicional y produce especies aniónicas (reacción 3.32):

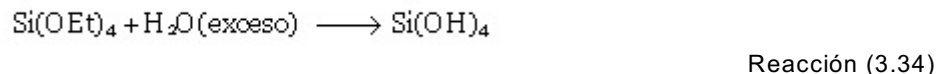


donde $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ($x = 1$ en la reacción (3.32)) es la especie mononuclear predominante arriba del $\text{pH} > 7$. Porque $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ es un ácido muy débil, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ es observado en únicas cantidades estimables del $\text{pH} > 12$.

Freundlich [41] hizo un ácido de silicio por la acidificación un silicato soluble (reacción 3.33):



o hidrolizando el ester (reacción 3.34):



El observó ese ácido de silicio difundirse fácilmente mediante el pergamino o las membranas animales y tienen un peso molecular (congelando - punto de depresión) correspondiente al monómero. Pronto la unidad molecular llega a ser más grandes y pasa lentamente a través de las membranas. Iler [31] consideró dos alternativas para explicar estas observaciones, partículas primarias pequeñas agregadas o partículas individuales que aumentan en tamaño y disminuyen en número.

Según Iler [31], la polimerización ocurre en tres etapas:

1. La polimerización de monómeros para formar partículas.
2. El crecimiento de partículas.
3. Vinculando las partículas en cadenas, entonces hay redes que se extienden a lo largo del medio liquido, espesamiento a un gel.

La formación de partículas en la primera etapa ha sido investigada por métodos potenciométricos [42], Trimetilsililación [43], reactivo ácido molibdico [44], papel cromatografico [45], y mas recientemente ^{29}Si RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

Los resultados de RMN en su mayor parte vistos de Iler's (ver figura 3.3) la condensación tiene lugar en tal forma con respecto al aumento máximo del número de Si-O-Si minimiza el número de grupos terminales hidroxilos mediante la condensación interna. Así los anillos se forman rápidamente al agregar monómeros, creando partículas tridimensionales. Estas partículas condensan al mas compacto estado para dejar grupos OH afuera. (ver figura 3.4.). Según Iler las partículas tridimensionales sirven como núcleos.

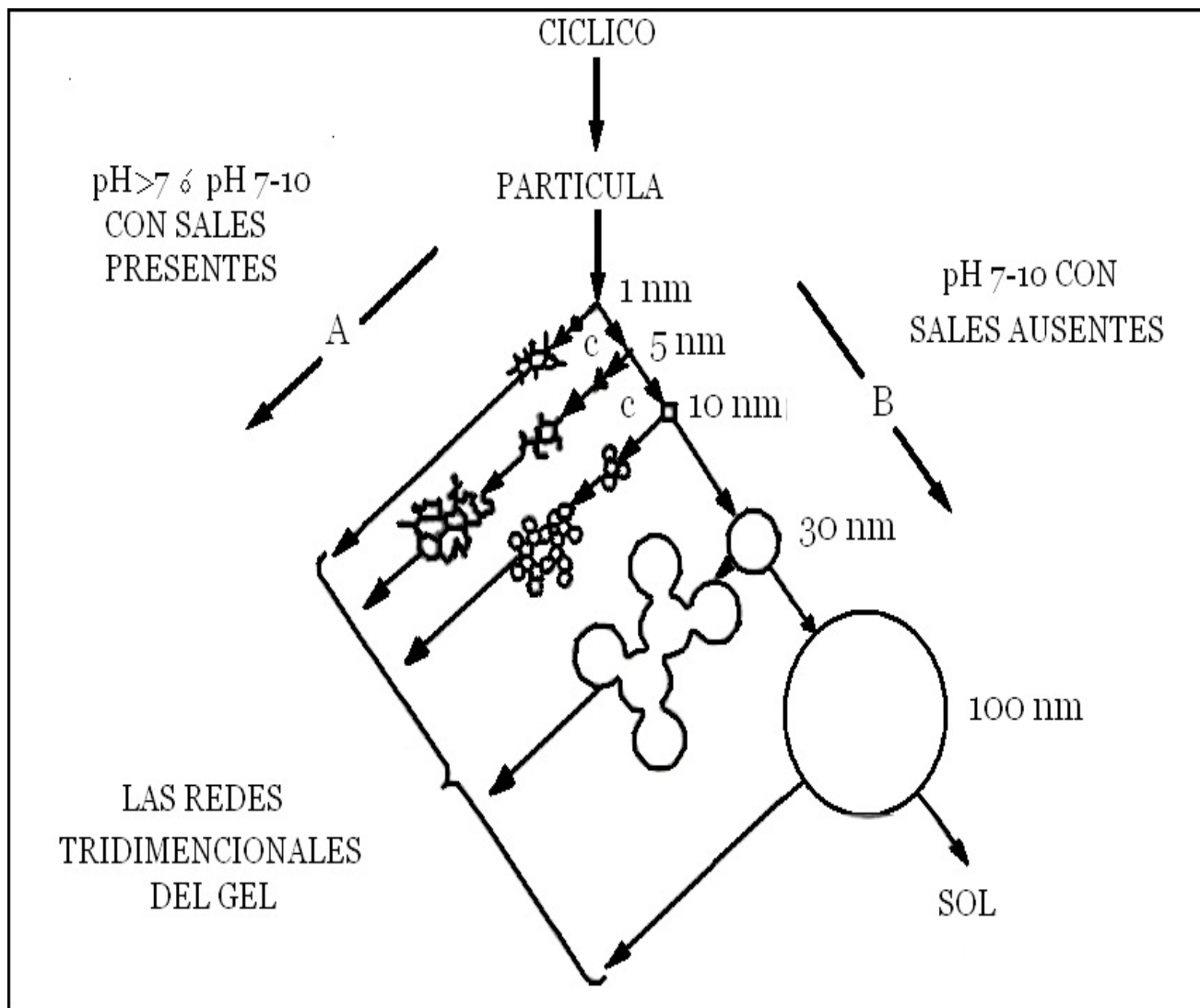


Figura 3.3 El comportamiento de polimerización de sílice acuosa. En la solución básica (B) las partículas crecen en el tamaño con la disminución en el número; en la solución ácida (A), las partículas se agregan en tres - dimensionales de forma y redes de geles.[46].

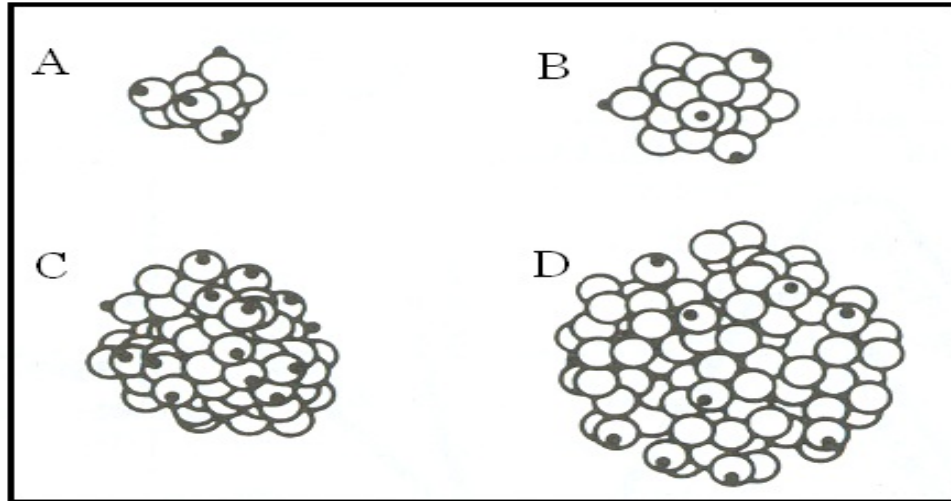


Figura 3.4. Modelos de (A) trisilicio cíclicos, (B) ácidos cúbico de octasilicio, y (C) y (D) las partículas coloidales teóricas correspondientes a la formación de monómeros condensados para formar anillos cerrados hasta que las especies originales sean rodeadas por una capa de sílice depositada que sostiene grupos de silanol. Las esferas son átomos de oxígeno, puntos negros, átomos de hidrógeno. Los átomos de silicio no son visibles. [47]

3.3.2 DEPENDENCIA DEL pH.

El proceso de polimerización se divide aproximadamente en tres dominios de pH: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} 2-7$, y $\text{pH} > 7$. $\text{pH} = 2$ aparece como un límite, desde el punto de la carga cero (PZC), donde la carga en la superficie es cero, y el punto isoelectrico (IEP), donde la movilidad eléctrica de las partículas de sílice es cero, ambos están en el rango $\text{pH} 1-3$. $\text{pH} = 7$ aparece como un límite porque ambos en la disolución y solubilidad de sílice el rango aumentan al máximo o $\text{pH} > 7$ y porque las partículas de sílice son apreciablemente ionizadas con un $\text{pH} > 7$ para que el crecimiento de partícula ocurra sin la agregación o gelación. (ver figura 3.5.)

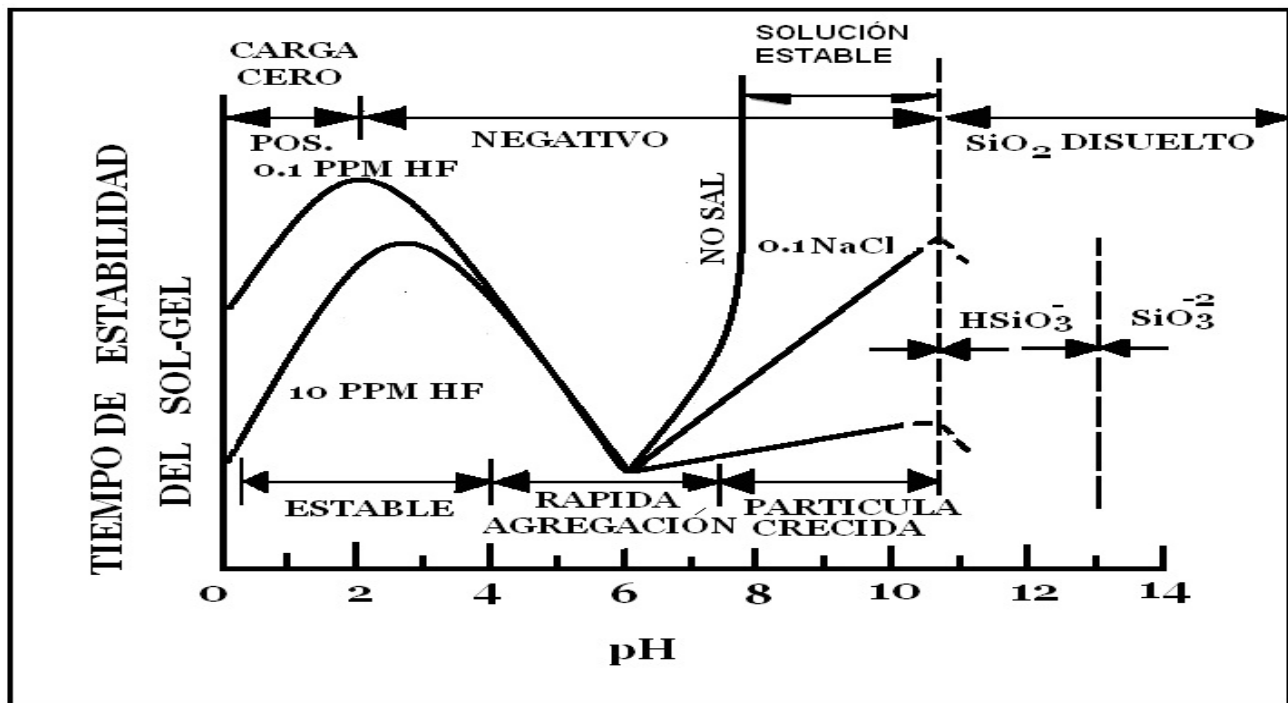


Figura 3.5. Efectos del pH en el sistema coloidal Silicio-Agua[48]

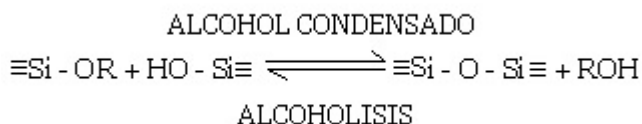
3.3.3 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DE ALCÓXIDOS DE SILICIO.

3.3.3.1 TENDENCIA GENERAL.

La mayoría de los geles de silicio son sintetizados por hidrolización monomérica, los alcóxidos precursores tetrafuncionales emplean ácidos minerales (p. ej., HCl) o bases (ej. NH₃) como un catalizador. En el nivel del grupo funcional, tres reacciones son generalmente usadas para describir el proceso sol-gel :



Reacción (3.35)



Reacción (3.36)

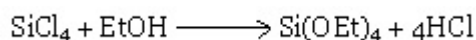


Reacción (3.37)

Donde R es un grupo alquil, C_xH_{2x+1}. La reacción de hidrólisis (reacción 3.35) reemplaza grupos de alcóxidos (OR) con grupos de hidroxil (OH). La reacción de condensación subsiguiente que involucra el grupo silanol produce siloxanos (Si-O-Si) más el alcohol de subproductos (ROH) (reacción 3.36) o agua (reacción 3.37). Bajo la mayoría de las condiciones, comienza la condensación (reacciones 3.36 y 3.37) antes de hidrólisis (reacción 3.40) es completa. Porque el agua y los alcoxisilanos son inmiscibles, un solvente tal como el alcohol se usa normalmente como un agente para homogenizar. Sin embargo, los geles pueden estar dispuestos desde la mezcla del alcóxido de silicio con agua sin el solvente agregado [49], el alcohol producido como el subproducto de la reacción de hidrólisis es suficiente para homogenizar el sistema.

3.3.3.2 PRECURSORES MOLECULARES.

Los precursores moleculares más comunes usados en el proceso sol-gel son: tetra etil ortosilicato (Si(OC₂H₅)₄) y el tetra metil ortosilicato (Si(OCH₃)₄), que se abrevia en la literatura como TEOS y TMOS, respectivamente. El método tradicional de preparación de precursores moleculares es por la reacción de tetraclorosilano con alcohol. Cuando el etanol anhidro se usa, el producto es TEOS con el cloruro de hidrogeno como un subproducto, reacción 3.38:

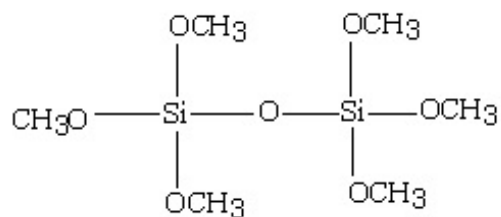


Reacción (3.38)

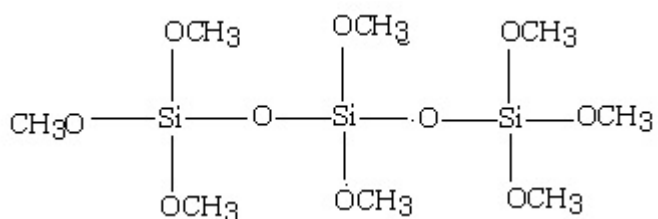
En la tabla 3.1 se enumeran las formulas y las propiedades de varios precursores moleculares usados en el proceso sol-gel y en la tabla 3.2 las propiedades físicas de algunos organoalcoxisilanos [50].

El gel de silicio es sintetizado y se usa como precursor oligomérico. El Silicio de Etil 40 es una forma comercial de Etoxipolisiloxano (polisilicato de etilo) que resulta cuando el etanol se usa en la producción de TEOS que contiene alguna cantidad de agua (espíritu industrial) [51].

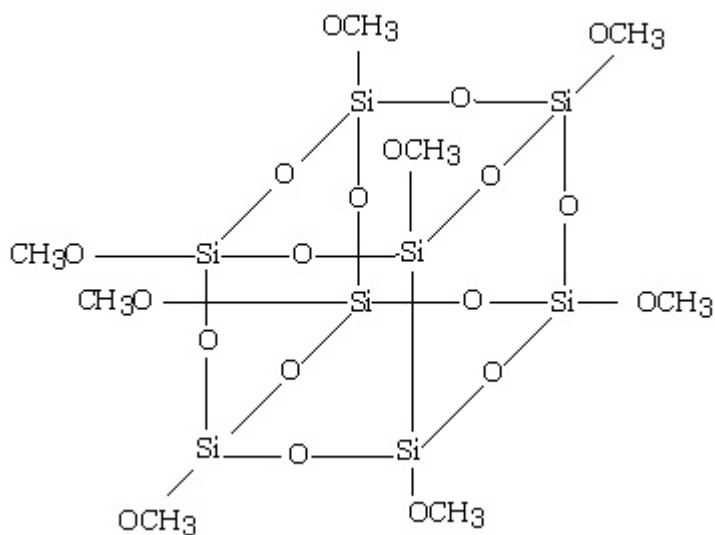
Klemperer [52,53] ha explorado el uso de oligómeros específicos como "edificio molecular" para la construcción de redes de silicio con arquitecturas controladas. Los precursores estudiados incluyen hexametoxidisiloxano (reacción 3.39), Octametoxitrisiloxano (reacción 3.40) y un Octamer cúbico (Si_8O_{12}) (OCH_3)₈ (reacción 3.41).



Reacción (3.39)



Reacción (3.40)



Reacción (3.41)

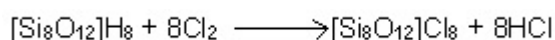
NOMBRE	Peso Molecular (g/gmol)	P.Eb (°C)	n_D (20 °C)	Densidad a 20 °C (g/mL)	Solubilidad
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ Tetrakis (2-MetoxiEtoxiSilano)	152.2	121	1.3688	1.02	Alcoholes
	208.3	169	1.3838	0.93	Alcoholes
	264.4	224	1.401	0.916	Alcoholes
	320.5	115	1.4126	0.899	Alcoholes
	328.4	179	1.4219	1.079	Alcoholes
$\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ Metil trimetoxisilano	136.2	102	1.3700	0.955	Alcoholes

Tabla 3.1. Propiedades Físicas de los precursores moleculares mas comunes (n_D = Índice de refracción).[54]

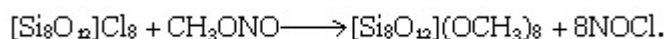
NOMBRE	FORMULA	Peso molecular	P. Eb. (°C)	Densidad (g/cm ³)	n _D (20 °C)
Metil trietoxisilano	MeSi(OEt) ₃	178.3	141	0.895	1.3832
Metil trimetoxisilano	MeSi(OMe) ₃	136.22	102	0.955	1.3696
Metil tri-n-propoxisilano	MeSi(n-Opr) ₃	220.4	83	0.88	-
Fenil trietoxisilano	PhSi(OEt) ₃	240.37	112	0.996	1.4718
Vinil trietoxisilano	H ₂ C = C H - Si(OEt) ₃	90.31	160	0.903	1.396

Tabla 3.2. Propiedades Físicas de algunos organoalcoxisilanos. [55]

El octamer fue preparado usando los dos pasos siguientes de la reacción 3.42 y 3.43, [56]:



Reacción (3.42)

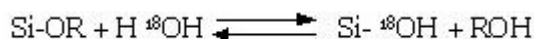


Reacción (3.43)

Precursores oligomericos son deseables cuando es necesario aumentar el contenido de silicio de una solución (p. ej., en encuadernadores refractarios o cuando las estructuras finales lo requieren).

3.3.3.3 HIDRÓLISIS

La hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico al oxígeno contenido en la agua sobre el átomo de silicio, como es evidente en la reacción isotópica marcada con agua y con TEOS que produce con el alcohol en ambos ácidos catalizadores del sistema (reacción 3.44):



Reacción (3.44)

La hidrólisis se facilita por presencia de agentes homogeneizantes (alcoholes, dioxano, acetona, etc.) que son especialmente benéficos en promover la hidrólisis del silicio.

3.3.3.3.1 EFECTO DEL CATALIZADOR.

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplea un catalizador [58]. Aunque el amoniaco o los ácidos minerales sean los que se usan mayormente en el proceso sol-gel, otro catalizador conocido es el ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos de titanio, alcóxidos de vanadio y óxidos. Muchos autores informan que los ácidos minerales son catalizadores efectivos.

McNeil, [59], Pohl, Osterholtz [60] tienen estudios sobre la hidrólisis de alquiltrialcoxisilanos en soluciones buffer acuosas. Estos estudios no sufren de complicaciones debido al pH.

Aelion et al. [61,62] investigó la hidrólisis del TEOS bajo condiciones ácidas y básicas usando varios cosolventes: el etanol, metanol, y dioxano. El alcance de la hidrólisis (reacción 3.35) será determinado por la destilación del etanol como subproducto.

Los efectos de una variedad de catalizadores sobre la hidrólisis total y la cantidad de condensación, en los tiempos de gelación requeridos, son resumidos por Mackenzie [63] para la hidrólisis del TEOS. Sus resultados se enlistan en la tabla 3.3.

CATALIZADOR	CONCENTRACIONES (MOL: TEOS)	pH INICIAL EN LA SOLUCION	TIEMPO DE GELACION (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05 ^a	92
HNO ₃	0.05	0.05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0.05	0.05 ^a	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH ₄ OH	0.05	9.95	107
NO CATALIZADOR	0.05	5.00	1000

^a Entre el rango 0.01 y 0.05

Tabla 3.3 Tiempo de gelación y soluciones pH para sistemas con TEOS, con diferentes catalizadores.[64]

3.3.3.3.2 EFECTOS ESTÉRICOS E INDUCTIVOS.

Los factores estericos ejercen el mas grande efecto sobre la estabilidad hidrolitica de los organoxisilanos. Cualquier complicación del grupo alcoxi retarda la hidrólisis de alcoxisilanos, pero el valor se rebaja por los grupos ramificados de alcoxi.

Los efectos del alquil, el grado y longitud de cadena de la bifurcación observado por Aelion et. al. [61] se ilustran en la tabla 3.4 y 3.5 para la hidrólisis con ácido de tetraalcoxisilanos. La figura 3.6 compara la hidrólisis de TEOS y TMOS bajo condiciones ácidas y básicas.

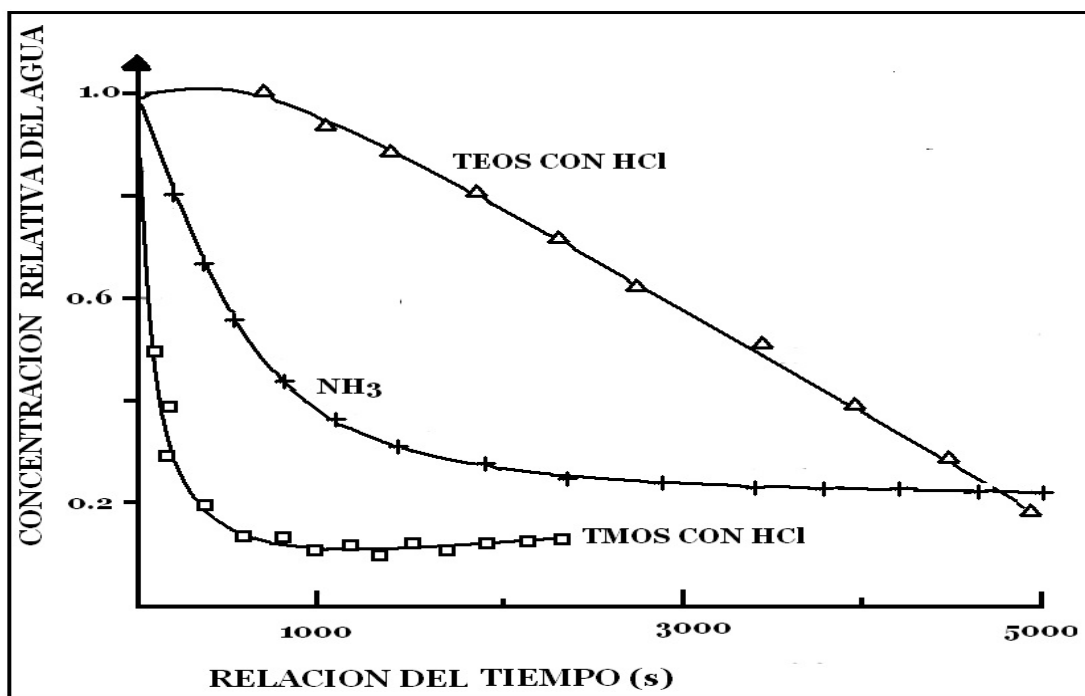


Figura 3.6 Concentración relativa del agua contra el tiempo de reacción con un catalizador ácido y básico en la hidrólisis del TEOS o del TMOS.[65]

R	k $10^2 (1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} [\text{H}^+]^{-1})$
C_2H_5	5.1
C_4H_9	1.9
C_6H_{13}	0.83
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	0.30

Tabla 3.4. Rango de la constante k para la hidrólisis ácida de los tetra alcoxisilanos $(\text{RO})_4\text{Si}$ a 20°C [66]

R				
n	C_6H_{13}	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ CH H ₃ C	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ CH H ₃ C	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ CH $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
0	0.8	—	—	0.030
1	1.1	—	—	—
2	5.0	0.15	0.095	0.038
3	5.0	—	—	—

Tabla 3.5. Rango de la constante $k (1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+]^{-1})$ para la hidrólisis ácida de alcoxietoxisilanos $(\text{RO})_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ a 20°C [67]

La sustitución de grupos alquil por grupos alcoxi aumenta la densidad del electrón sobre el silicio. Viceversa, en la hidrólisis (sustitución de OH por OR) o condensación (sustitución de OSi por OR o OH) disminución de la densidad de electrón sobre el silicio. (ver figura 3.7)

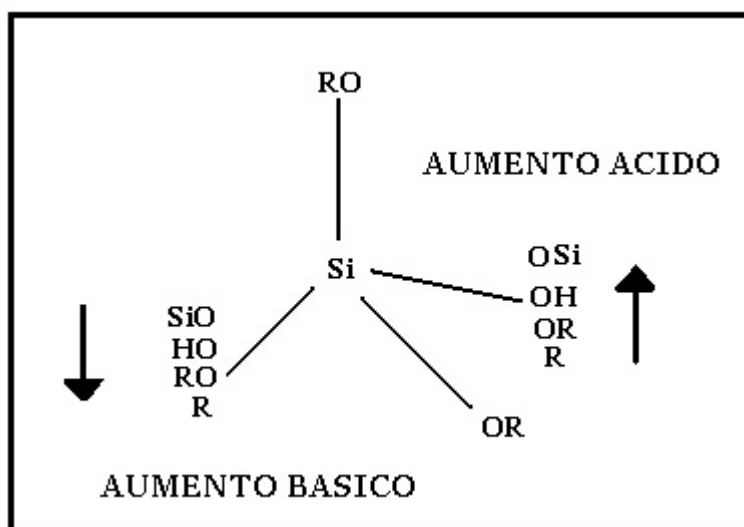


Figura 3.7 Los efectos inductivos del silicio R, OR, OH, u OSi. [68]

Los efectos inductivos son evidentes por investigaciones de la hidrólisis de metiletoxisilanos [69]. Los efectos inductivos son la evidencia para que la carga de transición sea positiva y negativamente de los estados o intermedio debajo del ácido y condiciones básicas, respectivamente.

3.3.3.3 EFECTO DEL SOLVENTE.

Tradicionalmente, los solventes se agregan para impedir la separación de fase de líquido-líquido durante las etapas iniciales de la reacción de hidrólisis y para controlar las concentraciones de silicatos y agua que tiene una influencia en la cinética de gelación. Recientemente, los efectos de los solventes se han estudiado principalmente dentro de un marco de control de secado de aditivos químicos (DCCA) usando como cosolvente el alcohol a fin de facilitar el rápido secado de los geles monolíticos sin desintegrarlos [70].

Los solventes pueden clasificarse como polares y no polares y como protónico (conteniendo un protón removible o inestable) o aprotico. Las propiedades físicas de algunos solventes comunes usados en el proceso sol-gel se enumeran en la tabla 3.6. Con respecto al poder de disolución, hay varias características importantes de los solventes que son:

- (1) la polaridad
- (2) momento dipolar, y
- (3) la disponibilidad de los protones inestables. La polaridad en su mayor parte determina la capacidad de disolución para ser polar o no polar. Los solventes más polares (p. ej., agua, alcohol, o formaldehído).

	PM	p.eb.	ρ	n_D	E	η	μ
Protico							
Agua (H ₂ O)	18.01	100.00	1.000	1.333	78.5	10.1	1.84
Metanol (CH ₃ OH)	32.04	64.5	0.791	1.329	32.6	5.4	1.70
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	46.07	78.3	0.785	1.361	24.3	10.8	1.69
2-Etoxietanol (C ₄ H ₁₀ O ₂)	90.12	135	0.93	1.408	-	-	2.08
Formamida (CH ₃ ON)	45.05	193	1.129	1.448	110	33.0	3.7
Aprotico							
Dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)	73.10	152	0.945	1.430	36.7	7.96	3.86
Dioxano 1,4 (C ₄ H ₈ O ₂)	88.12	102	1.034	1.422	2.21	10.87	0
Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)	72.12	66	0.889	1.405	7.3	-	1.63
p.eb. : ° C			n_D : 20 ° C		η : milipoises		
ρ : g/cm ³ a 20 ° C			Constante Dielectrica, ϵ : a 25 ° C		Momento Dipolar, μ : debyes		

Tabla 3.6 Propiedades físicas de solventes comunes [71].

3.3.3.4 CONDENSACIÓN.

La polimerización para formar ligaduras de siloxano ocurre por una reacción de condensación que produce un alcohol o una reacción de condensación que produce agua. Engelhardt y Colaboradores [72] emplearon ²⁹Si RMN para investigar la condensación de silicatos acuosos con pH alto. Sus resultados indican que una secuencia de condensación produce condensación de monómeros, dímeros, trimeros lineales, y un alto orden de anillos. Los anillos forman la estructura básica para la generación de partículas coloidales discretas usualmente observadas en sistemas acuosos.

3.3.3.4.1 EFECTOS DEL CATALIZADOR.

Aunque la condensación de silanoles puede proceder sin involucrar catálisis, su uso especialmente en organosilanos es frecuentemente útil. Numerosos catalizadores han sido empleados: generalmente de carácter básico o ácido, pero también sales neutras y alcóxidos metálicos de transición, Ti(OEt)₄ [73]. En sistemas sol-gel los minerales ácidos, el amoníaco, metal de álcali hidróxidos, y aniones de fluoruro se usan mas usualmente.

3.3.3.4.2 EFECTOS ESTÉRICOS E INDUCTIVOS.

Durante el proceso sol-gel, la condensación puede proceder por dos reacciones diferentes que pueden ocurrir entre especies de solución considerablemente diferentes (monómeros, oligómeros. Etc.,) que ha experimentado alcances diferentes de hidrólisis. Por lo tanto, los efectos estéricos e inductivos no están bien documentados para tetraalcóxidos. Según Voronkov et al. [58], el valor de la condensación de triorganosilanos disminuye con el aumento en la larga bifurcación de la cadena del radical alquil, o, si los grupos aromáticos están presente, con el aumento en su número, también decide el valor de condensación al aumentar el número de silanoles sobre el átomo de silicio (silanol de creciente acidez).

3.3.3.4.3 EFECTO DEL SOLVENTE.

Como se ha discutido en la sección sobre hidrólisis, los efectos del solvente han sido principalmente evaluados dentro de un marco de control de secado de aditivos químicos agregados para facilitar el rápido secado de geles monolíticos sin craquear. Los solventes (o los aditivos) pueden ser proticos o aproticos y pueden variar en su polaridad, dependiendo del pH.

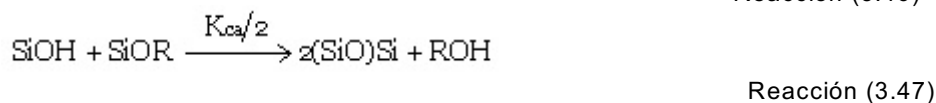
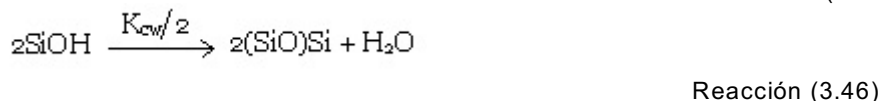
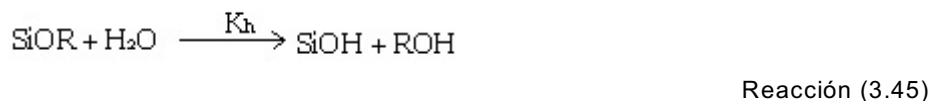
Desafortunadamente, pocos son los datos disponibles para determinar el efecto del tipo de solvente sobre el valor de condensación. Artaki et. al. [74] investigó los efectos de protonacion de solventes sobre el crecimiento de polisilicatos preparados desde TMOS (r=10) sin agregar catalizador (midió el pH inmediatamente después de mezclar los reactantes). Uso espectroscopia de Raman y métodos de reactivos analíticos para obtener información cualitativa relativa del tamaño de especies de polisilicato, obtuvo como una función del tiempo reducido, t/t_{gel} , para cinco sistemas de solventes: el metanol, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, y dioxano, como se muestra en la tabla 3.7.

Solvente	I^{tot}	K^{-1}	t_{gel} (h)
Metanol	1	1	8
Formamida	1.3	1.3	6
Dimetil Formamida	1.4	1.3	28
Acetonitrilo	1.7	1.9	23
Dioxano	2.1	1.9	41

La Tabla 3.7. Intensidad relativa de Raman de 830-cm^{-1} Banda, I^{tot} , a $t/t_{gel} = 2$; la relación inversa el valor de la constante ácida, k^{-1} , y el tiempo de gelación del TMOS en diferentes solventes [75].

3.3.4. CINÉTICA DEL SOL-GEL.

Hemos discutido las reacciones de hidrólisis y condensación por separado a un nivel rudimentario que en su mayor parte ignora a los diversos grupos funcionales, (OR), (OH), y (OSi), que se distribuyen sobre los átomos de silicio. Estas tres reacciones y los tres valores de la constante de valor son necesarios para describir la cinética del grupo funcional (K_h , $K_{cw}/2$, y $K_{ca}/2$ en las reacciones 3.45-3.47), donde h es hidrólisis, cw es la condensación del agua, y ca es la condensación del alcohol:



3.3.5. EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL.

Es necesario discutir la estructura de las especies de solución del silicio en sus distintas longitudes. Sobre la escala mas corta de longitud, el vecino mas cercano del silicio puede ser un grupo de alcóxido (OR), un grupo hidroxil (OH), o la unión con un oxígeno (OSi).

3.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS ÓXIDOS DE SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

3.4.1 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS.

Ya que el producto obtenido por el proceso sol-gel es un óxido mixto (conocido en inglés como "composite") puede tener los siguientes usos: como soporte, catalizador, adsorbente, material cerámico, recubrimiento óptico y como vidrio, posee además las propiedades inherentes a los óxidos metálicos en un grado tal que resulta de la combinación de las propiedades de los óxidos que lo componen: por lo tanto, es de interés conocer las propiedades de los óxidos y que para nuestro caso nos enfocaremos al estudio de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

En general las propiedades de los óxidos que pueden distinguirse son su elevada dureza, en óxidos tales como la alúmina, se han utilizado como guías en los casos en que la abrasión o el desgaste son muy severos, y más recientemente como herramienta de corte para metales. Actualmente, existe una necesidad urgente de los óxidos como piezas estructurales refractarias, en los nuevos sistemas militares y espaciales. Las propiedades excepcionales que hacen a los óxidos atractivos para tales aplicaciones son su relativa ligereza, unida a su elevada resistencia a la compresión y a su elevada rigidez.

Mientras que los óxidos tienen resistencia a la compresión, comparables o mayores que las de los metales, son relativamente débiles bajo tensión. La dilatación térmica de los óxidos es generalmente del mismo orden de magnitud que la de los metales, pero su conductividad térmica y consecuentemente, su resistencia al choque térmico, es a menudo de un orden de magnitud inferior.

La mayor parte de los óxidos son resistores eléctricos excelentes, mientras que la mayor parte de los metales son buenos conductores eléctricos. También, en contraste con los metales, la resistencia eléctrica de los óxidos disminuye cuando aumenta la temperatura.

Los óxidos tienen una emisividad térmica mayor que la de los metales. La emisividad térmica elevada es particularmente importante en aplicaciones aeroespaciales. A temperaturas moderadas, la emitancia total de muchos óxidos se encuentra en el intervalo de 0.5 a 0.8, mientras que la emitancia de la mayor parte de los metales se encuentra en el intervalo de 0.1 a 0.4.

En cuanto a sus propiedades refractarias, los óxidos no difieren mucho de los metales refractarios, por otra parte los óxidos tienen puntos de fusión sustancialmente mayores que la mayor parte de los metales comunes, por ejemplo la de los aceros al carbón son de aproximadamente 1500 °C.

Sin embargo; en la selección de estos materiales para aplicaciones de ingeniería, hay que tener en cuenta las propiedades mecánicas, físicas, químicas y nucleares.

Las propiedades mecánicas de interés particular son: la resistencia a la compresión y a la tracción, la resistencia a temperaturas elevadas, la dureza y la rigidez. Mientras que las propiedades físicas de interés son: el punto de fisión, la densidad, la dilatación térmica, la conductividad térmica, la emisividad y las propiedades eléctricas y magnéticas.

La inercia química frente a los metales fundidos y frente a varias escorias fundidas es de interés primordial para las aplicaciones de muchas atmósferas gaseosas, a temperaturas elevadas. Los óxidos se emplean también como materiales ferromagnéticos, ferro eléctricos y semiconductores.

3.4.2 PROPIEDADES DE LA ALÚMINA (Al₂O₃).

La alúmina existe en forma cristalina como corindón, esmeril, rubí y zafiro. Se presenta también hidratada en forma de bauxita, diáspero y gibbsita. Los minerales son diferentes en forma cristalina así como en composición. La alúmina propiamente dicha tiene dos formas α -alúmina y γ -alúmina.

La alúmina pura encuentra innumerables usos en cerámica fina, tanto por sí misma en forma de productos eléctricos de alúmina sinterizada, como refractario, también en pastas y compuestos vidriados y como material de fondo en cajas refractarias para horno. También se utiliza para la producción de aluminio metálico y para abrasivos, así como para pigmentos y soportes de catalizadores.

Alúmina como soporte. Algunas de las propiedades que hacen de la alúmina un soporte satisfactorio son:

1. Es anfotérica; es decir, la alúmina recién calcinada se rehidratará y rehidroxilará por sí misma a temperatura ambiente en presencia de aire húmedo.
2. Tiene un alto punto de fusión, ligeramente sobre los 2000 °C, lo cual es también una característica deseable para un soporte. El alto punto de fusión la identifica como un óxido refractario, lo cual significa que tiene excelentes características para la separación de partículas de un material catalítico finamente dividido de otros, de tal forma que se evita su aglomeración y fundición.
3. Su transición de fases ocurre dentro de un rango de temperaturas muy grande. Esto explica el hecho de que todavía exista una alta área superficial a temperaturas tan altas como 1000 °C e incluso 1200 °C .
4. Debido a su facilidad para formar geles, la alúmina se puede manejar como películas haciendo posible poner capas de óxido de aluminio sobre superficies de materiales tales como metales o cerámicas.
5. En su forma de α -alúmina es un material extremadamente duro, es el material más duro después del diamante y como tal tiene dos características:
 - a) Es extremadamente estable bajo condiciones altas de temperatura, presión y condiciones abrasivas.
 - b) Es un excelente medio para pulir en reactores, bombas, válvulas o líneas de transferencia.
6. La α -alúmina empleada como soporte tiene un área superficial específica de 70-350 m²/g.

Sus propiedades generales se encuentran en la tabla 3.8

PROPIEDADES DE Al ₂ O ₃ (varían según el método de preparación).
*Polvo blanco, bolas o terrones de distintos tamaños.
*p.e. 3.4 a 4.0
*p. f. 2030 °C
*Insoluble en agua.
*Difícilmente soluble en ácidos minerales y álcalis fuertes.
*No combustible.
*No tóxico.

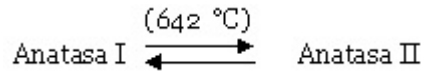
Tabla 3.8 Propiedades de Al₂O₃ [76].

La forma de obtenerla sería:

- a) Si se trata la bauxita con sosa cáustica; a continuación se precipita el óxido de aluminio hidratado por hidrólisis y sedimentación de la solución. El óxido de aluminio hidratado se lava, filtra y calcina para eliminar el agua y obtener el óxido anhídrido.
- b) Las aguas residuales de las minas de carbón se utilizan para la obtención de sulfato de aluminio el cual se reduce a alúmina.

3.4.3 PROPIEDADES DE LA TITANIA (TiO₂).

El óxido de titanio se presenta en forma de los minerales brookita, anatasa y rutilo. La anatasa es tetragonal y tiene dos formas con una inversión rápida, reacción 3.48:



Reacción (3.48)

Otras características del óxido de titanio son: resistencias satisfactorias a la tracción, compresión y flexión, y a las vibraciones.

Aunque la anatasa y el rutilo son tetragonales; no son isomorfos. El rutilo es la forma térmicamente estable y es uno de los dos más importantes minerales del titanio.

El dióxido de titanio tiene un índice de refracción excepcionalmente alto para un óxido blanco (2.6 a 2.9 para la forma de rutilo y 2.5 para la forma de anatasa).

El dióxido de titanio es térmicamente estable (p.f 1855 °C) y muy resistente al ataque químico. El hidrógeno y el monóxido de carbono lo reducen solo parcialmente a altas temperaturas, produciendo óxidos de menor peso molecular o mezclas de carburos de estos óxidos. A 2000 °F y bajo vacío, el carbón se reduce a carburo de titanio.

La reducción por metales tales como Na, K, Ca y Mg no es completa. La cloración es posible solo si un agente reductor está presente.

Además del ácido sulfúrico, el otro ácido en el cual es soluble es el ácido fluorhídrico, el cual es usado ampliamente en el análisis de dióxido de titanio para elementos residuales. Los álcalis acuosos no tienen efecto alguno, pero los hidróxidos de sodio y de potasio, carbonatos y boratos, todos ellos fundidos disuelven el dióxido de titanio fácilmente.

Titania como soporte. La titania se puede comprar como soporte, el tamaño de partícula puede ser de 2 a 4.4 a 6 y 8 milésimas de pulgada, el área superficial es cerca de 35 m²/g, la densidad aparente es 0.93 y el diámetro medio de poro de 500 Å, el volumen de poro es 0.39 ml/g [77].

3.4.4 PROPIEDADES DE LA SÍLICE (SiO₂).

El dióxido de silicio es el compuesto binario más común del silicio y el oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. Constituyen cerca del 60 % en peso de la corteza terrestre y existe solo o combinado con otros óxidos o silicatos. Es una sustancia química muy abundante y debido a sus propiedades tan variadas es de gran importancia tanto en geología como en la ciencia de la cerámica. A nivel comercial, es la fuente de silicio y se utiliza en grandes cantidades como componentes en materiales para construcción. En sus diversas formas amorfas se utiliza como desecador, absorbente, agente reforzado, carga y componentes de catalizadores. Tiene numerosas aplicaciones especializadas, por ejemplo en cristales piezoeléctricos, elementos ópticos de sílice vitria y objetos de vidrio. La sílice es un material básico en las industrias del vidrio, cerámica y refractaria y es una materia prima importante para la producción de silicatos solubles, silicio y sus aleaciones, carburo de silicio, productos químicos a base de silicios y silicones [78].

Ya que las fases de la sílice exhiben diferentes comportamientos de solubilidad y bajo ciertas condiciones en la naturaleza y en el laboratorio, otras formas pueden producirse y se dividen en las siguientes clases:

1. Cristalino anhidro SiO₂.
2. Cristalino hidratado SiO₂*H₂O.

3. Sílice amorfa anhidra de microporos anisotrópicos (las propiedades físicas varían con la dirección) tales como hojas y fibras.
4. Sílice amorfa anhidra e hidratada o de forma isotrópica (sus propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones) microporosas tales como soles, geles y polvos finos.
5. Sólido denso de sílica amorfa de vidrio.

Se presenta ampliamente en la naturaleza en sílice cristalina como cuarzo, tridimita, cristobalita, keatita, coesita, stishovita, sílices macrocristalinas, y las formas de sílice no cristalina serían sílice vitrea y una variedad de otros tipos amorfos.

Propiedades: cristales incoloros o polvo blanco; insípido e inodoro, insoluble en agua y ácidos excepto fluorhídrico; cuando esta finamente dividido y esta amorfo se funde con álcali. Se combina químicamente con la mayoría de óxidos metálicos. No combustible; punto de fusión 1710 °C. Punto de ebullición 2230 °C. Alta constante dieléctrica; gran resistencia al calor y al choque.

Obtención: puede producirse a partir de silicato soluble (vidrio de agua) por acidificación, lavado e ignición. La sílice de arco se obtiene de arena vaporizada a 3000 °C en un arco eléctrico.

Peligros: tóxico por inhalación; exposición constante al polvo puede producir silicosis.

Usos: (polvo) manufactura de vidrio, vidrio de agua, cerámicas, abrasivos, filtración de agua, cementos de componentes hidráulicos, fuente de ferrosílice y sílice elemental, relleno en cosméticos, productos farmacéuticos, papel, insecticidas, calidades hidratadas y precipitadas como agente reforzante del caucho, especialmente para alta adhesión en textiles, agente igualador en pinturas y aislante térmico, (fundido): vehículos espaciales, fibras en plásticos reforzados, etc [79].

3.4.5 PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZIRCONIO (ZrO_2).

Conocido también como dióxido de zirconio, anhídrido zirconico y anhídrido de zirconio, se halla en la naturaleza como baddeleyita.

Propiedades: polvo blanco, amorfo y pesado con punto de fusión de 2700 °C, dureza de Mohs 6.5, índice de refracción 2.2, insoluble en agua y la mayoría de los ácidos o álcalis a temperatura ambiente, soluble en ácido nítrico y los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrados y calientes. Es el refractario comercial más resistente al calor, dieléctrico.

Obtención: calentando hidróxido o carbonato de zirconio.

Calidades: reactivo, técnico, cristales, fundido, triquitas, químicamente puro (99% de Zirconio). Hidratado.

Peligros: tolerancia, 5 mg por metro cúbico de aire.

Usos: (No estabilizado) producción de cristales piezoeléctricos, bobinas de inducción de alta frecuencia, son cerámicas coloreadas, vidrios especiales, fuente de zirconio metálico (Hidratado) adsorbente de olores, curación de la dermatitis causada por hiedra venenosa. (Estabilizado con CaO_2) revestimientos refractarios de hornos, crisoles, etc, [80].

3.5 REFERENCIAS.

- [1] H. Dislich and E. Hussmann, *Thin Solid Films*, 77 (1981) p. 129
- [2] R.G. Dosch in *Better Ceramics Through Chemistry*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 32, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D. R. Ulrich (North-Holland, New York, 1984), p. 157.
- [3] C. Sanchez, M. Nabavi, and F. Taulelle in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 121, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988), p. 93.
- [4] K. Tanaka, T. Yoko, M. Atarashiki, K. Kamiya, *J. Mat. Sci.*, 8 (1989), p. 83-85.
- [5] Grolier I., S. Turnpike, *Enciclopedia Ilustrada Cumbre*, Edit. Cumbre, S.A., Tomo 7, p. 197.
- [6] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage. *J. Non-Cryst. Solids*. 89, 206 (1987).
- [7] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides" in *Prigress in Solid State Chemistry*, 18 (1988), p. 259-342.
- [8] B. C. Bunker, private communication.
- [9] D.L Kepert, *The Early Transition Metals* (Academic Press, London, 1972).
- [10] C.K. Jorgensen, *Inorganic Complexes* (Academic Press, London, 1963).
- [11] C.L. Rollinson in *The Chemistry of the Coordination Compounds*, ed. J.C. Bailar (Reinhold, New York, 1956), p. 448.
- [12] M. Ardon and B. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984), p. 3359-3360.
- [13] M. Ardon, A. Bino, and K. Michelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987), 1986-1990.
- [14] M.L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), p. 2072.
- [15] D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 4 (1962), p. 199.
- [16] L.G. Hubert- Pfalzgraf, *New J. Of Chem.*, 11 (1987),p. 663.
- [17] R. W. Hartel and K.A. Berglund in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 1986), p. 633.
- [18] D. Segal, "Chemical síntesis of advanced ceramic materials", Cambridge University Press 1989, p. 58-88.
- [19] W. Tischtschenko, *Chem., Zentr.*, 77,1309,1556,1558 (1906).
- [20] R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*. 100, p. 1-15 (1988).
- [21] N. V. Sidgwick, *J. Chem. Soc.* 125, 2672 (1924).
- [22] C. Sánchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988), p. 65-76.
- [23] M. Guglielmi and G. Carturan. *J. Non-Crys. Solids*. 100, 16 (1988).
- [24] D.C. Bradley. *Nature*, 182, 1211 (1958).
- [25] S. P. Mukherjee. *J. Non-Cryst. Solids*. 42, 477 (1980).

- [26] D.C. Bradley. *Coord. Chem. Rev.* 2, 299 (1967).
- [27] B.E. Yoldas. *J. Mat. Sci.* 12, 1203 (1977).
- [28] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p.14-23.
- [29] S. S. Martínez F., R. Muños D., "Síntesis y caracterización sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 24-34.
- [30] Ref. [19], p. 87-88.
- [31] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley, New York, 1979).
- [32] J.V. Sanders, *Journal de Physique*, C3 (1985), p. 1-8.
- [33] K.A.Andrianov, *Organic Silicon Compound* (State Scientific Publishing House for Chemical Literature, Moscow, 1955), translation 59.11239 U.S. Dept of Commerce, Washington, D.C.
- [34] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 15 (1845), p. 319.
- [35] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 16 (1846), p. 129.
- [36] M. Ebelmen, *Comptes Rend. de Acd des Sciences*, 25 (1847), p. 854.
- [37] D.I. Mendelejev, *Khim. Zhur. Sok. i. Eng.*, 4 (1860), p. 65.
- [38] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 12 (1977), p. 1203-1208.
- [39] M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non.Crystalline Solids*, 37 (1980), p. 191-201.
- [40] C.F. Baes and R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations* (Wiley, New York, 1976).
- [41] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry* (Methuen, London, 1926) (Engl. Transl.).
- [42] G. Lagerström, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959), p. 722.
- [43] H.P. Calhoun and C.R. Masson, *Rev. Silicon, Germanium, Lead Tin Compd.*, 5 (1981), p. 153.
- [44] D. Hoebbel and W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 400 (1973), p. 146.
- [45] W. Wieker and D. Hoebbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969), p. 139.
- [46] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1989, p. 102.
- [47] Ref. [46] p. 103
- [48] Ref. [46] p. 104
- [49] D. Avnir and V.R. Kaufman, *J. Non-Crystalline Solid s*, 192 (1987), p. 180-182.
- [50] R. Anderson, B. Arkles, and C.L. Larson, *Petrarch Systems Silanes and Silicones* (Petrarch Systems, 1987).
- [51] H.D. Cogan and C.A. Setterstrom, *Chem. And Eng. News*, 24 (1946), p. 2499.

- [52] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 3.
- [53] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 15.
- [54] Ref. [46] p. 113
- [55] Ref. [46] p. 114
- [56] V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985), p. 8262-8264.
- [57] I.G. Khaskin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85 (1952), P. 129.
- [58] M.G. Voronkov, V.P. Mileshevich, and Y.A. Yuzhevskii, *The Siloxane Bond* (Consultants Bureau, New York, 1978).
- [59] K.J. McNeill, J.A. DiCaprio, D.A. Walsh, and R.F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1859.
- [60] E.R. Pohl and F.D. Osterholtz in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar (Plenum, New York, 1985), p. 157.
- [61] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) , p. 5705-5712.
- [62] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *Recueil Travaux Chimiques*, 69 (1950), p. 61-75.
- [63] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *J. Non-Crystalline Solids*, 87 (1986), p. 185.
- [64] Ref. [46] p. 118.
- [65] Ref. [46] p. 122.
- [66] Ref. [46] p. 121.
- [67] Ref. [46] p. 121.
- [68] Ref. [46] p. 123
- [69] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984), p. 1-11.
- [70] L.L. Hench, G. Orcel, and J.L. Nogués in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 35.
- [71] Ref. [46] p. 128.
- [72] V.G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, and W.Z. Wieker, *Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1977), p. 43.
- [73] C.C. Lin and J.D. Basil in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 585.
- [74] I. Artaki, T.W. Zerda, and J. Jonas, *J. Non-Crystalline Solids*, 81 (1986), p. 381.
- [75] Ref. [46] p. 143.
- [76] Hawley, *Diccionario de Quimica.*, p. 45
- [77] Ref [71], p. 829.

[78] Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Edit. Limusa, p. 1286.

[79] Ref. [71], p. 763.

[80] Ref. [71], p. 906.

CAPÍTULO 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE MATERIALES Y DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES.

3.1 ESPECTROSCOPIA.

La espectroscopia es una extensa rama de las Ciencias Físicas o Químicas, que se ocupa del estudio de los espectros.

La palabra espectro tiene varios significados ligeramente diferentes. El más importante, y que aquí nos ocupa, se refiere a la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En este sentido, un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotográfica) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación. Se distinguen así, en primer lugar, dos tipos de espectros: de emisión y de absorción.

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra de sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo. Para obtener un espectro de absorción se ilumina una muestra de sustancia (en forma de capa) con radiación continua, como la emitida, por ejemplo, por un filamento incandescente, analizado, mediante un espectrógrafo, la proporción de radiación absorbida por la muestra en función de su longitud de onda o de su frecuencia [1].

Los métodos ópticos de análisis son aquellos que miden la radiación electromagnética que emana de la materia o que interacciona con ella. Se incluyen, por lo tanto, todos los campos del espectro electromagnético desde los rayos gamma a las ondas de radio. Los métodos espectroscópicos se identifican fácilmente ya que llevan el prefijo espectro [2].

Los espectros electrónicos de las moléculas se encuentran en el intervalo de longitud de onda que se extiende de 1000 a 8000 Å en el espectro electromagnético. La región visible, en la que el ojo humano es sensible, corresponde al intervalo de longitud de onda comprendido entre 4000 y 8000 Å. La región ultravioleta se subdivide en dos zonas espectrales: el ultravioleta cercano, que comprende el intervalo de 2000 a 4000 Å, y el lejano o de vacío, situado por debajo de 2000 Å.

Las unidades de longitud de onda más usadas en la espectroscopia visible y ultravioleta son el Ångstrom, Å y la milimicra, $m\mu$, que es igual a 10 Å [3].

Cualquier instrumento utilizable para producir o estudiar un espectro, en cualquier región espectral, se puede denominar espectroscopio, aunque esta palabra se utiliza generalmente en sentido más restringido para designar a aquellos instrumentos que permiten la visión directa del espectro por el ojo. Si el aparato registra el espectro sobre una placa fotográfica ("espectrograma"), se suele denominar espectrógrafo. En el caso de que proporcione directamente una lectura de la longitud de onda o frecuencia de la radiación, el aparato se llama espectrómetro; si al mismo tiempo da también una medida de la intensidad de esa radiación, se le suele llamar espectrofotómetro.

En todo espectroscopio se puede distinguir, como componentes principales, una fuente de radiación, un sistema analizador y un detector. La configuración de estos componentes puede ser muy variable, según la zona espectral y la naturaleza del fenómeno que se estudia. El sistema analizador, o espectroscopio propiamente dicho, suele constar de tres elementos principales: una rendija, por la que penetra en el aparato un fino haz de la radiación que se pretende analizar, un sistema dispersor, constituido generalmente por uno o más prismas o redes de difracción que produce una separación de las distintas longitudes de onda que componen el haz de radiación, y un sistema óptico de enfoque, constituido casi siempre por combinaciones de lentes o espejos, que da lugar a que se forme en su superficie local tantas imágenes de la rendija de entrada como radiaciones de distinta longitud de onda componen a la luz que se analiza. Estos tres elementos se ilustran en la figura (4.1).

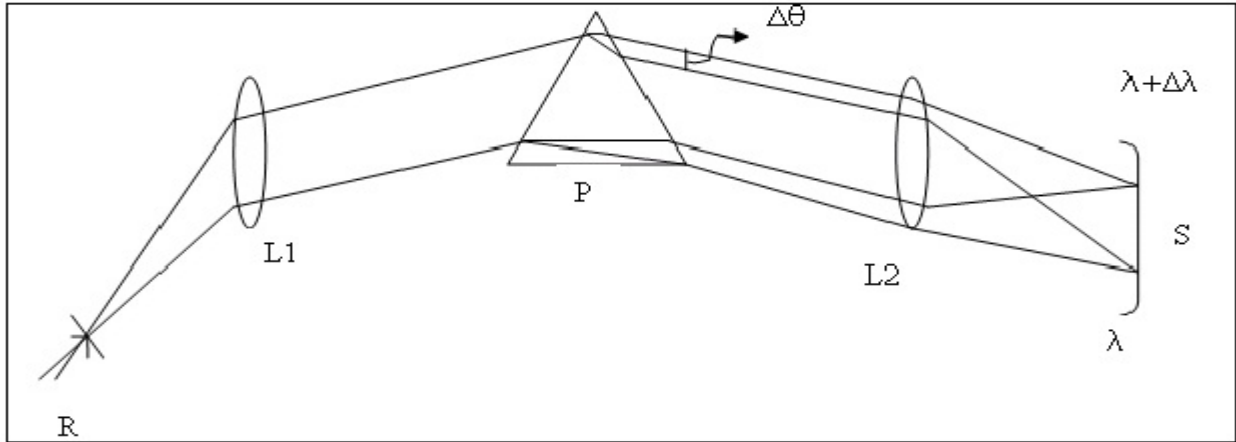


Figura 4.1. Esquema de un espectroscopio: (R) rendija de entrada; (L1) lente colimadora; (P) prisma; (L2) lente de cámara; (S) superficie local [4].

La eficacia de un instrumento espectroscópico depende fundamentalmente de una serie de características, donde las más importantes son: la dispersión, la resolución y la luminosidad. Se llama dispersión angular a la relación existente entre el ángulo, θ , que forma entre si dos rayos monocromáticos de longitud de onda muy próxima, y la diferencia, λ , de longitud de onda de estos dos rayos (ecuación):

$$\text{Dispersión angular} = \frac{\theta}{\lambda} \text{ (radiantes/Å)} \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

La resolución es el intervalo λ entre dos líneas próximas tales que pueden considerarse ya justamente como dos líneas separadas. La luminosidad se define como la iluminación de la línea espectral formada en la superficie focal.

Todos los espectros pueden definirse en tres tipos fundamentales: espectros de emisión, de absorción y Ramman. En la tabla 4.1 se clasifican los métodos espectroscópicos en función de estos tres tipos de espectros.

ESPECTROS DE ABSORCIÓN	ESPECTROS DE EMISIÓN	ESPECTROS RAMAN
<ul style="list-style-type: none"> o Espectrofotometría de Ultravioleta y visible o Espectrofotometría de Infrarrojo o Absorción atómica o Espectroscopia de Microondas o Espectrometría de dicroísmo circular o Espectroscopia de Absorción de rayos X o Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (rmn) o Espectroscopia de Resonancia de spin Electrónico (rse) o Espectroscopia Mössbauer 	<ul style="list-style-type: none"> o Espectroscopia de Emisión o Espectrofotometría de llama o Espectrofluorimetría o Espectrofosforimetría o Espectroscopia de emisión de rayos X o Espectroscopia de rayos gamma 	<ul style="list-style-type: none"> o Espectroscopia Raman

Tabla 4.1. Clasificación de los métodos espectroscópicos según los tipos de espectros que presentan [4].

3.2 RAYOS X.

El espectrómetro de rayos X, ha tenido una larga historia en el campo de la difracción de rayos X. Esta fue usada primero por W.H. y W.L. Bragg [5] en su trabajo anterior sobre espectro de rayos X y estructura cristalina, para entonces esto se mantuvo en un largo periodo de desuso relativo durante el cual la grabación fotográfica en cámaras fue el método más popular para observar los efectos de difracción.

El espectrómetro básico de rayos X tiene realmente dos instrumentos:

1. Un instrumento para medir espectros de rayos X por medio de un cristal de estructura conocida.
2. Un instrumento para estudiar materiales cristalinos (y no cristalinos) por medidas del camino en el cual éstos difractan los rayos X de longitud de onda conocida.

El análisis químico por difracción de rayos X en una sustancia dada siempre produce un patrón característico, si esta sustancia está presente en el estado puro o como un constituyente de una mezcla de sustancias. Este factor es la base para el método de difracción de análisis químico.

La ventaja particular del análisis de difracción es que revela la presencia de una sustancia y cuando esa sustancia existe en la muestra, y no en términos de sus elementos químicos constituyentes. Por ejemplo, el análisis químico de un acero al carbón revela solo las cantidades de acero, carbón, manganeso, etc., los cuales contiene el acero, pero no da información que considera las fases presentes.

El análisis de difracción es por lo tanto utilizado siempre que sea necesario conocer el estado de combinación química de los elementos envueltos o las fases particulares en las cuales están presentes, así como para identificar los compuestos químicos que constituyen las muestras y además la proporción en la que tales compuestos se encuentran en las mismas. Con esta técnica se puede obtener información acerca de la estructura, composición y estado de los materiales cristalinos, tomándose en cuenta que la mayoría de las fases sólidas de las sustancias puras son cristalinas [5]. Como un resultado, el método ha sido aplicado ampliamente para los análisis de materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de corrosión, polvos industriales, etc. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción tiene la ventaja adicional que es usualmente mucho más rápido, requiere solo de muy poca muestra [6].

3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo.

Una molécula vibra constantemente: sus enlaces se alargan (y contraen) y se flechan unos con respecto a otros. La absorción de la luz infrarrojo produce cambios en las vibraciones de una molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del extremo rojo del espectro visible.

Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda, lo que se considera preferible, por su frecuencia. La longitud de ondas se expresa en micrones, μ ($1\mu=10^{-4}$ ó 10^4 Å). La frecuencia no se expresa en Hertz sino en número de ondas, cm^{-1} , a menudo llamados centímetros recíprocos; el número de ondas es simplemente el número de ondas por centímetro y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros.

Dos compuestos que tienen espectros infrarrojos idénticos, efectivamente son idénticos en miles de propiedades físicas – la absorción de luz de miles de frecuencias diferentes- por lo que ciertamente debe tratarse de la misma sustancia. (Una región del espectro infrarrojo se denomina, muy apropiadamente, la región dactiloscópica).

El espectro infrarrojo nos ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo porque nos indica que grupos funcionales se encuentran en una molécula. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencia determinadas, las que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro.

La interpretación de un espectro infrarrojo no es materia sencilla: ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el traslape de otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) en frecuencias que son exactamente el doble de las bandas fundamental. La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse a causa de varias

características estructurales- conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular, puentes de hidrógeno por lo que puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. En cambio, si se reconoce adecuadamente, tales desplazamientos revelan las características estructurales que los originan [7].

El nombre de infrarrojo, que significa por debajo del rojo, proviene precisamente de que su frecuencia está justa por debajo de la luz roja. El rojo es el color de longitud de onda más larga de la luz visible, comprendida entre 700 nanómetros y un milímetro [8].

En 1927, Michelson señaló la posible utilidad de la interferometría para estudios espectroscópicos, pero solo recientemente se ha aplicado la interferometría a la espectroscopia en la región del infrarrojo lejano [9].

La preparación de las muestras en estado líquido y soluciones. La muestra líquida se examina en una celda con laminas paralelas y de espesor apropiado. Para un trabajo cuantitativo los polímeros solubles se examinan en un medio disolvente que no presenta absorción en el intervalo utilizado, como los alcoholes, los ésteres y disolventes clorados en la región del UV. Mientras que en el infrarrojo, se utilizan CCl_4 y CS_2 , otros disolventes más polares que se usan son el cloroformo, el tetrahidrofurano, el dioxano y la dimetilformamida.

La muestra se disuelve en tetra cloruro de carbono, disulfuro de carbono o cloroformo, de la solución resultante se puede obtener el espectro. La solución es colocada en la celda para muestra y en una segunda celda como referencia se coloca el disolvente puro, de este modo las absorciones del disolvente se cancelan y el espectro obtenido es únicamente del soluto (muestra). Por medio de los equipos con transformadas de Fourier el espectro se resta digitalmente [10].

3.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV).

La espectroscopia de absorción visible y ultravioleta es la más empleada por su sencillez y el bajo costo de instrumentos. Esta técnica especialmente cuantitativa se fundamenta en la disminución de intensidad que sufre un rayo de luz monocromática al atravesar una disolución que contenga un constituyente que absorba parte de la radiación. Este método presenta gran cantidad de aplicaciones cuantitativas tanto orgánicas como inorgánicas [11].

La espectrofotometría de absorción ultravioleta fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicó al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras. La espectrofotometría ultravioleta-visible supera al resto de métodos ópticos de análisis en lo referente al análisis cuantitativo y es también una técnica auxiliar útil para la elucidación de estructuras. La región ultravioleta se divide, por comodidad, en ultravioleta lejano (de 10 a 200 nm) y ultravioleta próximo (de 200 a 400 nm) [12].

La luz de longitud de onda entre unos 4000 Å y 7500 Å (400-750 μm) es visible. Justo más allá del extremo rojo del espectro visible (λ mayor que 750 μm) se encuentra la región infrarroja. Más allá del extremo violeta del espectro visible (λ menor que 400 μm) se encuentra la región ultravioleta [13].

3.5 PROPIEDADES TEXTURALES.

En años anteriores un gran número de nuevas técnicas han sido utilizadas para estudiar la microestructura física de poros y materiales finamente divididos en la que la adsorción de gas a baja temperatura ha encontrado una extensa aplicación en la determinación del área de superficie específica (área de superficie total de adsorbente por gramo del mismo), los resultados de esta adsorción gaseosa generan las isotermas de adsorción-desorción que son curvas que dan la relación de la cantidad de gas adsorbido para diferentes valores de presión relativa (p / P_0).

La importancia de llevar a cabo la determinación de propiedades texturales es porque para la preparación de membranas para separar gases es de vital importancia conocer dichas propiedades, para poder diseñarla adecuadamente y acorde a nuestras necesidades. Como ejemplos de aplicación de las membranas se sabe actualmente que la mayor demanda para la separación de gases se presenta en el enriquecimiento de N_2 para el envasado en atmósfera inerte en la remoción de bióxido de carbono y [14] ácido sulfhídrico del gas natural [15,16], en la recuperación de hidrógeno en las corrientes de las refinerías y la recuperación de metano en las minas, lo que nos lleva a la necesidad del diseño de nuevas y mejores membranas, las cuales deberán resistir altas presiones y temperaturas, además de atmósferas corrosivas.

En la tabla 4.2 se clasifica el tamaño de poro, que permite conocer si es de un tamaño tal que permita el paso de las moléculas que se desean separar de un gas dado, esta información se obtiene al calcular la distribución de diámetro de poros para un adsorbente dado [17].

NOMENCLATURA.	DIAMETRO DE PORO (nm)
MACROPORO	>50
MESOPORO	ENTRE 2 Y 50
MICROPORO	<2

Tabla 4.2. Clasificación de tamaños de poros adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Unión of Pure and Applied Chemistry) [17].

4.6 ADSORCIÓN DE GASES Y VAPORES SOBRE SÓLIDOS.

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida, al sólido generalmente se le llama el adsorbente y al gas o vapor el adsorbato. Generalmente el término de adsorción se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma; en teoría debe distinguirse claramente de la absorción cuando se aplica a sólidos, ya que esta se refiere a una penetración más o menos uniforme, aunque en la realidad es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción, particularmente en sistemas de gases y sólidos, y por ello se emplea frecuentemente el término no comprometedor de Sorción.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas, la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes de hasta 1000 m²/g) al igual que los polvos muy finos.

Por otra parte la relación existente a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción.

El proceso de adsorción de gases por sólidos muestra las características siguientes:

- 1) La adsorción es selectiva. Ciertos gases se adsorben rápidamente y en grandes cantidades, otros en mucha menor cantidad y otros prácticamente pasan sin ser adsorbidos por el mismo adsorbente.
- 2) La adsorción es muy rápida. Una máscara de gases eficiente separa las sustancias dañinas del aire en fracciones de .segundo. La velocidad de adsorción; sin embargo, depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuanto menos saturada esté la superficie del adsorbente.
- 3) El grado de adsorción depende de la temperatura, cuanto mayor es la temperatura por encima de la temperatura crítica del gas, menor es la adsorción del mismo, el carbón a la temperatura ambiente adsorbe muy mal al oxígeno, porque su temperatura crítica es de -119 °C. Por otro lado, la Cloropicrina, el amoníaco y muchos otros gases que están a 25 °C muy por debajo de sus temperaturas críticas son adsorbidos por el carbón sin ninguna dificultad. Este es el efecto sobre el cual se basa la mascara de gas.
- 4) El grado de la adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente, así como de su historia. Carbones preparados de formas distintas muestran diferentes capacidades de adsorción. El tratamiento previo y el método de preparación determinan la porosidad del producto, así como su pureza.
- 5) El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente. Por lo tanto, a igualdad de los demás factores, cuanto más poroso sea el adsorbente mayor será su poder de adsorción.
- 6) El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Sin embargo, llegara un momento en que se sature el sólido y, desde luego, una vez que se haya alcanzado esta condición, el aumento en la presión no cambiara la cantidad de gas adsorbido.

7) En la mayoría de los casos la adsorción es reversible. En ausencia de efectos químicos, al aumentar la presión aumentará la adsorción y al disminuir la presión, se liberará parte del gas adsorbido. Se alcanzará el mismo equilibrio si se llega a la condición final a partir de un sólido sobre el que no se ha adsorbido nada de gas o a partir de un sólido que contenga más gas del que podría adsorber normalmente a la presión parcial del experimento [18].

4.7 TIPOS DE ADSORCIÓN.

Existen dos tipos de adsorción, física y química; esta última se conoce frecuentemente como quimisorción. En la adsorción física las moléculas sorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente, fundamentalmente por el mismo tipo de fuerzas que las que existen entre las moléculas de gas a presión elevada, conocidas como fuerzas de van der Waals. La adsorción física se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo y para la mayoría de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. En la adsorción física la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula.

La quimisorción supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la quimisorción, en una capa monomolecular únicamente. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor en una adsorción física [19].

4.8 NATURALEZA DEL ADSORBENTE Y DEL GAS ADSORBIDO.

La capacidad adsorbente de sustancias diferentes para un gas dado, parece depender primariamente de sus superficies efectivas; se encuentra por ejemplo, que el orden del grado creciente de adsorción para una serie de gases es el mismo para adsorbentes diferentes. Hay, sin embargo, una serie de excepciones que se atribuyen a la intervención de factores de naturaleza química. Cuando estos no se presentan, como en el tipo de adsorción que implica solo fuerzas físicas, las cantidades de gases diferentes adsorbidos por un sólido dado están relacionados de una manera general con sus propiedades físicas, existe un paralelismo evidente entre el grado de adsorción de un gas y su temperatura crítica; como esta última está relacionada con el punto de ebullición y la solubilidad se puede establecer, como regla general, que cuanto más fácilmente licuables y más solubles sean los gases con mayor facilidad serán adsorbidos. Las propiedades físicas mencionadas vienen determinadas esencialmente por las fuerzas atractivas entre las moléculas, y por ello es razonable suponer que las fuerzas de van der Waals o de dispersión representan un papel importante en la adsorción.

Las conclusiones generales descritas son aplicables más especialmente a temperaturas moderadamente bajas y a presiones que no estén demasiado próximas a la presión de vapor de saturación. Al elevarse la temperatura existe la posibilidad de un tipo diferente de adsorción, implicando fuerzas químicas, que es de naturaleza específica. Además a temperaturas bajas y presiones próximas a la presión de vapor ($p = p_0$) puede tener lugar una condensación real. La presión de vapor de un líquido en un tubo capilar es menor que en una superficie plana; por lo tanto, puede ocurrir la condensación en poros pequeños a presiones que estén bastante por debajo de la presión de vapor de saturación normal para la temperatura dada. Se debe subrayar que la temperatura ha de estar por debajo del valor crítico, desde luego y la presión deberá ser una fracción apreciable de la magnitud de saturación.

4.9 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE PORO.

Existe una gran diversidad de formas en los poros presentes en una superficie porosa [20], aunque una clasificación general se presenta en la figura 4.2.

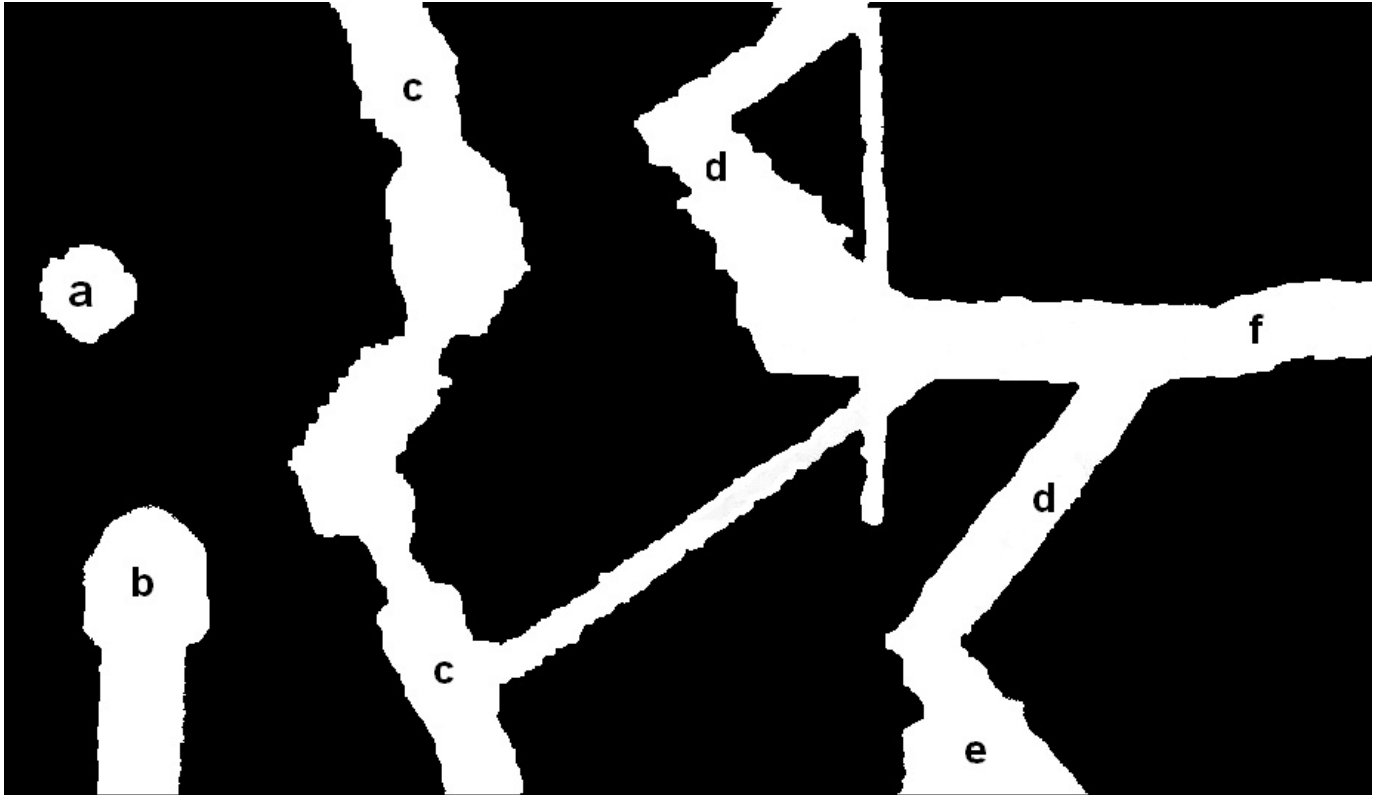


Figura 4.2. Tipos de poros presentes en una superficie porosa [20].

En la figura 4.2, pueden identificarse a los poros del tipo:

- a) Poro aislado.
- b) Poro con estructura de botella.
- c) Poro continuo con estrangulamientos (conducto tipo tintero).
- d) Poro tortuoso con rugosidad parcial en la superficie interna.
- e) Poro con forma de "cuña".
- f) Poro tipo embudo.

Sin embargo una característica de interés especial es la anchura que poseen los poros, como por ejemplo el diámetro en un poro cilíndrico a la distancia existente entre los lados de un poro de forma de "corte". Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su anchura promedio es la adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Unión of Pure and Applied Chemistry) [5]. La base de esta clasificación es el comportamiento de cada tipo de poro en el proceso de adsorción de vapor.

4.10 SUPERFICIE INTERNA Y EXTERNA.

Cuando se pretenden determinar las propiedades superficiales de un sólido [22] altamente disperso que se caracterizan por tener una superficie específica grande (la superficie específica es la relación del área por unidad de masa de adsorbente), es conveniente establecer una distinción entre la superficie interna y la superficie externa de este. Se puede decir que la superficie de cualquier fracción de sólido sea grande o pequeña, raras veces es totalmente plana a escala atómica; no obstante existen fisuras o grietas que en algunos casos penetran profundamente contribuyendo con esto al aumento de la superficie interna. Las grietas y demás irregularidades de

la superficie (excluyendo las fisuras y grietas profundas) contribuyen a la constitución de la superficie externa.

La manera de establecer una diferencia entre los dos tipos de superficie (interna y externa) es arbitraria, la superficie externa considera todas las prominencias y todas aquellas grietas que sean en general más anchas que profundas; la superficie interna estará formada por las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que tengan más profundidad que anchura. Algunos sólidos porosos tienen una superficie interna mayor por varios órdenes de magnitud que la superficie externa. Por otra parte, polvos muy finos tienen una superficie externa grande y una superficie interna pequeña o casi despreciable, los sistemas de poro: de los sólidos son de diferentes clases: los poros varían mucho en forma y tamaño para un sólido dado, así como entre un sólido y otro.

4.11 CLASIFICACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

En la adsorción física (conocida también como adsorción de van der Walls) pueden intervenir tres fenómenos:

1. Adsorción Monomolecular (unimolecular).
2. Adsorción Multimolecular (o polimolecular).
3. Condensación en poros o capilares.

Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación de los estudios de adsorción puede ser complicada. Brunauer, Deming, y Teller [23] han clasificado a las isothermas de adsorción, según los cinco tipos característicos que se muestran en la Fig. 4.3 y de los cuales se conocen ejemplos.

Las isothermas tipo 1: (p. Ej. amoniaco sobre carbón a 273 K) muestran un aumento bastante rápido de adsorción al aumentar la presión relativa hasta alcanzar un valor límite. Se conocen con el nombre de isothermas de Langmuir y son las que se obtienen cuando la adsorción esta restringida a una monocapa. Por este motivo, las isothermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. Las isothermas del tipo 1 se han encontrado también en la adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina. Como podemos observar los poros están llenos con adsorbato adsorbido o condensado a altas presiones relativas, indicándonos la forma de la isoterma poca adsorción después de que los microporos han sido llenados.

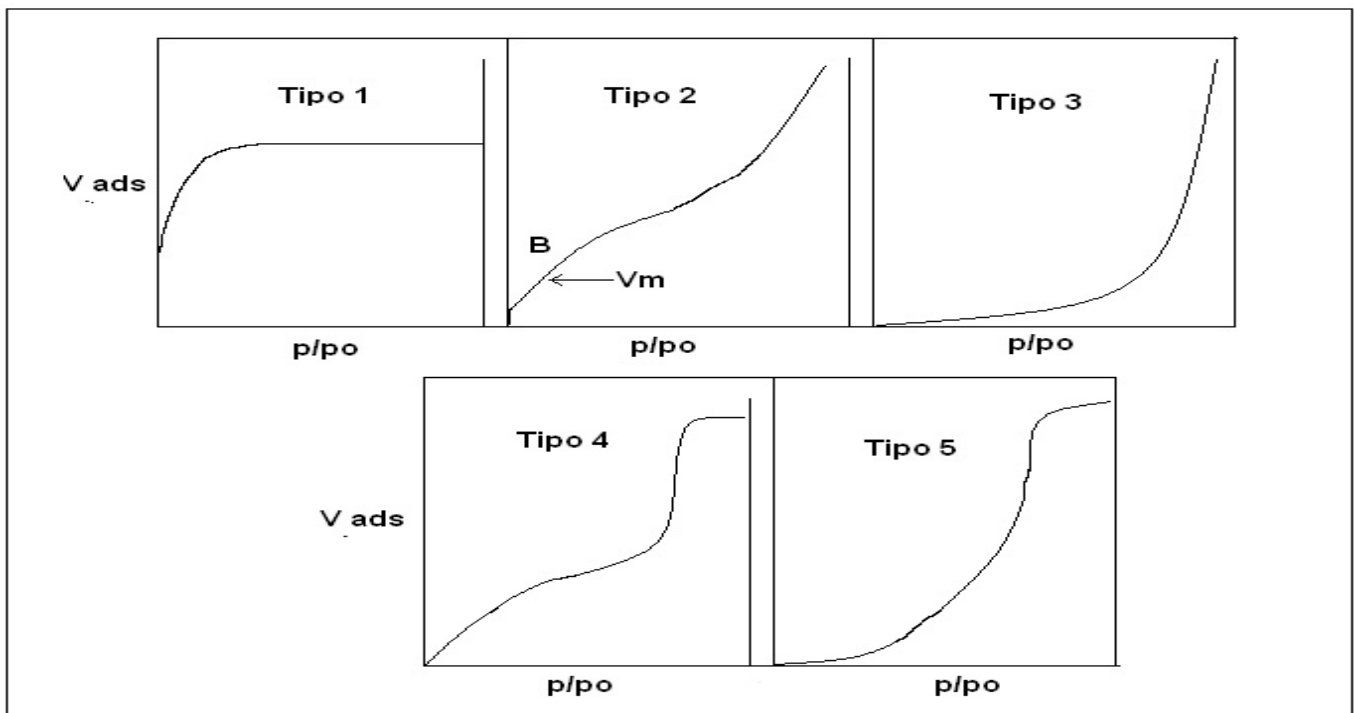


Fig. 4.3. Clasificación de las Isothermas de adsorción según Brunaur, Deming y Teller [23].

Las Isotermas tipo 2: (p. Ej. Nitrógeno sobre gel de sílice a 77 K) se obtienen con frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Se llaman normalmente isotermas de forma sigmoide. Para este tipo de sólidos el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar Isotermas del tipo 2. En estos casos el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños, el resto de la curva nos indica la adsorción de multicapas en el que en la saturación ($p/p_0=1$), el número de capas adsorbidas llega a ser infinito.

Isotermas tipo 3: (p. Ej. Bromo sobre gel de sílice a 352 K), este tipo de isotermas se distinguen principalmente por tener calores de adsorción que son menores que el calor de licuefacción del adsorbato, de esta manera, a medida que la adsorción procede, esta se logra con facilidad debido a que la interacción del adsorbato con una capa adsorbida es más grande que la interacción con la superficie adsorbente.

Isotermas tipo 4: (p. Ej. Benceno sobre gel de óxido férrico a 323 K) se presentan por adsorbentes porosos que tienen radios de poro en el rango de aproximadamente 15-1000 Å, el incremento de la pendiente a presiones elevadas indican un incremento de adsorbato usado a medida que los poros están siendo llenados, como en el caso de la isoterma tipo 2, el punto B ocurre cuando se ha formado la primera monocapa.

Isotermas tipo 5: (p. Ej. Vapor de agua sobre carbón a 373 K) este tipo de isotermas son el resultado de las pequeñas interacciones potenciales adsorbato-adsorbente, similares a las de las isotermas tipo 3; sin embargo, las isotermas del tipo 5 están asociadas con poros del mismo rango que los señalados para la isoterma del tipo 4.

4.12 ÁREA SUPERFICIAL.

4.12.1 MÉTODO BET.

El método BET no es en realidad un método, sino una interpretación de datos que constituyen una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido en condiciones de equilibrio termodinámico, fue propuesta por Brunauer, Emmett y Teller, en el cual se supone que la adsorción es física de muchas capas (multicapas) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Los parámetros obtenidos por medio de esta interpretación son utilizados para obtener información de la actividad catalítica, adsorbibilidad, permeabilidad, filtrabilidad y compresibilidad granular de los sólidos.

La muestra se debe encontrar en estado sólido o tener la capacidad de solidificar a la temperatura del nitrógeno líquido y la cantidad de muestra requerida depende de la magnitud del área superficial y de la densidad, áreas más bajas de 0.1 m²/gr. han podido ser medidas con cantidades de muestra menores a 200 mg.

Se conoce como isoterma de adsorción a la gráfica de volumen de gas adsorbido contra p/p_0 , donde p_0 es la presión de saturación del gas en presencia de la muestra; estos datos son obtenidos mediante la posible variación de la presión de equilibrio (P) a temperatura constante (T), obteniendo de esta forma para cada valor específico de presión, un nuevo valor del volumen (V). Existen distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo de la naturaleza del gas utilizado y del sustrato sólido.

La ecuación de la isoterma BET está dada por la ecuación 4.2, obtenida mediante una observación cinética o estadística:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Ecuación (4.2)

en donde:

V_a = Volumen del gas adsorbido (adsorbato) [cm³]
 P = Presión en condiciones estándar [mmHg]
 V_m = Volumen necesario para cubrir la superficie [cm³]
 C = Constante en función de la temperatura
 p_o = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]

Puesto que esta ecuación es lineal, al graficar $(p/p_o)/V_a(1 - p_o)$ contra (p/p_o) , se obtienen tanto la pendiente como la ordenada al origen y de esta manera se evalúen las constantes V_m y C [24].

4.12.1.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET.

El área superficial es una propiedad textural de gran importancia en el diseño de membranas y se refiere al área que posee una interfase existente en la muestra, medida por gramo de muestra. Se expresa en m²/g. El cálculo de esta propiedad al utilizar nitrógeno como adsorbato mediante el método BET requiere solo de trabajo en la región lineal de la ecuación 4.1 que corresponde al intervalo de una presión relativa de 0.04 a 0.3. Al trabajar en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa, conociendo que la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra es de 162 Å se calcula el área específica del adsorbente mediante la ecuación 4.3.

$$A = \frac{4.35}{\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}}$$

Ecuación (4.3)

4.12.2 ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE LANGMUIR.

En si esta teoría se basa principalmente en las siguientes idealizaciones:

- 1) Considera que la superficie del sólido es homogénea (lo que significa que todos los sitios de la superficie tienen idénticas propiedades con respecto al fenómeno de adsorción).
- 2) Las moléculas adsorbidas pueden formar cuando más una monocapa.
- 3) Las moléculas del adsorbato son independientes unas de otras, o sea que no hay interacción entre ellas.

La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir es de acuerdo con las suposiciones hechas a la deducida de adsorción localizada en una superficie homogénea (superficie sólida). La ecuación 4.4 tiene la forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C (p/p_o)}{C(p/p_o)+1}$$

Ecuación (4.4)

Donde:

v = Volumen de adsorbato adsorbido a la presión parcial P y la temperatura absoluta T .
 v_m = Es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie adsorbente es cubierta con una capa unimolecular.
 p = Es la presión parcial ejercida por el gas adsorbato.
 p_o = Es la presión de vapor del gas a la temperatura T .
 C = Es una constante que es aproximadamente igual a:

La ecuación (4.4) también puede ser expresada como (ecuación 4.5):

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K p}{K p + 1}$$

Ecuación (4.5)

En donde (ecuación 4.6):

$$K = \frac{C}{P_0}$$

Ecuación (4.6)

De la ecuación (4.5), para el caso de bajas presiones ($K p \ll 1$) se tendrá (ecuación 4.7):

$$\frac{v}{v_m} = K p$$

Ecuación (4.7)

Que es la ecuación de la isoterma de Henry.

La ecuación de Langmuir (4.4) puede estudiarse con mayor facilidad en la ecuación 4.8:

$$\frac{p}{w} = \frac{p_0}{C w_m} + \frac{p}{w_m}$$

Ecuación (4.8)

Una gráfica de p/w contra p representara una línea recta de pendiente $1/w_m$ y como ordenada al origen $P_0 / C w_m$ a partir del cual los valores de w_m y C pueden ser calculados.

Cabe aclarar que los valores de volumen de gas adsorbido v y v_m pueden ser también expresados como la masa de gas adsorbido w y w_m .

Para la deducción de la ecuación de Langmuir se considera que en el caso estacionario, la velocidad de adsorción Vel^{ads} se define como el número de moléculas adsorbidas por unidad de área en la unidad de tiempo, satisface la siguiente condición (ecuación 4.9):

$$Vel^{ads} = Vel^{des}$$

Ecuación (4.9)

Donde Vel^{des} = es la velocidad de desorción o de desadsorción.

Una vez conocido el valor de w_m , el área superficial total St (en m^2) de la muestra puede ser calculado con (ecuación 4.10):

$$St = \frac{w_m N A_{cs}}{M} \text{ E - 20}$$

Ecuación (4.10)

o cuando se utiliza v_m (cm^3) ecuación 4.11:

$$St = \frac{v_m N A_{cs}}{22.4 \text{ E } 3 \text{ cm}^3 / \text{mol}} \text{ E - 20}$$

Ecuación (4.11)

Donde:

N = Número de Avogadro ($6.02252E^{23}$ moléculas/mol).

M = Peso molecular del adsorbato (g/mol).

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato ($\text{Å}^2/\text{molécula}$).

W_m = Masa de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre la superficie (g).

Y para el cálculo del área de superficie específica S , puede ser obtenido a partir del área superficial total y la masa de la muestra analizada W_{muestra} (g), de acuerdo con (ecuación 4.12):

$$S = S_t / W_{\text{muestra}}$$

Ecuación (4.12)

4.13 t-PLOT PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA MICROPOROSIDAD.

El método t-Plot, resulta de graficar la cantidad de nitrógeno adsorbido contra el espesor de una película de nitrógeno adsorbido. La superficie no porosa fue propuesta por Shull [25].

De Boer et. al. [26] han estudiado extensivamente la aplicación del método a numerosos sólidos libres de microporos, usando la ecuación 4.13:

$$t = 3.54(V_a/V_m)$$

Ecuación (4.13)

Donde:

t = Espesor de la película de nitrógeno adsorbido (Å).

V_a = Volumen de nitrógeno adsorbido.

V_m = Volumen de nitrógeno adsorbido para formar una capa monomolecular.

El área de superficie específica, S , es calculada a partir de la ecuación 4.14:

$$S = 15.47 \frac{V_a}{t} \quad (\text{para } N_2)$$

Ecuación (4.14)

donde t es tomado a partir de tablas o) una ecuación que relaciona t y p/p_0 , S está en m^2/g y V_a está en cm^3 de nitrógeno gaseoso a STP adsorbido por gramo de sólido.

Para calcular t a partir de p/p_0 , la fórmula dada por De Boer es la ecuación 4.15:

$$t = 354[-5/\ln p/p_0]^{1/3}$$

Ecuación (4.15)

Donde:

t [=] Å .

4.14 MÉTODO DE HARKINS Y JURA.

El método de Harkins y Jura [27] para el cálculo del área de superficie específica a partir de datos de adsorción da aparentemente resultados más consistentes que el método BET, cuando diferentes adsorbatos son usados para diferentes tipos de sólidos, el método en sí se basa en una ecuación empírica de estado para una monocapa condensada (ecuación 4.16):

$$\log p/p_o = B_{HJ} - A_{HJ} - v^2$$

Ecuación (4.16)

Donde A_{HJ} y B_{HJ} son constantes, v es el volumen de gas adsorbido y p/p_o es la presión relativa.

Una gráfica de $\log p/p_o$ contra v^2 nos da una línea recta de pendiente S^2_{HJ} y a partir de esta, el área es calculada con (ecuación 4.17):

$$S = K_{HJ}/S^2_{HJ}$$

Ecuación (4.17)

Donde S es el área de superficie específica en m^2/g y K_{HJ} es una constante que depende del adsorbato utilizado y que es determinado por el método absoluto [28].

Muchos investigadores han verificado una concordancia entre los métodos Harkins y Jura con el método BET para calcular el área superficial a partir de datos de adsorción. De acuerdo a Dreving et. al. [29] la ecuación BET aplica para geles de sílice para valores de p/p_o entre 0.035 a 0.33, y la ecuación de Harkins y Jura para 0.075 a 0.58.

4.15 MÉTODO DH. [30]

4.15.1 INTRODUCCIÓN.

Varios métodos han sido propuestos para el cálculo de la distribución de tamaño de poro a partir de datos de adsorción [31]. Generalmente el "loop" de desorción en una isoterma de adsorción es usado para relacionar la cantidad de adsorbato perdido en un paso de desorción teórico con el tamaño de poro promedio vacío en el paso.

Un poro pierde su adsorbato líquido condensado a una presión relacionada con el radio de poro por la ecuación de Kelvin (con la consideración de poro cilíndrico), ya que se conoce la tensión superficial del adsorbato, el ángulo de contacto y el volumen molar a la temperatura de adsorción. La dificultad en el cálculo resulta a partir del hecho que aún cuando un poro ha sido vaciado del líquido condensado, las multicapas de moléculas adsorbidas permanecen sobre la superficie interior de los poros. Estas multicapas continúan reduciéndose conforme la desorción procede. La medida de desorción es hecha de esta manera, con la eliminación de líquido condensado de algunos poros, más las pérdidas de adsorbato de las superficies expuestas en pasos anteriores.

4.15.2 TEORÍA DEL MÉTODO DH.

El método DH o de Dollimore y Heal, está basado en algunas sugerencias hechas por Wheeler [32]. Los valores de t usados por varios autores fueron obtenidos a partir de datos de adsorción para una serie de adsorbatos no porosos [33], aunque Wheeler propuso el uso de la ecuación de Halsey [34] para obtener los valores de t (en Å) ecuación 4.18:

$$t = 4.3 (-5/\ln p/p_o)^{1/3}$$

Ecuación (4.18)

(para la adsorción de nitrógeno a -195.8°C).

Los valores de t calculados coinciden con los obtenidos para una p/p_0 de 0.5, pero son más grandes para presiones relativas más bajas. Wheeler cree que este será el caso para la adsorción en poros estrechos donde las paredes de los alrededores tienden al aumento de la adsorción.

El método descrito ha mostrado tener ventajas claras con relación a otros métodos, como en exactitud matemática y facilidad de uso. Se ha demostrado además que el método se presta para ser usado en una computadora, y se ha cuestionado mucho la conveniencia de usar la ecuación de Kelvin cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares. Los resultados son indudablemente falsos para el rango más bajo de tamaño de poro, por lo que esto debe ser tomado en cuenta cuando evaluamos los resultados obtenidos, pero no quita méritos a los mejoramientos incorporados al método DH.

4.16 MÉTODO BJH. [35]

4.16.1 INTRODUCCIÓN.

Wheeler [36] propuso una teoría la cual es una combinación de la adsorción multicapa BET y consideraciones de la teoría de condensación capilar, esta teoría puede ser resumida por la ecuación 4.19:

$$V_s - V_{ads} = \pi \int_{r_{pn}}^{r_p^0} (r_p - t)^2 L(r_p) dr_p$$

Ecuación (4.19)

Donde V_s es el volumen de gas adsorbido a la presión de saturación. V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión p , $L(r_p) dr_p$ es la longitud total de los poros cuyo radio está entre r_p y $r_p + dr_p$. r_{pn} es el radio crítico, que es el radio del poro más grande lleno completamente con adsorbato líquido a una presión particular y t es el grosor de la multicapa, la cual aumenta normalmente a la presión p .

Wheeler considera al radio del poro como equivalente a la suma del espesor multicapa (igual que el calculado a partir de la teoría BET) y el radio normalmente calculado a partir de la simple ecuación de Kelvin y sugiere además que la distribución del tamaño de poro $L(r_p)$ puede ser aproximada por una distribución simple maxweliana o distribución Gaussiana.

Shull [37] señala que el espesor BET llega a ser mucho más grande que el espesor experimental para superficies planas en la región de alta presión. Shull propone el uso de datos experimentales tomados a partir de isotermas de nitrógeno para materiales cristalinos con el fin de determinar el espesor multicapa, t , en la teoría Wheeler desarrolló después un método simplificado para ajustar los datos experimentales a funciones de distribución Maxwelliana o Gaussiana.

Casi simultáneamente Oulton [38] propuso un método para determinar la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma, sin la necesidad de asumir una forma definida para la distribución. Las correcciones hechas por él para la adsorción física sobre las paredes de los poros capilares vacíos de adsorbato condensado (llamado condensado capilar), debido a la consideración de que el espesor de la capa físicamente adsorbida es constante e igual al número estadístico de monocapas a la presión relativa del punto de histéresis. Un análisis formal de las relaciones entre las isotermas de desorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido y la distribución del volumen del poro y área con respecto al radio del poro, se realiza con la consideración de que el equilibrio entre la fase gas y la fase adsorbida durante la desorción es determinado por dos mecanismos:

1) Adsorción física sobre las paredes del poro (que ocurre con la misma extensión si el área comprendida esta constituida por las paredes de los poros o por una superficie plana impenetrable para el nitrógeno.

2) Condensación capilar, la que Oulton ha llamado el "volumen capilar interior". Proporciona una relación funcional entre el espesor de la capa físicamente adsorbida (t) y la presión relativa, además de utilizar la ecuación clásica de Kelvin que relaciona la depresión de la presión de vapor para el radio capilar, para definir las relaciones entre el

volumen de condensado capilar y la presión relativa.

Este método es aplicable para adsorbentes finamente porosos, reconociendo que el concepto de un menisco en equilibrio con un vapor deja de tener un significado preciso cuando el radio capilar se aproxima al diámetro de las moléculas de adsorbato.

4.17 MÉTODO HK. [22]

4.17.1 INTRODUCCIÓN.

Los carbones activados usados como tamizado molecular usualmente contienen poros de "corte-semejante" del orden de 0.1 nm y las distancias entre las paredes del "corte" son de interés desde el punto de vista de los procesos de separación. Kawazoe y colaboradores [39] reportan estudios de varias propiedades de tamizado molecular de carbones activados. Sin embargo; estos autores encontraron trabajos teóricos no reportados sobre distribuciones de tamaño de poro en la escala de dimensiones moleculares.

Como se mencionó anteriormente Dollimore y Heal estudiaron y criticaron los métodos existentes que se usaron para el cálculo de la distribución de tamaño de poro. Ellos señalan que su método presenta muchas ventajas pero que tiene algunos problemas cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares, debido a que la ecuación de Kelvin se ha usado.

En el dominio microporoso la llamada "superficie exterior" de átomos de carbón puede ser considerado como el "radio efectivo del átomo de carbón" [40], por lo tanto el tamaño de poro mismo debiera ser llamado "el tamaño de poro efectivo" esta definición por Everret se usa en el caso de microporos. Para poros grandes, el problema del dudoso tamaño de la "superficie exterior" es insignificante.

4.18 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

4.18.1 INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA.

La microscopía es la ciencia de la aplicación y el uso interpretativo del microscopio. La microscopía envuelve el uso coordinado de microscopio, el ojo y el cerebro. La microscopía electrónica, utiliza un haz de electrones para iluminación, comercialmente estuvo disponible en los Estados Unidos en 1940.

Muchas técnicas las cuales son muy usadas por los químicos están basadas en microscopía, por ejemplo, metalografía, petrografía, mineralografía, microscopía industrial y microbiología. Dichos temas se refieren a materiales específicos los cuales son de interés a químicos especializados, y por lo tanto sus aspectos microscópicos se pueden considerar dentro del reino de la microscopía química. [41]

4.18.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.

Un microscopio electrónico es aquél que utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500,000 aumentos comparados con los 1000 de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho mejor que la de los fotones.

El primer microscopio electrónico fue diseñado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930, quienes se basaron en los estudios de Louis-Victor de Broglie acerca de las propiedades ondulatorias de los electrones.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos solo se pueden ver en blanco y negro puesto que no utilizan la luz, pero se le puede dar colores en el ordenador.

En el esquema del microscopio electrónico la letra E corresponde al electrodo o manantial de electrones, de donde surge el haz de los mismos. Una lente magnética o electrónica (L1) hace que el haz marche en líneas paralelas, y lo dirige al objeto colocado en A sobre una delgada película de colodión. Una segunda lente electrónica (L2), obrando como objetivo, forma en A' una primera imagen que recorrida por la lente de proyección (L3) es proyectada y aumentada en A'', donde está la placa fotográfica o una pantalla fluorescente para la observación visual. (ver la figura. 4.4).

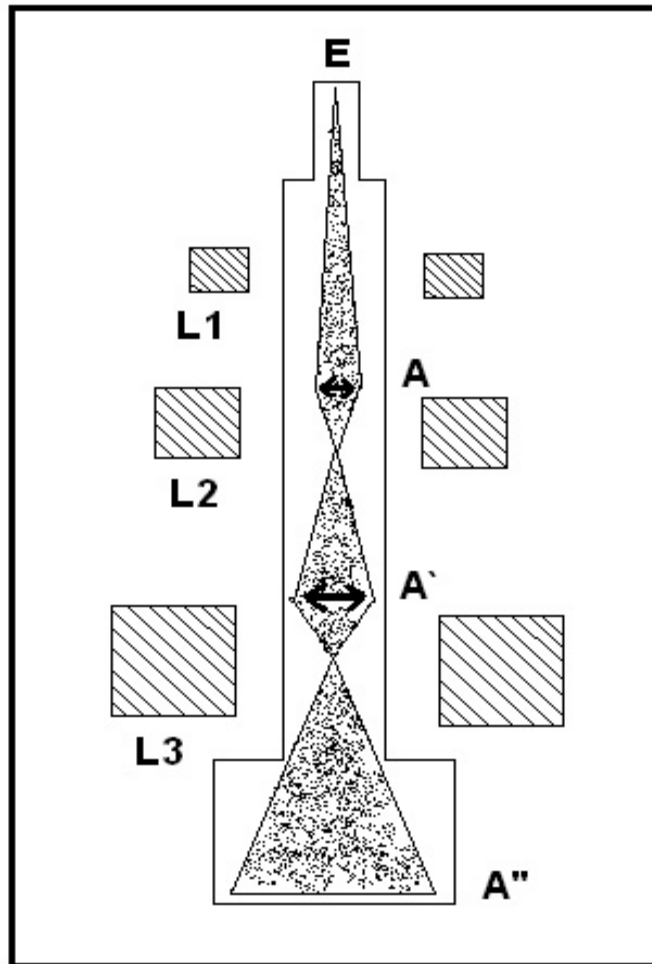


Figura 4.4 Esquema para explicar el funcionamiento de un microscopio electrónico [42].

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos [43].:

Microscopio electrónico de transmisión.

Microscopio electrónico de barrido.

4.19 REFERENCIAS

- [1] J. Morcillo Rubio y J.M. Orza Segade, "Espectroscopia". Editorial Alambra, p. 1
- [2] Eugene D. Olsen, "Métodos ópticos de análisis", Editorial reverté, p. 1-2.
- [3] A. Osorio y Dr. Rafael Pérez, "Espectroscopia ultravioleta y visible", p. 1.
- [4] Ref. [1], p. 12-13,15,16.
- [5] L. Soberanis, "Síntesis y caracterización de catalizadores a base de arcillas pilareadas con óxido de circonio para la producción de TAME", TESIS IQ UNAM, 2000, p. 58.
- [6] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2ª Edic., Edit. Wesley, USA; 1978, p. 188,189,397-399.
- [7] Robert Thornton Morrison, "Espectroscopia y estructura", p. 422.
- [8] Marin. B. Alejandro, "Funcionalización de películas de polietileno de baja densidad mediante formación del copolímero de injerto con cloruro de acrililo con rojo disperso", TESIS IQ UNAM FES ZARAGOZA 2005, p. 32.
- [9] Ref. [2], p. 243.
- [10] M. Uribe V. Y P. Y. Mehrenberger, "Los polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología", Instituto Politécnico Nacional, México, 1996, p. 151-159.
- [11] Ref. [8], p. 31.
- [12] Ref. [2], p. 87.
- [13] Ref. [7], p. 426.
- [14] R. D. Noble and C. A. Koval, "Facilitated Transport membrane Systems", Chemical Engineering Progress, March (1989), p. 58-70.
- [15] L. C. Klein and N. Giszpenc, "sol-gel processing for gas separation membranes", Ceramic Bulletin, Vol. 69, No. 11 (1990), p. 1821-1826.
- [16] R. W. Spillman, W. R. Grace, "Economics of gas Separation membranes", Chemical engineering Progress, January (1989), p. 41-62.
- [17] Ref. [5], p. 71.
- [18] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 35,36.
- [19] Ref. [18], p. 37.
- [20] J. M. Hofman-Zuter, "Chemical and Termal sabilita of (Modified) Mesoporous Ceramic Membranas", Proefschrift Universiteit Twenty Enschede, Netherlands, (1995), p. 12.
- [21] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 31, 578 (1972).
- [22] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, surface Area and Porosity, Academic Press, N. Y., 2nd ed., 1982, p.

23.

[23] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).

[24] Ref. [5], p. 70.

[25] C. G. Shull, J. AMER. Chem. Soc., 70 (1948) 1405.

[26] J. H. De Boer, B. C. Lippens, y B. G. Linsen, J. Catal. 3 (1964) 32.

[27] W. D. Harkins and G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1366 (1944).

[28] Ref. [27].

[29] V. P. Dreving, A. V. Kiselev, and O. A. Likhacheva, Zh. Fiz. Khim, 25, 710 (1951).

[30] Dollimore D. And G. R. heal, j. Appl. Chem., 14 (1964), p. 109.

[31] Pierce, C., J. Phys. Chem., 57,64, (1953), p. 149.

[32] Wheeler, A., Catálisis (New Cork: Reinhold). 2 (1955), p. 116.

[33] Ref. [25].

[34] Halsey G. D., J. Chem. Phys. 16 (1948), p. 931.

[35] S. Brunauer, P. H. Emmett and Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309.

[36] A. Wheeler, presentations at catálisis symposia, Gibson Island A. A. S. Conferences, June 1945, and June 1946.

[37] Ref. [25].

[38] T. D. Oulton, J. Phys. Colloid chem., 52 (1948), p. 1296.

[39] Chihara, K., M. Suzuki and K. Kawazoe; AICHE J., 24, 237 (1948).

[40] Everett, D. H. And J. C. Powl, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 72, 619 (1976).

[41] KIRK Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology", 2ª Edición, Vol. 13, j. Wiley & Sons, USA 1967, p. 491-503.

[42].Enciclopedia ilustrada Cumbre, Editorial Cumbre, M-9, p. 263-264.

[43] J:M: Thomas, "Characterisation of Catalysts", Edit. Wiley, Gran Bretaña, 1980, p. 89-91.

CAPÍTULO 5. FASE EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

5.1 BASES GENERALES DE LA PROPUESTA EXPERIMENTAL.

Las bases para el desarrollo de la propuesta experimental fueron:

1. La prehidrólisis de los precursores del silicio Tetra Metil Orto Silicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), Tetra Etil Orto Silicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y Metil Trimetoxi Silicato (MTES, $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$) en medio ácido en dos pasos del proceso, para obtener las especies oligoméricas del Si (el llamado sol A2).
2. Retardar la hidrólisis de los precursores usando caolín como un tamiz molecular, para eliminar la mayoría de agua después de alcanzar un cierto grado de hidrólisis.
3. El uso de acetilacetona (acacH) como agente modificador en una reacción molar acacH:Al 2:1, acacH:Ti 2:1 y acacH:Zr 2:1 para quelar los precursores de aluminio, titanio y zirconio.
4. Las intervenciones de los precursores de silicio en los sistemas son:
 - A. para el primer sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 25% TEOS 50% TMOS Y 25% MTES
 - B. para el segundo sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 100% TEOS
 - C. para el tercer sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con 100% TEOS
5. Las relaciones molares de los sistemas son:
 - A. para el primer sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50-25-25).
 - B. para el segundo sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50-25-25).
 - C. para el tercer sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (50-32.5-17.5).
6. Se prepararon los soles en el siguiente orden de adición.
 - A. para el primer sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al→Si)→Ti.
 - B. para el segundo sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al→Si)→Ti.
 - C. para el tercer sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Zr→Si)→Ti..

5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DEL SISTEMA POLIMÉRICO A: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ CON 25% TEOS.

Para la obtención del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante el procedimiento sol-gel, el sol fue preparado a partir de los alcóxidos metálicos $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ($\text{O}^s\text{Bu}^s: \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$), $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ($\text{OEt}: \text{OC}_2\text{H}_5$) y para el Silicio se le agregaron los tres precursores mencionados anteriormente, (TEOS: Tetraetil Ortosilicato al 25%, TMOS : Tetrametilortosilicato al 50%, Metiltrimetoxisilicato al 25%).

Los precursores de Al y Ti fueron quelados (ligandos unidos por uno o más puntos al mismo ión metálico) usando Acetilacetona (AcacH) a fin de retardar la actividad química y evitar así la precipitación.

El proceso inicia con la preparación de la solución Stock que esta formada por TEOS, TMOS, MTES, HCl (1M), H_2O deionizada y etanol (EtOH) ya que estos tiene la finalidad de llevar a cabo la prehidrólisis del precursor de Silicio en medio ácido y obtener así las especies oligoméricas de Si. Los pasos y el orden de adición, relaciones molares y tiempos se muestran a continuación.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN STOCK:

1. En un matraz balón se agregan 5.285 ml de EtOH, 2.360 ml de TMOS, 1.784 ml de TEOS, 1.141 ml de Metiltrimetoxisilicato, 0.422 ml de agua desionizada y 0.018 ml de HCl 1.0 M, dejar calentando esta mezcla durante una 1.5 horas y manteniendo una agitación constante. Esta solución será la solución STOCK.
2. Agregarle a la solución STOCK 0.6 ml de agua desionizada y 1.8 ml de HCl 1.0 M, dejar agitando esta solución durante 2 horas más a temperatura ambiente.
3. Sin dejar de agitar agregar 5.721 ml de EtOH y dejar estabilizar la solución 15 minutos a temperatura ambiente.
4. Suspender la agitación y adicionar 4 g de Kaolín para eliminar el exceso de agua. Dejar reposar durante 15 minutos y filtrar en papel Whatman # 44. Conforme se vaya filtrando esta solución se puede ir incorporando al Sol 2 (Sol de Aluminio), manteniendo una agitación vigorosa (tiempo aproximado de adición 2h) y dejar estabilizar el sol hasta que esté completamente homogéneo (amarillo transparente).

QUELACION DE ALUMINIO (SOL 2).

1. Disolver 8.402 ml de Al (OBU^s)₃ en 22.645 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
2. Agregar 4.928 ml de acacH previamente disuelto en 11.322 ml de EtOH. Agitar hasta que se logre la homogeneidad en esta solución.

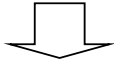
QUELACION DE TITANIO (SOL 3).

1. Disolver 16.773 ml de Ti(OEt)₄ en 14.153 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
2. Agregar 3.286 ml de acacH previamente disuelto en 8.492 ml de EtOH. Mantener la agitación en todo el proceso hasta que la solución esté completamente homogénea.

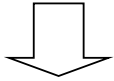
PREPARACIÓN DEL SOL Si-Al-Ti (Ver Figura 5.1 y 5.2)

1. Adicionar gota a gota el sol A2 al sol 2 como ya se menciona anteriormente, manteniendo durante todo el proceso una agitación vigorosa. Dejar estabilizar hasta que el sol esté completamente homogéneo (amarillo transparente).
2. Agregar este sol homogéneo al sol 3 de la misma forma que en el paso anterior y agitar hasta que el sol no muestre turbidez (tiempo de adición 4 h).
3. Por último se obtiene un sol homogéneo de color amarillo claro transparente, al cual se le hacen las pruebas de caracterización.

EtOH, H₂O, HCl,
TEOS, TMOS y



EtOH



CAPÍTULO 6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

6.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Los Espectros de infrarrojo de los soles recién preparados se obtuvieron en la región de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ en todos los casos.

En las Figuras 5.1 se presentan los espectros de los soles: **A** $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 25 % de TEOS.

En las Figuras 5.2 se presentan los espectros de los soles: **B** $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 100 % de TEOS.

En las Figuras 5.3 se presentan los espectros de los soles: **C** $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, con 100 % de TEOS.

En ellos se observan las bandas que se discuten a continuación. Una banda intensa a 3334 cm^{-1} que corresponde al alargamiento O—H de H_2O y EtOH. El par de bandas a 2973 y 2882 cm^{-1} se deben a alargamiento de C—H y de C—O del EtOH. La banda a 1924 cm^{-1} corresponde a EtOH libre. Las bandas 1585 y 1529 cm^{-1} que se asignan a una combinación de vibraciones de alargamiento C—C y C—O, las cuales pueden ser asignadas a grupos acac' enlazados a Ti y alargamiento C=C y C=O en acacH, respectivamente. Las bandas de 1456 y 1404 cm^{-1} correspondientes a flexiones de CH_3 , la banda a 1379 cm^{-1} de alargamiento C—O—M, donde M: Zr, Ti o Al, esta banda indica que el acacH está enlazado a los átomos metálicos. Las bandas intensas a 1091 y 1047 cm^{-1} se asignan al alargamiento antisimétrico de oxígenos puente que se encuentran en un plano paralelo a enlaces Si—Si. La banda a 976 cm^{-1} se debe al enlace Si—O—Ti. La banda aguda a 881 cm^{-1} se debe a vibraciones de anillos Si—O. Finalmente la banda a 796 cm^{-1} del espectro de la Figura 5.3 corresponde al enlace Si—O—Zr.

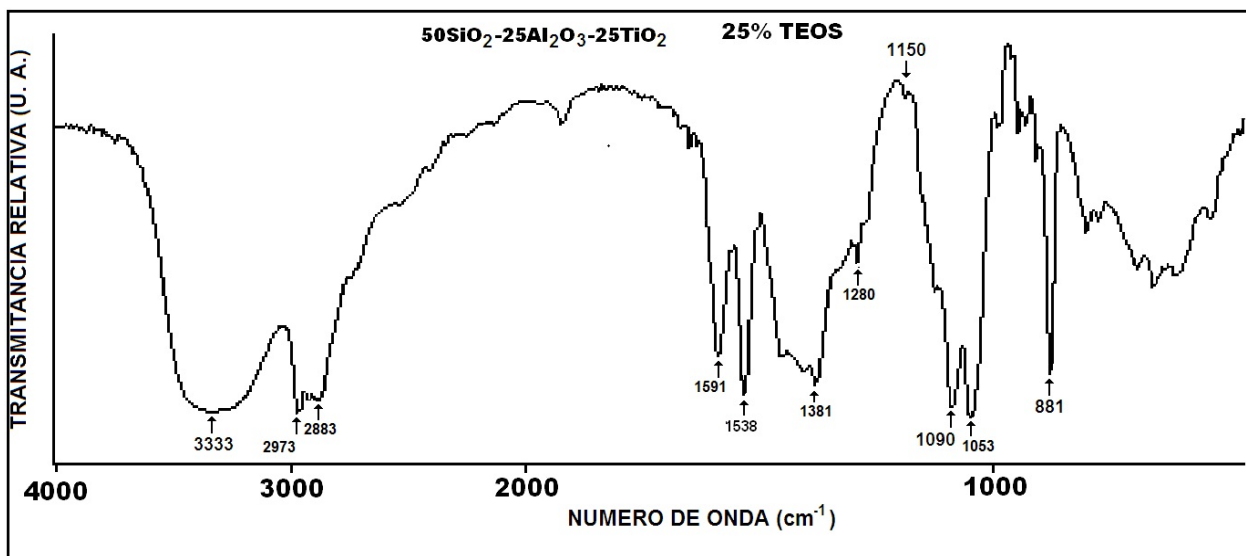


Figura 6.1. Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 25% de TEOS.

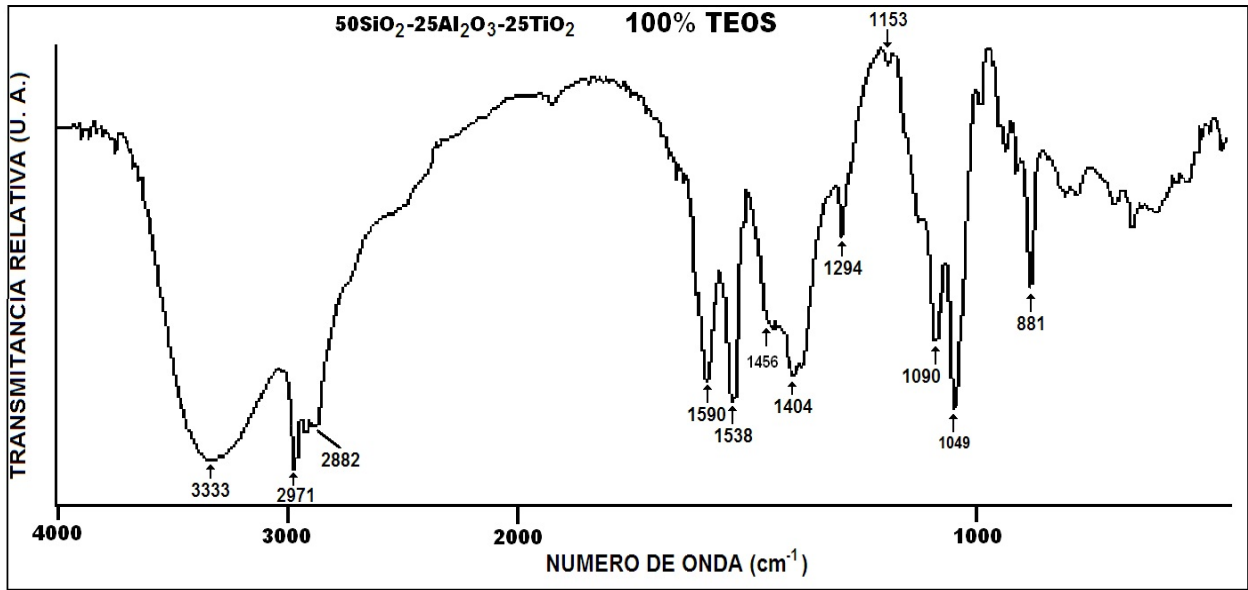


Figura 6.2. Espectro del sol SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ con 100% de TEOS

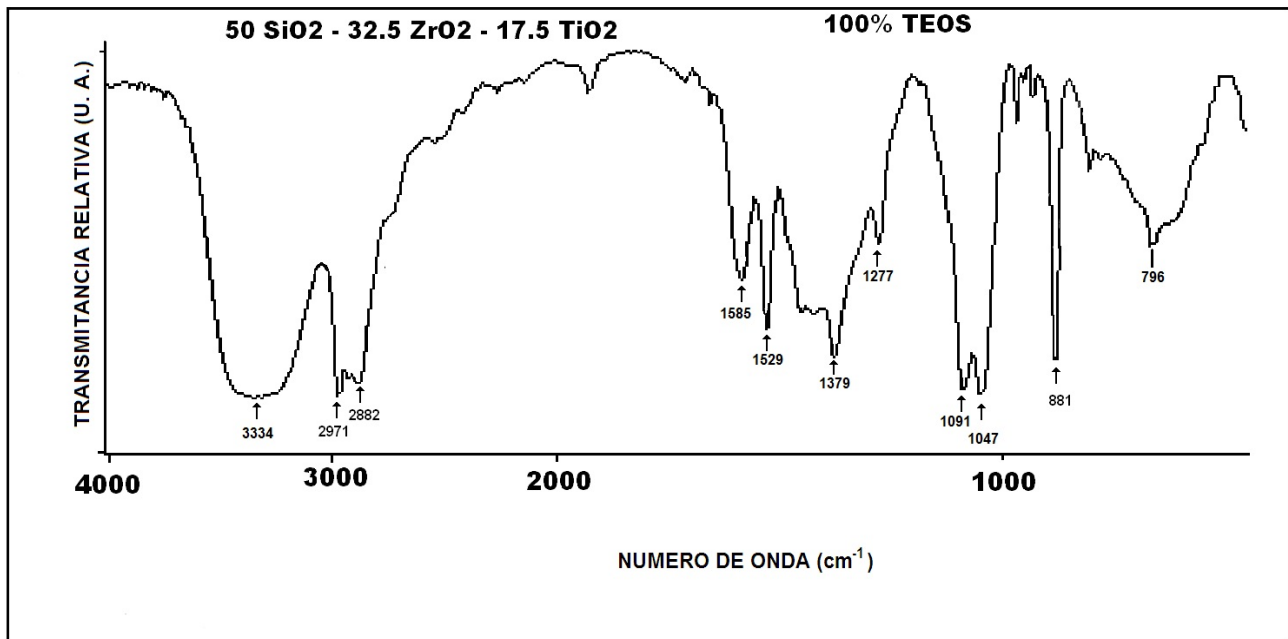


Figura 5.3. Espectro del sol SiO₂-ZrO₂-TiO₂ con 100% de TEOS

Asignación	Número de Onda (cm ⁻¹)		
	A SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ 50 – 25 – 25 % mol 25% TEOS	B SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ 50 – 25 – 25 % mol 100% TEOS	C SiO₂-ZrO₂-TiO₂ 50 – 32.5 – 17.5 % mol 100% TEOS
	3333	3334	
	2971	2971	
	2882	2882	
	1590	1585	
	1538	1529	
O—H alargamiento [1]	1456		3333
C—H alargamiento [2]	1404	1379	2973
C—H y C—O del EtOH [3]	1294	1277	2883
C—C y C—O acacH ⁻ enlazado a Ti [4]	1090	1091	1591
C=C y C=O alargamiento acacH [5]	1049	1047	1534
CH ₃ flexión [6]	974	976	
C—O—M alargamiento, M: Zr, Ti [7]	881	881	1381
CH ₃ alargamiento en Si—CH ₃ [8]		796	1280
Si—O—Si alargamiento [9]			1090
Si—O—Si [10]			1053
Si—O—Ti [11]			977
Si—O anillos [12]			881
Si—O—Zr [13]			

Tabla.6.1 Asignación de las bandas de FTIR

6.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.

Este método se utilizó para la determinación cuantitativa del Acetilacetona como agente quelante. La zona empleada del espectro electromagnético en el rango UV-Vis fue de 400 – 600 nm. En el caso de nuestros soles, presentan coloración, estos deben su color a la presencia de pares de electrones no enlazantes. Estos enlaces o grupos que confieren color, se denominan cromóforos, como por ejemplo: C=C, C=O, N=N [14]. En la Figura 6.4 se presentan los espectros de UV-Vis de los soles recién preparados, cuando el agente quelante se hace reaccionar con el precursor del metal (Al, Ti, Zr), se une como un ligante monodentado [9]. Donde:

- A** Sistema SiO₂-Al₂O₃-TiO₂, 50 – 25 – 25 % mol, 25% TEOS.
- B** Sistema SiO₂-Al₂O₃-TiO₂, 50 – 25 – 25 % mol, 100% TEOS.
- C** Sistema SiO₂-ZrO₂-TiO₂, 50 – 32.5 – 17.5 % mol 100% TEOS.

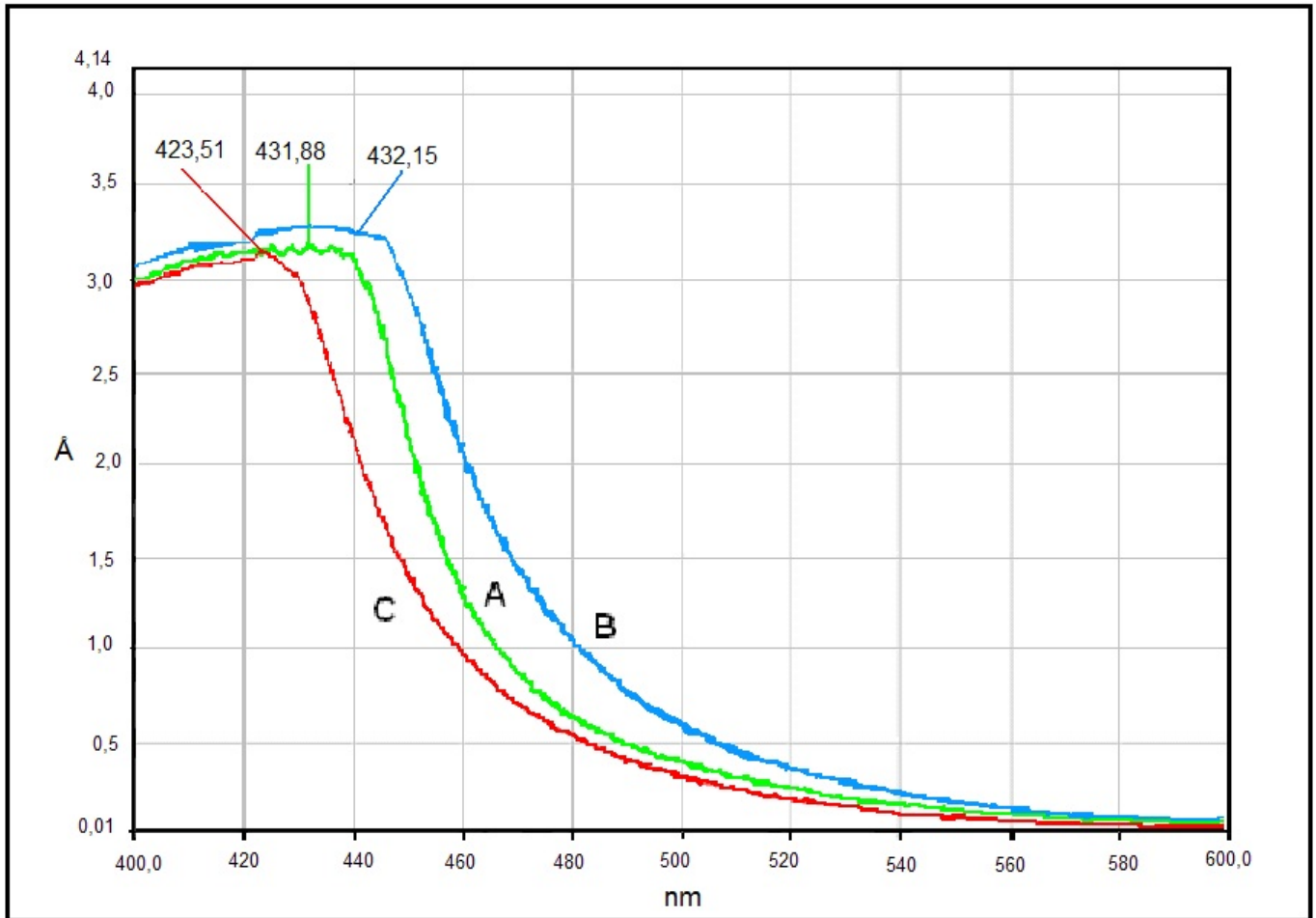


Figura 6.4. Espectros UV-Vis de soles recién preparados.

6.3 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES TEXTURALES.

El estudio de la textura de los materiales producidos se ha determinado por adsorción de nitrógeno. La forma de la isoterma y del ciclo de histéresis nos permite hacer una evaluación de la estructura del sólido poroso, obtener parámetros como la superficie específica y tamaño promedio de los poros.

Según la clasificación de las isotermas de la IUPAC, estas curvas pueden englobarse en las del tipo IV y los ciclos de histéresis son de tipo A, que corresponden a materiales mesoporosos en los que la adsorción se produce primero debido a la formación de multicapas y finalmente a la condensación capilar [15].

Sobre la forma del ciclo de histéresis [16], observamos que se presentan ciclos H1 y H2. El tipo H1 se asocia a poros generados en estructuras de partículas casi esféricas empaquetadas. Por otro lado, los ciclos de tipo H2 se asocian a poros con formas cilíndricas y con formas de tipo tintero (*ink bottle*).

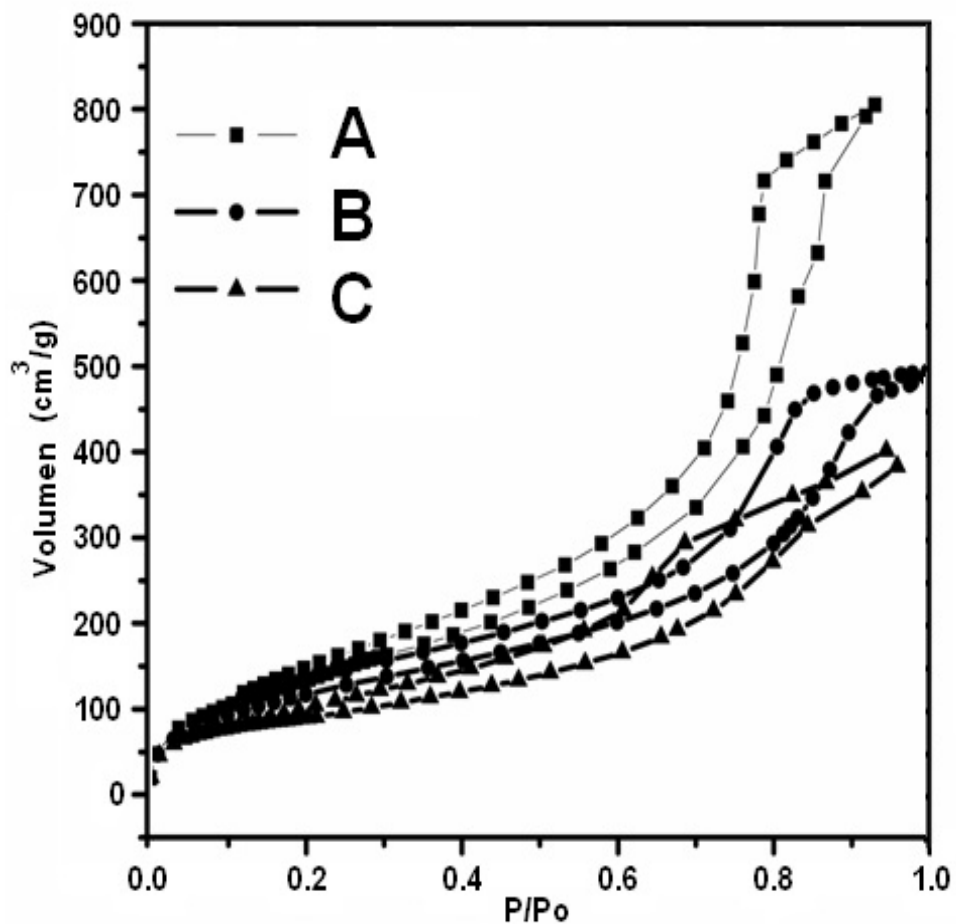


Figura 6.5. Isothermas de adsorci /desorci de nitr eno a 77 K, donde
A Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, 50 – 25 – 25 % mol, 25% TEOS.
B Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, 50 – 25 – 25 % mol, 100% TEOS.
C Sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, 50 – 32.5 – 17.5 % mol 100% TEOS

Si se observa con detalle las curvas de tama de poro en la regi microporosa, Figura 6.6, vemos como el material A tiene un tama de poro menor en comparaci con el material B, la composici de ambos en cuanto al contenido de los idos es el mismo, el cambio obedece a que en el sistema A se utiliz una combinaci de precursores de Si. La microporosidad decrece para el sistema C.

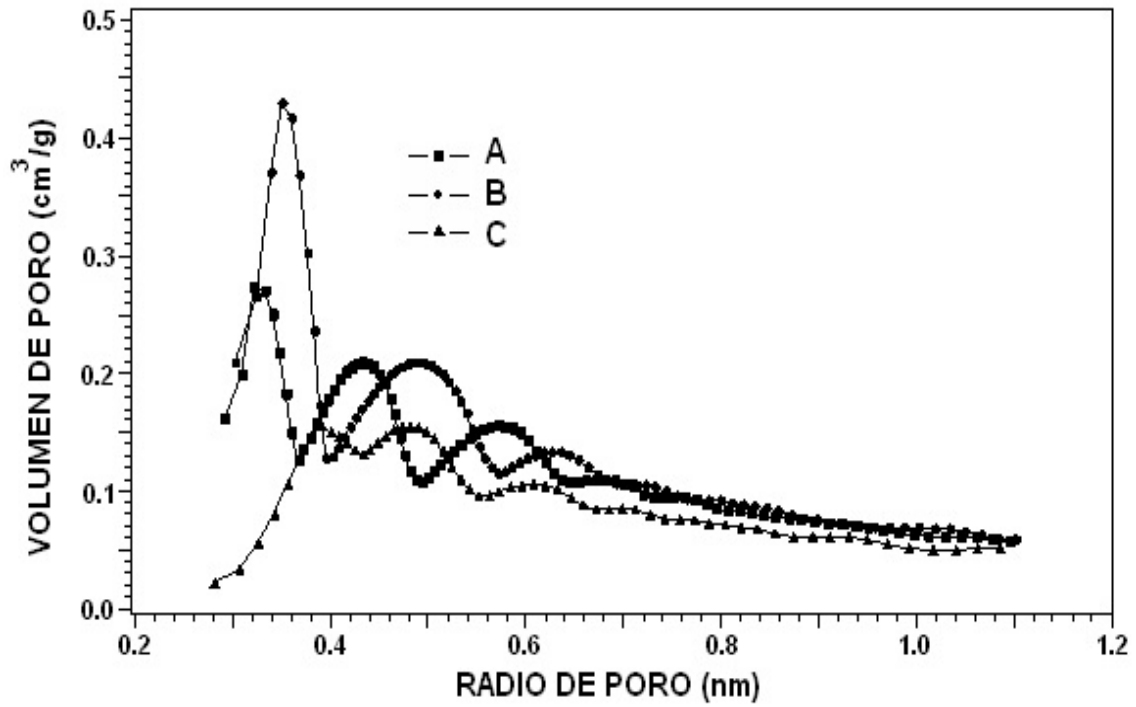


Figura 6.6. Curvas de distribución de tamaños microporosos, obtenidas a partir de las curvas de fisisorción, mediante el modelo de Horvath Kawazoe (HK).

Si se observa en detalle las curvas de tamaño de poro mesoporoso (2-50 nm), Figura 6.7, vemos como el radio de los poros en este rango de concentraciones se mueve en torno de los 4 a 8 nm.

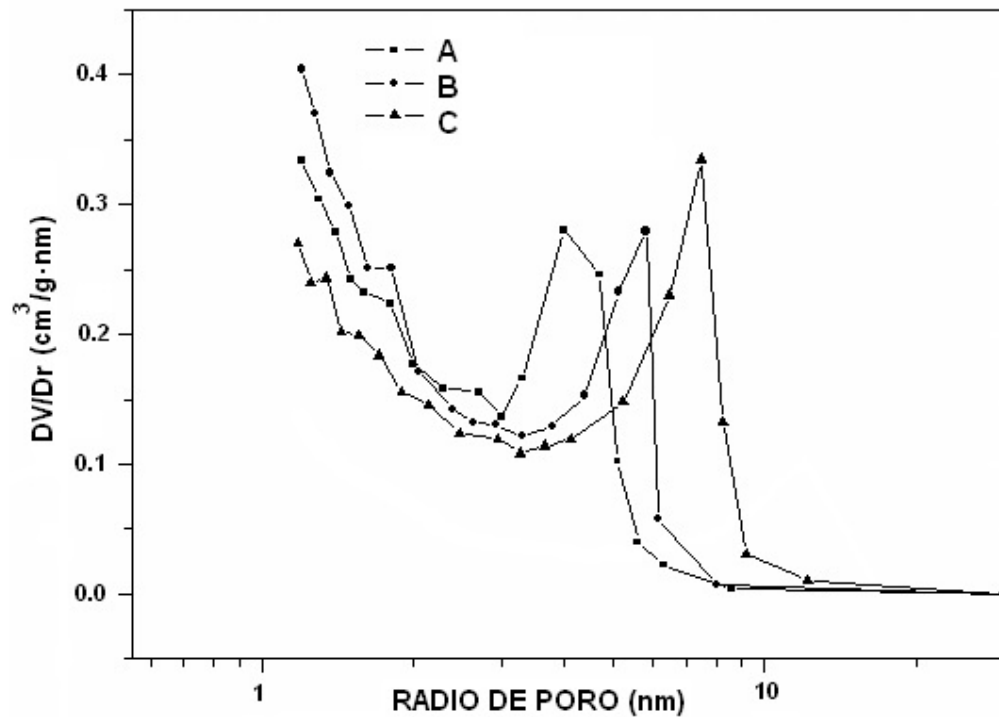


Figura 5.7. Curvas de distribución de tamaño de poro mesoporoso, obtenidas a partir del análisis de las curvas de fisisorción, mediante el modelo BJH.

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de los parámetros principales de la textura de los tres materiales considerados.

<i>Material</i>	<i>Area Superficial BET (m²/g)</i>	<i>Radio de Poro Promedio (nm) Método BJH</i>	<i>Radio de Poro Promedio (nm) Método HK</i>
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 50 25 25 % mol 25% TEOS A	527	4.74	0.32
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 50 25 25 % mol 100% TEOS B	448	5.65	0.35
SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ 50 32.5 17.5 % mol 100% TEOS C	321	7.46	0.51

Tabla.6.2 Propiedades estructurales de los materiales analizados.

5.4 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Se analizaron los polvos A, B y C. Los resultados de MEB se presentan en las Figuras 5.8 a 5.10. Se observan partículas grandes labradas en facetas. En los tres casos la morfología es bien definida, mostrando diferentes formas, superficies lisas y llanas con caras afiladas. Las partículas más grandes se presentan en el sistema B (Figura 5.9), los tamaños de partícula son 100 a 300 μm, y las más pequeñas en el sistema C (Figura 5.10), con tamaños de partícula entre 50 y 150 μm. La diferencia en tamaños puede ser atribuida a la diferencia en composición, y en el caso de los sistemas A y B, a la utilización de uno o varios precursores de SiO₂.

El análisis EDX (espectroscopia de energía dispersiva) de las muestras B y C confirman que están compuestas de (Si-Al-Ti) y (Si-Zr-Ti) respectivamente. En cambio en la muestra A, el Al y el Ti cubren parcialmente la superficie, es decir, no se reporta la presencia de Si, esto puede ser ocasionado por la utilización de diferentes precursores de SiO₂ que generan una compresión o unificación de la matriz original, o que simplemente por ser un estudio puntual, el punto seleccionado para el análisis fue superficial.

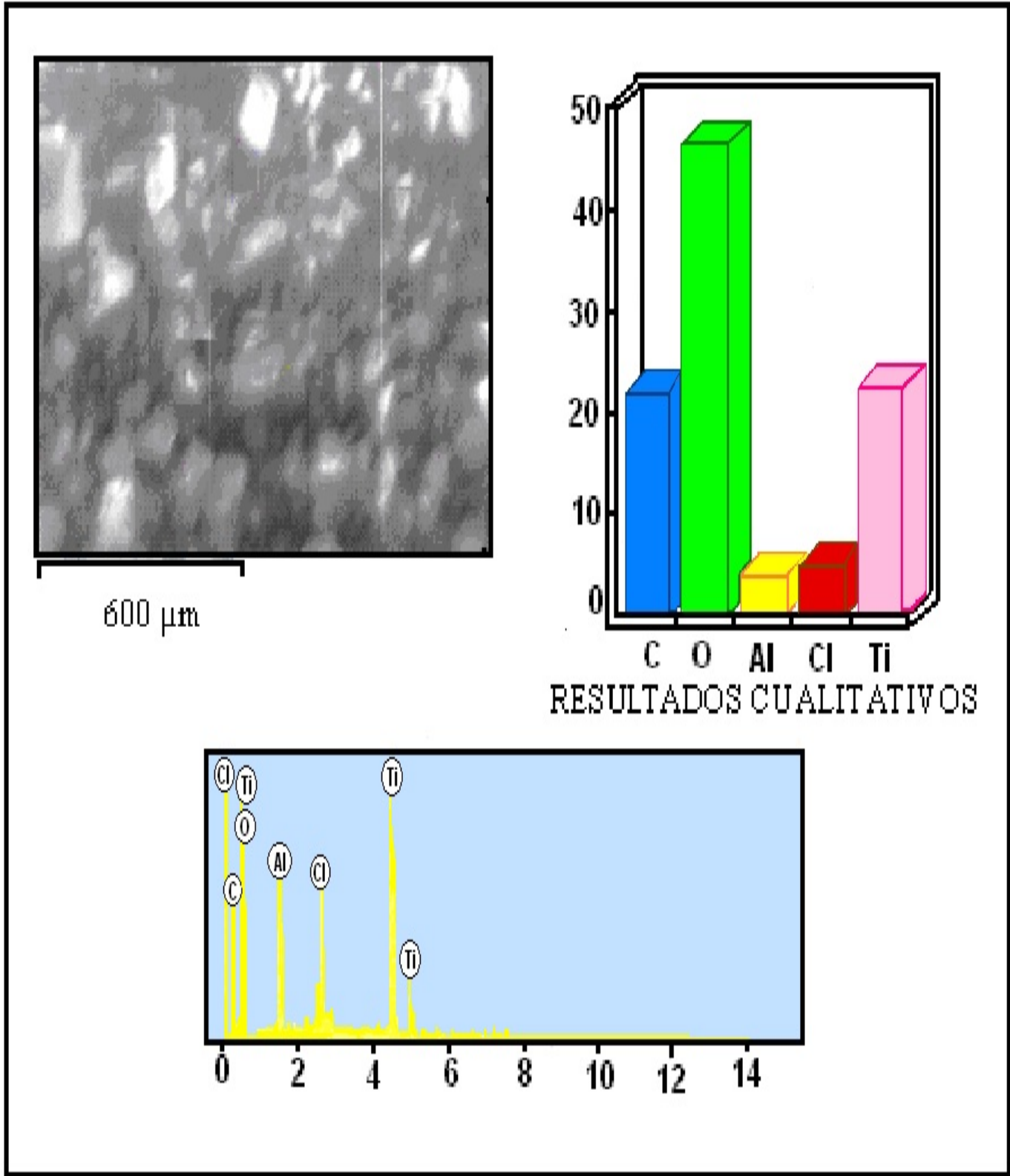


Figura 6.8. Micrograf y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 25 25 % mol) con 25% de TEOS (A).

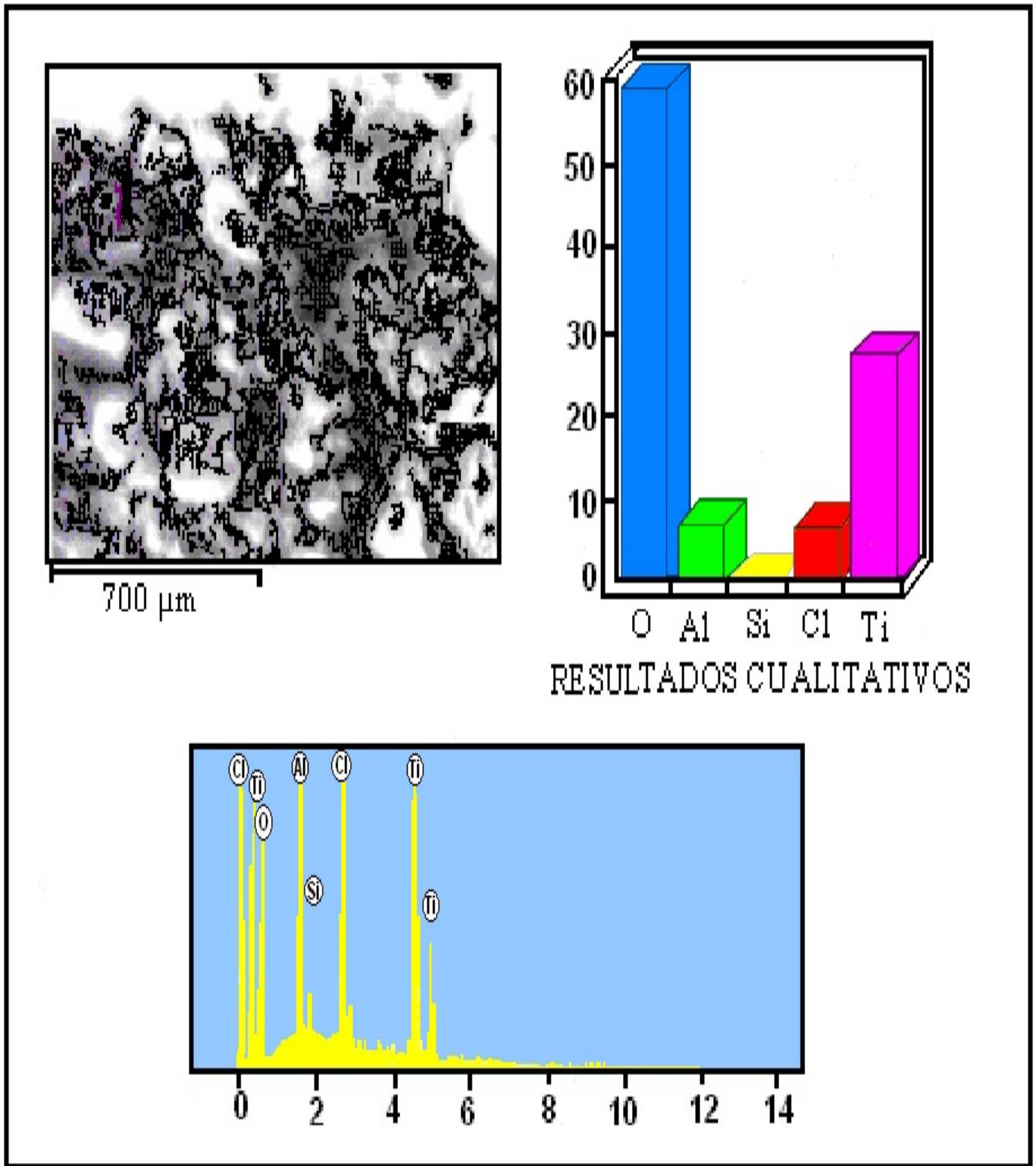


Figura 6.9. Micrograf y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (50 25 25 % mol) con 100% de TEOS (B).

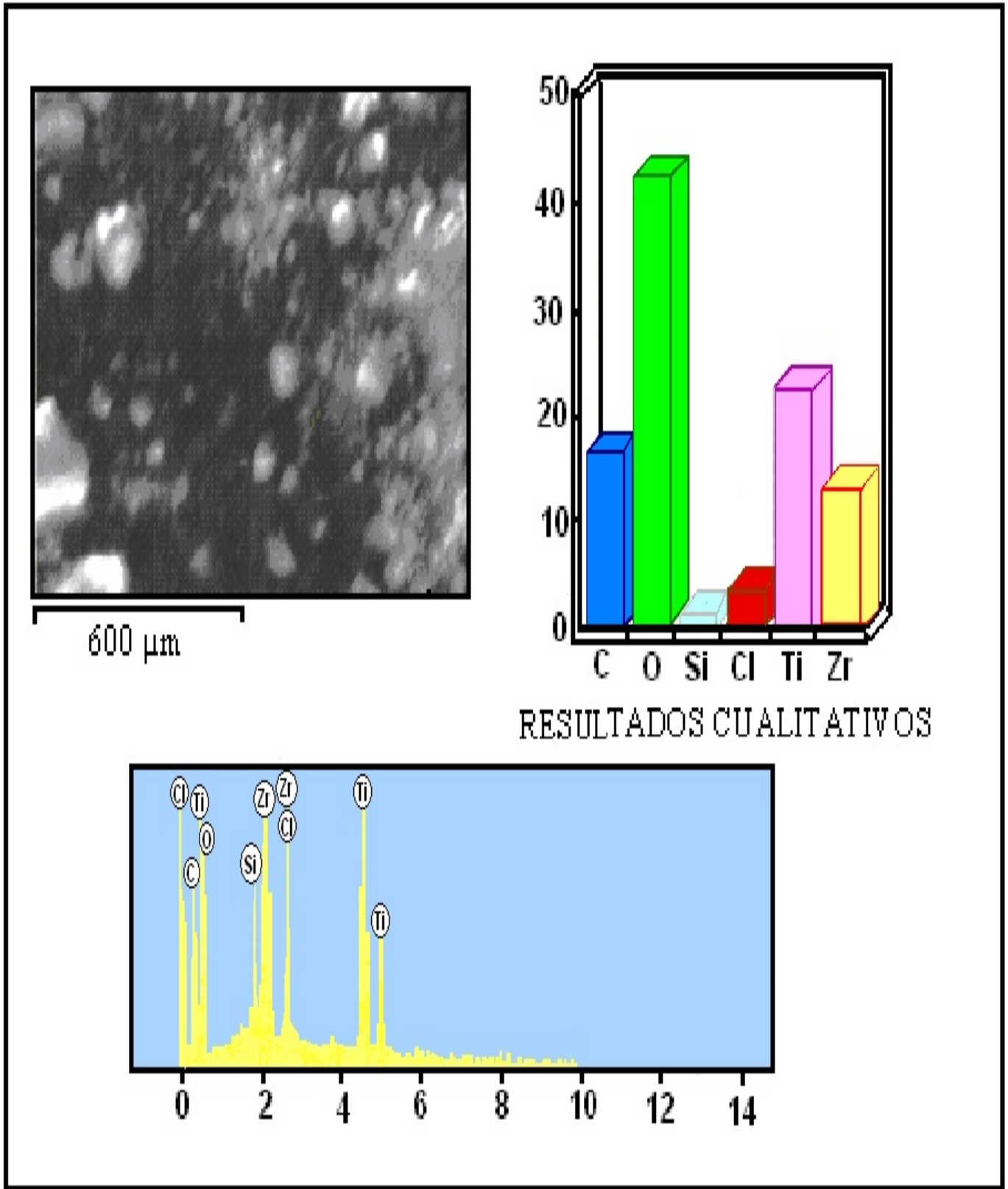


Figura 6.10. Micrograf y EDX del polvo $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (50 32.5 17.5 % mol) con 100% de TEOS (C).

6.5 REFERENCIAS.

- [1] A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 69 (1986).
- [2] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, 5th ed. (John Wiley & Sons, USA, 1997), p. 356.
- [3] C.J. Pouchert (Ed.) *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI. 1981), p. 66.
- [4] A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, *Chemistry of Materials*, (1, 248, 1989).
- [5] A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, *Chemistry of Materials*, (1, 240, 1989).
- [6] M. Sedlar and M. Sayer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10, 115 (1997).
- [7] J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna, P. Bosch, V.H. Lara, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248, 147 (1999).
- [8] D. Lien-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley and J.G. Graselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Inorganic Molecules*, (Academic press, USA, 1991).
- [9] J. Méndez-Vivar, C.J. Brinker, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 393 (1994).
- [10] C.J. Pouchert (Ed.) *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI. 1981), p. 252.
- [11] R. Mendoza-Serna, P. Bosch, J. Padilla, V.H. Lara and J. Méndez-Vivar, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217, 30 (1997).
- [12] C.J. Pouchert (Ed.) *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI. 1981), p. 246.
- [13] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108, 150 (1989).
- [14] C.N.R. Rao, *Espectroscop ultravioleta y visible*, Editorial Alhambra, S. A., Primera edici espa la, 1970, p. 19.
- [15] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 13, 3169-3183.
- [16] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 13, 3169-3183 (2001).

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES

Con base a los soles y geles homogéneos obtenidos de ambos sistemas poliméricos multicomponentes, se cumplió el objetivo de este trabajo de Tesis. Se diseñó la estrategia experimental con las relaciones molares adecuadas de los precursores considerados, así como la utilización de un agente estabilizante, que impidió la precipitación de los óxidos correspondientes. Se puede decir entonces que la técnica sol-gel abre, y así se ha demostrado en años recientes, opciones de síntesis de nuevos materiales obteniéndose una gran uniformidad en las propiedades del material final, que antes solo era posible lograr con condiciones de altas temperaturas y 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 con propiedades específicas, han representado una alternativa para hacer de la técnica sol-gel una de las más factibles económicamente.

El desarrollo de este tipo de trabajos permite impulsar la actualización y la superación de los estudiantes, en congruencia con un modelo pedagógico multidisciplinario, de acuerdo con la misión de la FES-Z, específicamente fortaleciendo y actualizando las actividades de docencia en la Carrera de Ingeniería Química.

Sería de gran valor académico y científico, tener la posibilidad de caracterizar completamente los materiales sintetizados en este trabajo, es decir, comprobar que no únicamente a escala macroscópica nuestros soles son homogéneos, es decir, demostrar con estudios de Rayos-X si no existe una separación de fases. Los experimentos de fisiorción de nitrógeno a 77K y el posterior estudio de las isotermas de adsorción/desorción nos proporcionaron información acerca de la dependencia estructural de los materiales. Agregando diferentes precursores de SiO_2 y manteniendo constante la composición, se pudo verificar cómo las cadenas poliméricas se incrustaban en la estructura del material, en lugar de ubicarse en el interior de los poros, rellenándolos. El tamaño de poro promedio varía debido a la utilización de diferentes precursores de sílice. Sería interesante complementar este trabajo, con objeto de ampliar la investigación de estos materiales en cuanto a su utilización en la separación de gases.

Por otra parte, se recomienda continuar con este trabajo, ya que recientes estudios han demostrado que a partir de materiales híbridos orgánico-inorgánico, sintetizados a partir del proceso sol-gel utilizando los precursores de SiO_2 de éste trabajo, han demostrado ser materiales bioactivos y potencialmente utilizables como implantes óseos, abriendo con esto una amplia gama de posibilidades para la realización profesional del egresado de la Carrera de Ingeniería Química.