

50521
56



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

" ZARAGOZA " CAMPO: II

DESARROLLO DE DOS ESTRATEGIAS EXPERIMENTALES
PARA LA PREPARACION DE SOLES DE SILICE ALUMINA A
PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

OSCAR MUÑOZ ALVARADO

ASESOR: DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

MEXICO, D. F.

1

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/054/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MUÑOZ ALVARADO OSCAR
P r e s e n t e

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

Presidente:	Dr. Roberto Mendoza Serna	*
Vocal:	I.Q. José Antonio Zamora Plata	
Secretario:	M. en C. Esteban Minor Pérez	
Suplente:	I.Q. Balbina Patricia García Aguilar	
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo	

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 18 de Junio de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ



ZARAGOZA
QUIMICA
TECNICA

2

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA" CAMPO: II

TESIS

"DESARROLLO DE DOS ESTRATEGIAS EXPERIMENTALES PARA LA
PREPARACIÓN DE SOLES DE SILICE/ALUMINA A PARTIR DEL PROCESO
SOL-GEL".

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA: OSCAR MUÑOZ ALVARADO

ASESOR: Dr. ROBERTO MENDOZA SERNA

México, D. F. , 2003

3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

¡Gracias!

A **Dios** por haberme permitido llegar a concluir tan apreciado trabajo, en compañía de mi familia y mis amigos.

A mi Madre **Leonor Alvarado Ayala** por estar conmigo en las buenas y en las malas, por su amor, por su confianza, que hoy se ve que su esfuerzo y sacrificios no han sido en vano.

A mi Padre **Serafín Muñoz Campos** por ser mi amigo y maestro, por su apoyo, paciencia y por la confianza que deposito en mí para que hoy viera realizada una de mis grandes metas.

A mi Esposa **Gloria Delgado León** por su gran amor, apoyo, sacrificio y el valioso tiempo que ha esperado para el logro de esta meta tan anhelada.

A mis Hijos: **Edson y Oscar Olaffe** por su gran amor y cariño.

A mis Hermanos: **Arturo, Leticia, Jorge, Lourdes, Ricardo, Martín, Andrés, Angélica e Ismael** por su comprensión y apoyo en todo momento, por la vida que hemos tenido juntos y lo que hemos aprendido unos de otros.

A mis **Cuñados(as), Sobrinos(as) y Familiares** por su amistad y apoyo incondicional en todos los logros.

A **Zoe Guadalupe Ortega Muñoz(+)** por haberte conocido y haber cambiado en mí el amor hacia los demás.

Al **Dr. Roberto Mendoza Serna**, por ser mi amigo y maestro, por haberme enseñado tantas cosas en estos años, haberme permitido trabajar con él, dirigir esta tesis y exigirme el ser responsable y maduro, gracias por haberme enseñado que las cosas siempre "pueden ser mejor".

A la **Lic. Karina Galán Moreno** por haberme apoyado en la realización de este trabajo.

A **Mis maestros, compañeros y amigos** del Colegio de Bachilleres y de la FES "Zaragoza" con los que he compartido muchos y muy gratos momentos de mi vida.

A todos ustedes: Muchas Gracias

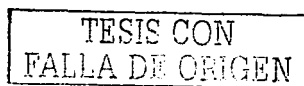
4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

RESUMEN	1
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Algunas aplicaciones del proceso sol-gel	3
Capítulo 2. GENERALIDADES	9
2.1. Arcilla como materia prima	10
2.1.1. Constitución de los minerales de arcilla	
2.2. Propiedades de las arcillas	12
2.2.1. Carácter micelar del sistema agua-arcilla	
2.2.2. Plasticidad	13
2.2.3. Otras propiedades de los minerales de arcilla	15
2.2.4. Acción del calor	16
2.3. Industrias derivadas de las arcillas	18
2.4. Clasificación de las arcillas de uso cerámico	19
2.4.1. Análisis y ensayo de las arcillas	20
2.4.2. Productos de la industria cerámica	22
2.4.3. Fabricación de los materiales cerámicos más usuales	23
2.5. Cerámica avanzada	29
2.5.1. Métodos de la cerámica avanzada	30
2.5.2. Materias de la cerámica avanzada	
2.6. Obtención de alumina a partir de la arcilla	34

5



Capítulo 3: FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL PROCESO SOL-GEL	38
3.1. La técnica Sol-Gel	
3.2. Sol-Gel: Definición	39
3.3. Papel químico del proceso Sol-Gel	41
3.4. Consideraciones generales en la síntesis Sol-Gel	46
3.4.1. Parámetros	
3.4.2. Composición	
3.4.3. Formación del gel	48
3.4.4. Precursores	50
3.4.5. Hidrólisis, condensación y homogeneidad	53
3.5. Proceso de duración y secado	63
3.6. Papel de los orgánicos	65
3.7. Incorporación de orgánicos	66
3.8. Naturaleza de los precursores utilizados en la técnica Sol-Gel	68
3.8.1. Reacciones de hidrólisis y policondensación	69
3.8.2. Alcoxidos de metales de transición	71
Capítulo 4. PROPUESTAS EXPERIMENTALES	73
4.1. Aspectos considerados para la obtención de soles homogéneos	
4.1.1. Selección de precursores	74
4.2. Preparación del polímero con la proporción molares 90 : 10, de Si-Al. Utilizando como agente quelante al Isoeugenol (2-metoxi-4-propenilfenol, isoH)	
4.3. Preparación del polímero con la proporción molares 90 : 10, de Si-Al. Utilizando como agente quelante a la acetilacetona (2,4 pentanodiona, acacH)	76

6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 5. COMPARACIÓN DE ESTRATEGIAS	78
5.1. Estrategias reportadas para la preparación de Sol de alumina (Al_2O_3)	
5.1.1. Utilizando: Sec-butóxido de aluminio (SBA)	
5.2. Estrategias reportadas para la preparación del sistema ($SiO_2-Al_2O_3$)	81
5.2.1. Utilizando: Tetrametóxido de silicio (TMOS) y Sec-butóxido de aluminio (SBA)	
5.2.2. Utilizando: Tetrametilortosilicato (TEOS) y Nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	82
5.2.3. Utilizando: Tetrametilortosilicato (TMOS) y Tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB)	83
5.2.4. Utilizando: Tetraetilortosilicato (TEOS) y Sec-butóxido de aluminio (ASB)	85
5.2.5. Utilizando: Partículas de aluminio y tetraetilortosilicato (TEOS)	
5.2.6. Utilizando: Isopropóxido de aluminio (AIP), Tetraetilortosilicato (TEOS) y Partículas de silicio	86
Capítulo 6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	87
6.1. Técnicas espectroscópicas.	
6.1.1. Espectroscopia ultravioleta – visible.	88
6.1.2. Difracción de Rayos-X	94
6.1.3. Espectrometría de masas	98
6.1.4. Espectroscopia Infrarrojo	100
Capítulo 7. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	104
Capítulo 8. CONCLUSIONES	107
Capítulo 9. GLOSARIO	108
Capítulo 10. BIBLIOGRAFÍA	116

7

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Esta tesis se realizó en la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza" de la UNAM, en los laboratorios de la carrera de Ingeniería Química con el fin de desarrollar una metodología experimental para producir materiales inorgánicos de Si-Al. Se usó el proceso sol-gel para la obtención de estos materiales poliméricos. Este proceso ofrece importantes ventajas en la preparación de materiales cerámicos tales como óxidos mixtos de ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con respecto al proceso tradicional de fusión. En esta forma es posible preparar materiales con propiedades de importancia tecnológica.

En el Capítulo 1 se establece el objetivo del presente trabajo y se describe un breve marco teórico sobre el proceso sol-gel, sus ventajas y sus posibles aplicaciones. En el Capítulo 2 se describe ampliamente sobre las rocas magmáticas como los aluminosilicatos que son minerales que forman los terrenos superficiales, como la arcilla; donde se muestran sus propiedades, y clasificación de estas de uso cerámico. En el Capítulo 3 se establecen los fundamentos teóricos, el proceso de duración y secado del proceso sol-gel. En el Capítulo 4 se describe las propuestas experimentales para obtener el sistema Si - Al por el método sol-gel. En el Capítulo 5 se muestran las estrategias citadas en la literatura para compararlas con las propuestas. En el Capítulo 6 se reportan técnicas de caracterización que permiten identificar el material obtenido. En el Capítulo 7 se discuten los resultados obtenidos, a partir de los valores de carga parcial (δ). En el Capítulo 8 se reportan las conclusiones obtenidas sobre el presente trabajo. En el Capítulo 9 se definen algunos de los conceptos utilizados, con el objeto de facilitar la lectura. Finalmente en el Capítulo 10 se presenta la bibliografía utilizada para el presente trabajo.

Capítulo 1: Introducción

El objetivo general de este trabajo fue preparar un sistema formado por: Óxido de Silicio y Óxido de Aluminio, a partir de dos estrategias experimentales por el método sol-gel, partiendo de precursores metal orgánicos (alcóxidos), para la obtención de un material con propiedades de importancia tecnológica tales como: buena capacidad refractaria y estabilidad térmica.

La preparación de los sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el proceso sol-gel es de gran interés tecnológico para:

- La formación a baja temperatura de vidrios refractarios de ultra baja expansión térmica.
- La preparación de material de índice de refracción graduado.
- La preparación de membranas ultramicroporosas.

Una alternativa importante para preparar $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es empleando aditivos químicos. Estos aditivos son compuestos que se usan con el fin de mejorar el proceso de gelación, especialmente en el caso de sistemas de óxidos mixtos como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos aditivos pueden ser: el solvente, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes o aditivos para el control del secado.

En este trabajo se emplearon dos aditivos químicos, con el fin de modificar los alcóxidos precursores de Al, en la preparación de soles de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uno de los agentes modificadores fue la acetilacetona (2,4 pentanodiona, acaH), la cual se utilizó para quelar el aluminio y disminuir su reactividad química. De la misma forma, la segunda estrategia consistió en utilizar isoeugenol (2-metoxi-4-propenilfenol, isoH). De esta manera se controló el proceso de gelación hidrolizando lentamente, evitando la formación de precipitados.

Objetivos particulares:

- 1 .- Desarrollar dos técnicas experimentales para preparar soles homogéneas de Si - Al.
- 2 .- Variar la composición de Si y Al para establecer cuáles son los límites en que se obtienen soles homogéneos.
- 3 .- Aplicar técnicas de espectroscopía para su caracterización.

Para la obtención de soles de Si-Al, se proponen dos estrategias experimentales utilizando la "Técnica Sol-Gel". Desde décadas anteriores, la técnica Sol-Gel ha abierto un gran número de oportunidades para la mejora de materiales existentes y la síntesis de nuevos materiales, obteniéndose una gran uniformidad en las propiedades del material final. Una de las características principales de la técnica Sol-Gel es el uso de precursores órgano-inorgánicos para síntesis de materiales inorgánicos. Las reacciones que se llevan a cabo, como el intercambio y desplazamiento de los grupos orgánicos (alcoholisis e hidrólisis), no han sido totalmente explicadas, pero junto con las bajas temperaturas a las que lleva a cabo la transición Sol-Gel y el control de las variables que en esta técnica están involucradas, promueven la uniformidad de las propiedades obtenidas en el material final [1].

1.1. Algunas aplicaciones del proceso sol-gel.

Se derivan de las diferentes formas de obtención del gel (monolitos, películas, fibras, polvos) como se muestra en la figura 1.1. La característica principal de estos productos es la de ser uniforme a escala molecular y procesados a baja temperatura.

Las desventajas que se han encontrado son: el alto costo de la materia prima, la sinterización (colapsamiento de los poros debido a la energía de la superficie), y un elevado tiempo de procesamiento. Para lograr aplicaciones comercialmente exitosas de los productos sol-gel, se deben mejorar considerablemente las propiedades de los materiales ya existentes.

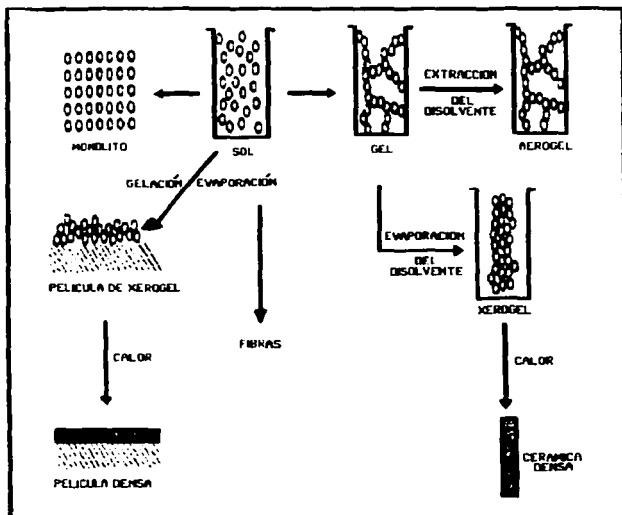


Figura.1.1. Aplicaciones de los productos Sol - Gel[2]

(a). Películas y Recubrimientos.

Los materiales se obtienen por el proceso sol-gel como se muestra en la figura 1.1. Con este proceso se han obtenido películas con un espesor inferior a 1 μm . Se pueden recubrir sustratos de las formas más variadas como tubos, varillas, etc. Un ejemplo de recubrimiento óptico es el desarrollado para vidrios empleados en ventanas de edificios compuestos de (TiO_2 / Pd) donde el TiO_2 controla la reflectividad y el Pd controla la absorbancia. En este

tipo de aplicaciones el factor crítico es el control del espesor de la película y el índice de refracción. Otras aplicaciones son la preparación de rejillas de difracción y en discos de memoria óptica.

(a.1) Películas electrónicas.

Livage[3] ha revisado las propiedades electrónicas de los óxidos de metales de transición (TiO_2 , V_2O_5 , WO_3). El V_2O_5 tiene aplicaciones comerciales como recubrimientos en películas fotográficas para eliminar la electricidad estática[4].

Se han obtenido películas ferroeléctricas en materiales de BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbTiZrO_5 , PbLaTiZr [5]. La posibilidad de orientación a través de procedimientos fisicoquímicos es muy atractivo para aumentar corrientes críticas en películas superconductoras.

(a.2) Películas protectoras.

En general las películas preparadas por el método sol-gel parecen ser adecuadas en aplicaciones de protección-pasivación puesto que se pueden obtener capas densas libres de hoyos; adicionalmente las películas son compatibles con el sustrato[6,7].

Los inconvenientes de las películas sol-gel, desde el punto de vista de abrasión-corrosión son:

- No es fácil obtener películas gruesas (mayor a $1 \mu\text{m}$) sin la formación de grietas y en general son muy quebradizas.
- Se requieren temperaturas relativamente altas para estabilizarlas y eliminar completamente los residuos orgánicos.

Schmidt y colaboradores [8], han podido depositar películas gruesas a bajas temperaturas (aproximadamente a 120°C) sin fisuras, que pueden combinar la dureza de las cerámicas, con la resistencia de los polímeros orgánicos.

Los Ormosiles (Organically Modified Silicates), son compuestos de silicio modificados con grupos orgánicos, tales como los alquil alcoxi silanos. Se usan como recubrimiento en ventanas de acrílico y policarbonatos, en lentes y como recubrimiento protector para evitar la corrosión de vidrios de la época medieval.

(a.3) Películas porosas

El control del volumen del poro permite que el índice de refracción sea optimizado para aplicaciones antirreflejantes [9]. El control del tamaño de poro y el área específica conducen a aplicaciones como sensores o superficies catalíticas.

(b). Monolitos

Son geles masivos o de bulto (≥ 1 mm), puestos en un molde para darle forma y procesado sin la formación de fracturas, ver Figura 1.1. Son potencialmente importantes por que se les puede dar formas complicadas y se consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

Aplicaciones: lentes, vidrios con índice de refracción graduados (GRIN). Los vidrios GRIN se usan principalmente en lentes para fotocopiadoras compactas, endoscopios y para reproductores de discos compactos[10]. El problema que se presenta y es necesario resolver, es la fractura durante el secado.

(c). Polvos, granos y esferas

Las cerámicas en polvo se usan como catalizadores, pigmentos y abrasivos. Se usan en dispositivos electro-ópticos y magnéticos. Las ventajas potenciales de los polvos preparadas por el método sol-gel con respecto a polvos convencionales son: tamaño y

forma controlada y homogeneidad a escala molecular. Las compañías 3M y Norton producen granos abrasivos de Al_2O_3 desde 1982 [11,12].

(d). Fibras

Se pueden obtener a partir de soles viscosos obtenidos a partir de alcóxidos en medio ácido y con relaciones H_2O/M pequeñas; sin embargo en este caso se obtienen estructuras microporosas, las cuales son adecuadas para obtener fibras de vidrio de alta pureza. Algunas aplicaciones potenciales son el reforzamiento, la producción de textiles refractarios y superconductores de alta temperatura. Un ejemplo son las fibras de ZrO_2 resistentes a los álcalis para reforzar concreto[13].

Las fibras cerámicas se pueden combinar con otras fibras o polvos para darles formas porosas y emplearlos como aislantes (mosaicos en transportes espaciales) y en intercambiadores de calor.

(e). Membranas

Las membranas son un tipo de barreras o filtros que sirven para separar componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos. Las membranas inorgánicas son películas cuyo espesor está en el orden de miles de Ångstrom, que se obtienen a partir de soluciones coloidales o poliméricas de óxidos metálicos como SiO_2 , Al_2O_3 , etc. Estas membranas se pueden depositar sobre sustratos porosos como alúmina, y en algunos casos se utilizan sin soporte. Las membranas inorgánicas tienen aproximadamente el 10% del mercado en la industria lechera y alimentaria. Otras aplicaciones de las membranas inorgánicas consisten en el tratamiento de proteínas de semilla de algodón y proteínas de harina de soya[14].

Los aceites de desperdicios que se generan como resultado del cambio de aceite en motores de autos, y que contienen hasta 20% de impurezas también pueden ser tratadas empleando membranas inorgánicas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2: Generalidades

Las rocas magmáticas primitivas, que fueron en tiempos la cara externa de la Tierra, han sufrido alteraciones en los sucesivos periodos geológicos, produciéndose numerosos minerales, en general finamente divididos, como corresponde a los procesos de erosión física y química a que deben su origen. Esos minerales forman hoy los terrenos superficiales del suelo.

Las rocas primitivas abundan en feldespatos (un 60% como promedio), cuarzo (un 12%), micas (4%) y silicatos ferromagnésicos (17%). La mayor o menor acidez de la roca originaria, el pH dominante en las condiciones del ataque, el mayor o menor drenaje habido durante el proceso y la aportación por las aguas de sustancias extrañas que han alterado las condiciones y han dado lugar a productos de composición y propiedades muy variables.

Los feldespatos ($6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_x\text{O}$; M = elemento alcalino o alcalinotérreo) han perdido, por la acción del H_2O y del CO_2 , el M_xO en forma soluble de carbonato o bicarbonato. La estructura original se desintegraría después completamente pasando la sílice y la alúmina al estado de gel y éstos coprecipitarían formando aluminosilicatos con distinta porción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, y de carácter coloidal, como:

$2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$,	caolinita
$2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	halloisita
$3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	beidellitita
$4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	montmorillonita

quedando disperso el exceso de SiO_2 respecto a la composición original. Las micas, por hidratación, han dado minerales como



El cuarzo, al disgregarse la roca madre, quedaría en mejores condiciones para el ataque físico, especialmente el determinado por los cambios de temperatura, e iría perdiendo tamaño.

Los productos así formados han podido permanecer en el origen (yacimiento primario) y también ser arrastrados por los meteoros y depositarse en otros lugares (yacimientos secundarios). Las sales solubles, como los carbonatos alcalinos y los bicarbonatos alcalinotérreos, de Mg y de Fe, han podido separarse por las aguas hacia el mar. El gel de sílice, más o menos contaminado en su desplazamiento, y coagulado, formaría los depósitos de ópalo, cuarcitas, sílex, etc. El cuarzo respondería de la formación de los terrenos arenosos. Los aluminosilicatos, por su parte, han dado lugar a los terrenos sedimentarios genéricamente llamados arcillas, bien suelta, como en las tierras de labor, o en capas compactas como las pizarras o esquistos. Ha debido ser fácil la sedimentación mixta o conjunta; de ahí la frecuencia con que se encuentran en la arcilla CaCO_3 , SiO_2 libre, compuestos de hierro y de magnesio, etc., que modifican fundamentalmente sus propiedades utilitarias[15].

2.1 Arcilla como materia prima

2.1.1 Constitución de los minerales de arcilla

La constitución de los minerales de arcilla se explican considerando las circunstancias de su formación. A pH adecuado, el sol de sílice, $\text{Si}(\text{OH})_4$, formado por el ataque de la roca feldespática se polimeriza formando gel de sílice. Otro tanto ocurriría simultáneamente con el sol de alúmina. La interacción de los productos de ambos procesos de policondensación daría lugar a moléculas gigantes y coloidales que primero coagularían y después perderían su carácter amorfo al tener tiempo de orientarse los poliedros fundamentales, para dar los diferentes minerales de arcilla cristalinos y con estructuras como las que pueden verse en la Fig. 2.1. Es fácil observar que la unidad estructural de la caolinita resulta de la superposición, una a una, de capas de polímeros de sílice hidratada y de alúmina hidratada

($Al_2(OH)_6$, gibbsita), y cómo la de la montmorillonita es consecuencia de la interposición de una capa de gibbsita polimérica entre dos de sílice hidratada también poliméricas. La unión entre capas se efectúa por puentes de oxígeno.

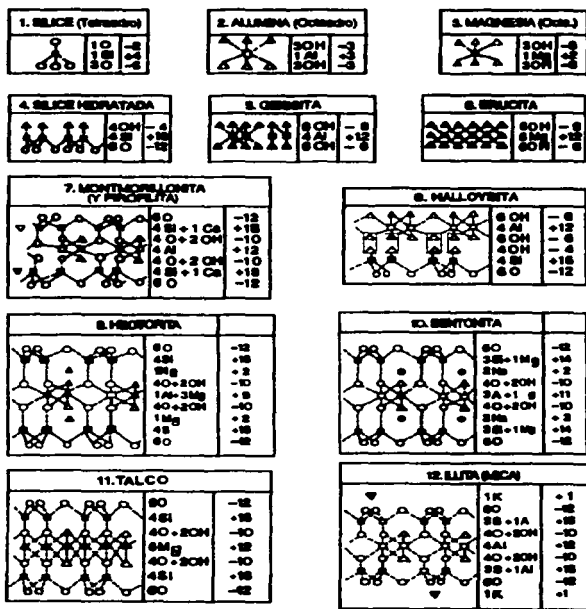


Figura 2.1 Representación en el plano de la estructura de los minerales de arcilla.[15]

Las especies caolinita y montmorillonita que se acaban de citar son los dos minerales-tipo de arcilla más característicos e importantes. De ellos se derivan otras muchas especies, que también forman parte de las arcillas, y cuyas diferencias estructurales provienen de la interposición sustituyente de octaedros de alúmina en las capas de tetraedros de sílice, o viceversa, o de la sustitución de unidades de sílice o de alúmina por otros hidróxidos también coloidales, presentes en el momento de la policondensación. Un ejemplo sería la hectorita, en cuya estructura aparece la sustitución isomórfica parcial de elementos de gibbsita por los de brucita ($Mg_2(OH)_6$ hidróxido magnésico, de coordinación octaédrica, como la gibbsita). En la bentonita, que es también de estructura montmorillonítica, aparece igualmente la sustitución de Al por Mg. La sustitución de los iones Al de la capa de gibbsita en una estructura montmorillonítica, por hierro, da lugar al mineral nontronita. Cuando de tales sustituciones no resulta una estructura suficientemente compensada, ésta se equilibra quimisorbiendo iones del medio en que se produjo la condensación. Así se explica la inclusión de Na en la estructura de la bentonita, por ejemplo. Véanse al respecto los repartos de cargas de la figura 2.1.

Para comparación y complemento de esta información se incluyen en la figura las estructuras de la illita (derivada de la mica) y el talco, que como puede verse es el emparedado de una capa de brucita entre dos de sílice. El resultado es una estructura neutra que no necesita iones extraños para equilibrarse.

Estas estructuras se han obtenido por espectrografía de rayos "X" y explican las propiedades principales de los minerales de arcilla. Los OH^- de la estructura tienen un carácter químico parecido al de los fenoles, ligeramente ácida, neutralizables con bases, e incluso metoxilables con diazometano en solución etérea.

2.2 Propiedades de las arcillas

2.2.1 Carácter micelar del sistema agua-arcilla

La estructura y la naturaleza de las uniones entre las capas explica que los minerales de arcilla sean fácilmente desintegrables por planos de exfoliación preferentes originando

partículas de carácter laminar y de tamaño tan pequeño (10^{-2} mm a 10^{-6} mm) que cae dentro de las dimensiones coloidales. Estas partículas se dispersan fácilmente en el agua formando micelas cargadas negativamente, de estructura compleja.

En aquellos puntos de una partícula de caolinita, por ejemplo, en que la fracturación haya dejado libre, por rotura, un enlace primario Si-O ó Al-O ó Al-OH, se produce una adsorción preferente de iones OH⁻ que será responsable de la carga eléctrica de la micela. Contribuye también a la carga micelar la fijación, por enlace dipolar, de iones OH⁻ del agua por los oxígenos de la capa basal de sílice. Al adsorber las partículas hidroxiliones, las moléculas de agua de solvatación que estos llevan consigo pasan a formar parte de las micelas y además, alrededor de estas micelas negativas y complejas que resultan se sitúa una capa de iones contrario (positivos) que establecen la llamada doble capa difusa.

En el caso de estructuras como las bentonitas, equilibradas eléctricamente por inclusión de iones adicionales, la carga negativa se debe también a ionización con liberación del catión estabilizante. El medio, en todo caso, tiene carga opuesta a la de las partículas, y puede modificarse actuando sobre el equilibrio de ionización. En efecto, ocurre que las acciones electroviscosas y la velocidad de electroforesis de las suspensiones de bentonita se pueden variar con la concentración en NaOH del medio.

2.2.2 Plasticidad

El agua de solvatación, que la adsorción de hidroxiliones incorpora a la micela, tiene gran importancia al tratar de explicar las propiedades de la arcilla, han sugerido que las propiedades plásticas de las masas agua-arcilla estarían determinadas por el hecho de que las capas más profundas de agua serían de naturaleza sólida y que esta condición se va perdiendo exponencialmente en función de la distancia para las capas más exteriores. Esta agua que envuelve la partícula explicaría indirectamente la plasticidad y con ello, la "trabajabilidad" de las masas agua-arcilla; las partículas se deslizan unas sobre otras como dos láminas de vidrio con una capa de agua interpuesta.

Ninguna teoría explica completamente el fenómeno de la plasticidad, quizá porque es difícil descomponer este fenómeno en las propiedades elementales que lo determinan. En todo caso, puede decirse que no habría plasticidad si no se diera la forma tabular de las partículas de la arcilla, su carácter coloidal y la sucesión de fenómenos que le acompañan: fijación de OH⁻, atracción de iones positivos, etc, ver figura 2.2. Por eso, toda acción que modifique alguno de los eslabones de esta cadena influye sobre la plasticidad, pues ésta es el resultado de la interacción de las partículas y ha de resultar influida por los fenómenos citados.

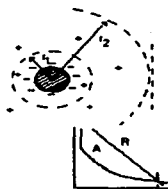


Figura 2.2 Micela de arcilla

Así por ejemplo, cambia la plasticidad al modificarse las propiedades dieléctricas del medio líquido (constante dieléctrica, polarización molecular y momento dipolar permanente); la adición de NaOH al agua aumenta el volumen de arcilla por que los Na⁺ están más hidratados que los H₃⁺O. Además, el electrolito hace bajar la constante dieléctrica y esto permite mayor densidad de carga eléctrica micelar adsorbiéndose más iones OH⁻. Todo ello contribuye a estabilizar el carácter coloidal y a mantener desfloculada la suspensión arcilla-agua. El fenómeno es menor comparado con el Ca(OH)₂, por la menor hidratación de Ca²⁺. Por eso las barbotinas se fluidifican con álcalis (Na₂SiO₃, Na₂CO₃) y se hacen más precipitables con Ca(OH)₂.

Para el desarrollo de la plasticidad se necesita una proporción determinada de agua/arcilla. Con menos agua, la masa se deshace; con más agua, se pasa por un intervalo de buena trabajabilidad y luego la masa plástica llega a fluir como un líquido (barbotina) de carácter no newtoniano, cuyo punto de ruptura disminuye con la dilución, hasta llegar a anularse (fluido no plástico, newtoniano).

Estos efectos se pueden observar en la figura 2.2, en la que se representa una partícula de caolín rodeada de iones negativos (OH) que con su agua de solvatación forman una micela de arcilla de radio r_1 a la que también contribuyen los iones contrarios positivos atraídos por efecto electrostático y el agua orientada por efecto dipolar. Las fuerzas de atracción y repulsión provocadas por la micela en su entorno, que son función de la distancia, se representan en un sistema de coordenadas en la parte inferior (curva A y R, respectivamente). El espesor r_2-r_1 de la zona en la que predomina la repulsión se puede aumentar o disminuir por las acciones antes indicadas; siempre que aumente, la micela queda más protegida y, por lo tanto, más estable el sistema coloidal; cuando disminuye por la penetración de los iones contrarios (los H^+ , por ejemplo, de pequeño volumen y no solvatados), r_2-r_1 se aproxima a cero, no hay repulsión y el sistema coagula (flocula).

En inmediata relación con el fenómeno de la plasticidad está el de la tixotropía que presentan varios de los minerales de arcilla, especialmente las bentonitas.

2.2.3 Otras propiedades de los minerales de arcilla

Hay un grupo de propiedades interesantes, de importancia práctica, que derivan de la estructura y características ya comentadas, como son: la facilidad con que pueden dializarse las dispersiones de arcilla (que emigran al ánodo donde se concentra la suspensión en mineral puro) y que se utiliza industrialmente para purificar caolines; su capacidad adsorbente, consecuencia de su gran desarrollo superficial, por lo que se emplean ciertas arcillas como catalizadores y como decolorantes de grasas y fracciones petrolíferas, en particular los minerales de tipo montmorillonítico, de estructura más suelta, más accesible; y su capacidad de cambio de los cationes, especialmente importante en los silicatos

llamados zeolitas. De lo anterior, cabe mencionar también el destacado papel que los fenómenos de cambio de ión y de adsorción de materias minerales y orgánicas (humus) juegan en el proceso de alimentación de las plantas a través del suelo y en la plasticidad y adherencia de las partículas del mismo y por consecuencia, en su estabilidad.

Entre la capacidad de cambio de los iones de los cationes de la liosfera y la plasticidad hay relación, como era de esperar. En la serie por orden de plasticidad: caolín, arcilla cerámica, arcilla refractaria, tierra decolorante, bentonita, las capacidades de cambio (miliequivalentes de base que consume 100g de producto) son, respectivamente: 100, 260, 350, 540 y 1800.

2.2.4 Acción del calor

Al someter a la acción del calor una pieza realizada con masa plástica de arcilla-agua, ocurren los siguientes fenómenos (que se refieren a la caolinita porque son las masas plásticas de arcillas caolínicas-agua las que tienen más significación por su empleo cerámico):

- a) **Fase de desecación:** Transcurre hasta unos 393 K y supone la pérdida primero del agua de mojadura, externa, y del agua intersticial después, cuya eliminación exige la difusión hasta la superficie, y esta difusión está frenada por los efectos capilares. El objeto se contrae proporcionalmente al agua eliminada. Para evitar deformaciones, pues, interesa amasar con mínima agua, es decir, arcilla de máxima plasticidad. Por último, se elimina el agua que recubre superficialmente a las partículas; hay contracción, pero no mucha, y, desde luego, no es proporcional. La figura 2.3 ilustra estas transformaciones.
- b) **Fase de deshidratación:** Transcurre hasta unos 523 K con la eliminación del agua de hidratación del coloide interior del retículo cristalino. Se produce poca contracción, pero sus huecos intergranulares que contribuyen, a la mayor porosidad fina del objeto.
- c) **Fase de descomposición:** Termina hacia los 973 K por eliminación del agua de constitución. Primero la caolinita se transforma en metacaolín: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que ya no puede ser replastificado al ponerlo en contacto con el agua. Aumenta la porosidad y la

contracción. La alúmina del metacaulín es extraíble por ácidos fuertes. A unos 1173 K el metacaulín se disocia en SiO_2 y Al_2O_3 (alúmina gamma, poco soluble).



Figura 2.3 Etapas en la desecación de una pasta de arcilla-agua. La pérdida de agua eleva la compacidad y la acción mutua entre las partículas.

d) **Fase de reacción:** Hasta los 1473 K reaccionan la sílice y la alúmina para dar sillimanita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) en reacción exotérmica. Luego se forma mullita: $2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$.

La sílice sobrante está como cristobalita- β . La contracción es fortísima (un 30% en volumen). La alúmina ya no es extraíble por ácidos.

e) **Fase de fusión:** Se inicia hacia los 1773 K, dependiendo de las impurezas. Cuando las hay, funden las primeras y forman vidrios que disuelven mullita, espesándose; rellenan los poros finos y disminuye la porosidad de los objetos cocidos a temperaturas suficientemente elevadas para que aparezcan vidrios.

Las impurezas frecuentes de la arcilla (álcalis, cal, magnesia, óxidos de hierro, sal, sílice, feldspatos, mica) influyen mucho, especialmente en su comportamiento a alta temperatura: forman vidrios, anticipan la fusión y son causa de grandes deformaciones del objeto. Algunas también modifican el color (óxidos de hierro y de manganeso). En todo caso, si la

proporción de materia fundida es apreciable, rellena suficientemente los poros de la estructura y en objeto cocido adquiere la propiedad de ser impermeable en mayor o menor grado.

2.3 Industrias derivadas de las arcillas

Como se ha indicado, se aprovecha la capacidad adsorbente de los minerales de estructura montmorillonítica para preparar catalizadores de contacto y "tierras" adsorbentes (decolorantes). Para mejorar las propiedades adsorbentes naturales, se muelen las tierras y se las trata con ácidos fuertes (HCl, H₂SO₄) para eliminar adsorbatos, como el Ca, que bloquean parte de la estructura.

Es de citar también la preparación de suspensiones tixotrópicas (minerales montmorilloníticos y beidelíticos) para lubricar las cabezas perforadoras de terrenos. Se favorece la tixotropía adicionando taninos que son adsorbidos por la montmorillonita.

Hay en el mercado unos productos llamados "bentonas", que se obtienen haciendo reaccionar bentonita sódica con aminas de diez o más átomos de carbono. Empapan muy bien los aceites minerales y dan grasas consistentes muy estables (hasta ahora lo usual es utilizar jabones para esa finalidad). Las bentonas se adicionan a los monómeros antes de la polimerización, como carga, mejorando la elasticidad y resistencia al envejecimiento. Otras aplicaciones se fundan en su capacidad de gelificar en líquidos no polares.

Pero de todas las aplicaciones de las arcillas, la más importante, sin duda, es la cerámica. Esta designación deriva del griego keramos, que significa objeto de barro. La industria cerámica, tan antigua como la humanidad, consiste en amasar arcilla con agua, v aprovechando el grado de plasticidad de estas masas de arcilla caolinica, conformar objetos (ladrillos, cacharros, etc), que luego se secan y cuecen para estabilizar la forma pretendida.

En el apartado 2.4, se tratará de la industria cerámica clásica, que emplea la arcilla como materia prima básica; después, en el apartado 2.5 se dará cuenta de la obtención de otros materiales que la tecnología actual ha incorporado al campo cerámico (cerámica avanzada) porque sus productos sustituyen a los clásicos en aplicaciones de alta exigencia y porque los procedimientos para su obtención guardan cierto paralelismo con los de la cerámica de arcilla, aunque por su constitución se separan de ésta. Hoy se considera material cerámico todo objeto obtenido por compactación de materias cuya forma se haya consolidado por calcinación.

2.4 Clasificación de las arcillas de uso cerámico

La clasificación puede hacerse según varios criterios, pero principalmente se utilizan dos: la composición y las propiedades prácticas, aunque hay relación entre uno y otro, pues las propiedades dependen de la composición, aunque no sólo de ésta, sino también de la estructura, tamaño de grano y otros factores.

Por la composición se distinguen:

- Arcillas grasas: Las muy puras, muy ricas en sustancia arcillosa.
- Micáceas o alcalinas: Contienen hasta un 20% de mica, junto a otras impurezas en menor proporción.
- Siliciosas: Tienen hasta un 50% de sílice (cuarzo).
- Ferríticas: Con proporciones importantes de óxido o hidróxido de hierro.
- Margosas (margas): Con abundante proporción de carbonato de calcio.
- Salinas: Que contienen NaCl, KCl, yeso, etc.

Es frecuente la materia orgánica (humus), muy importante en las tierras de labor por su relación con la fertilidad de la tierra. Por sus propiedades prácticas se pueden clasificar en:

- Fusibles: Son de mala calidad refractaria; abundan en impurezas alcalinas (micas).
- Vitrificables: Tienen menos álcalis que las anteriores, por lo que se vitrifican a más temperatura que aquélla, aunque antes de los 1773 K.
- Refractarias: Comienzan a fundir por encima de los 1773 K (1500 °C).

2.4.1 Análisis y ensayo de las arcillas

El análisis químico es útil para conocer la composición, particularmente por lo que se refiere a la presencia de impurezas (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaSO_4 , etc). Se practican la determinación de humedad (105 °C) y la pérdida por calcinación, que corresponde al agua combinada más el CO_2 de los carbonatos, más la materia orgánica (humus). El residuo se ataca por fusión con carbonato sodopotásico y se valoran en la disolución acuosa del fundido los componentes de la arcilla. Se emplea también el método Seger, que ataca con ácido sulfúrico caliente:

- En el residuo insoluble quedan el cuarzo y la sílice de la arcilla. Tratado este residuo con disolución de Na_2CO_3 caliente, se disuelve la sílice de la arcilla y queda el cuarzo insoluble.
- En la disolución pasan como sulfatos el Ca y Mg, que se valoran y calculan como carbonatos; los álcalis, que se calculan como feldespato; la alúmina, que se adscribe a feldespato la parte correspondiente a la proporción de álcalis y el resto, con el SiO_2 soluble, a arcilla.

Así se obtiene aproximadamente la "composición potencial" o molecular del producto.

Del análisis químico de la arcilla se puede deducir su comportamiento refractario, por el método propuesto por LUDWIG. Se sustenta en la observación de que la refractariedad aumenta con el contenido en Al_2O_3 y disminuye con el de óxidos de silicio, alcalinos, alcalinotérreos, Fe_2O_3 , MnO , etc, evaluados los contenidos en fracciones molares. Por ejemplo: Una arcilla tiene 52% SiO_2 , 44.6% Al_2O_3 , 0.80% CaO , 1.46% Fe_2O_3 , 0.60% K_2O y 0.52% de Na_2O (sobre sustancia calcinada). Se calcula primero la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que vale:

$$A = \frac{52/60}{44.6/102} = 1.98$$

que se lleva a las abscisas de la figura 2.4. Ahora se calculan las relaciones molares de los demás óxidos respecto al del Al, se suman y se obtiene un valor, S:

$$S = \frac{(0.80/56) + (1.46/111.7) + (0.60/94) + (0.52/62)}{44.6/102} \approx 0.1$$

que se lleva al gráfico frente al valor A de abscisas. La zona donde caiga el punto correspondiente (1770 °C en el ejemplo) es la temperatura de fusión de la arcilla, que en este caso resulta de buena calidad refractaria.

En el método de los "conos de Seger" se emplean mezclas diversas a base de arcillas a las que se da forma de pirámides triangulares de dimensiones normalizadas. Su resistencia al fuego depende de la composición (véase figura 2.4). Puestas en un horno piezas de composiciones varias, unas no se alteran, otras se deforman totalmente y hay una que por el calor se comba y su pico toca la base al ablandarse; ésta indica la temperatura del horno. Es un método clásico de pirometría que va siendo desplazado por métodos instrumentales modernos y precisos.

El análisis por levigación permite separar granulométricamente el producto. Se consideran "arcilla" los granos de menos de 0,01 mm; arcilla de menor calidad, los de 0,01-0,025. Por encima de este tamaño están la arena y otras impurezas. Ya se ha comentado la influencia de la finura en la fluidez y la plasticidad de las arcillas.

La plasticidad es difícil de medir científicamente. Los métodos practicados son empíricos e indirectos: medida del alargamiento de rotura al estirar lentamente un cilindrito de arcilla amasada con agua; adición de cantidades crecientes de arena a la pasta de arcilla cruda, hasta que al desecar la probeta a 100 °C se desagra; medida de la cantidad de azul de metileno que puede adsorber la muestra, etc.

Otro ensayo de interés es el análisis de dilatación. Se mide en un dilatómetro la contracción de una probeta al cocerla a 1073 K. Cuanto más plástica es una arcilla mejor se moldea, evidentemente, pero más se contrae en la cocción. Esto se consigue en la industria incorporando a la masa de producción arena finamente molida, que actúa como "desengrasante"; las dilataciones que la sílice experimenta por el calor, compensan las contracciones de la arcilla, a costa, claro está, de que la pasta cruda pierda plasticidad. Otra

adición desengrasante muy corriente es la 'chamota', residuos triturados de cocciones anteriores y también la alúmina (bauxita).

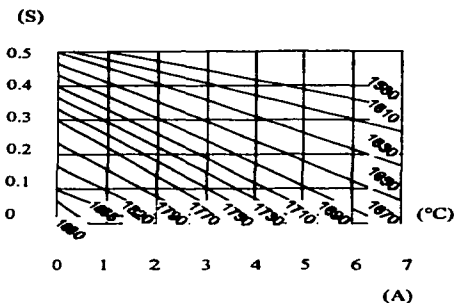


Figura 2.4 Gráfico de Ludwig para hallar la refractariedad de las arcillas. Temperaturas en grados centígrado

2.4.2 Productos de la industria cerámica

Los productos de la industria cerámica se pueden clasificar según variados criterios. Aquí se separan en dos grandes grupos: los de pasta porosa (cocidos a menos de 1200 °C) y los de pasta compacta (cocidos a más de 1200°C para que una fusión algo más que incipiente aglomere los granos infusibles). Dentro de cada grupo caben varios subgrupos:

Pasta porosa	Pasta compactada
<ul style="list-style-type: none"> - Ladrillos, tejas, etc. - Alfarería y loza 	<ul style="list-style-type: none"> - Gres (opaca). - Porcelana (translúcida).

Los refractarios forman un grupo especial, pues son relativamente porosos no obstante pueden trabajarse a más de 1200 °C.

Lo que distingue a unos y otros productos es la calidad de las materias primas (su grado de división, pureza, plasticidad, refractariedad y color), las adiciones que se hagan para corregirlas (desengrasantes, fundentes, aglomerantes) y el color (que depende del contenido en óxidos de hierro), cuya influencia es evidente en la porcelana, por ejemplo, que exige caolinita muy pura.

2.4.3 Fabricación de los materiales cerámicos más usuales

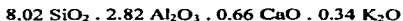
La sucesión de operaciones de la industria cerámica es:

- a) acondicionamiento de la materia prima
- b) preparación de la pasta
- c) moldeo
- d) desecación
- e) cocción

El acondicionamiento previo de la materia prima principal (arcilla) obliga a veces a un largo almacenado previo para que la acción de los agentes atmosféricos (invernación y estiaje) la disgregue e hidrate, mejorando su plasticidad y dispersibilidad. Éstas se corrigen también con adiciones varias, como carbonato y silicato sódico. Forma parte del acondicionamiento de la molienda y tamizado en seco o en húmedo y por separado de la arcilla, los desengrasantes (cuarzo) y los fundentes (feldespatos). A veces los caolines bien molidos se purifican y concentran por electroósmosis. El papel de los fundentes es trabar las partículas que no funden y mejorar así la resistencia. Los desengrasantes corrigen el exceso de plasticidad de la materia caolínica, que crearía dificultades en la desecación y deformación excesiva en la cocción; el cuarzo no sólo es desengrasante por su nula plasticidad, sino que sus dilataciones al calentarse compensan las contracciones propias de la transformación del caolín.

Las materias primas preparadas se mezclan en proporciones adecuadas. El cálculo de estas proporciones ("dosificación") se basa en el análisis químico de las materias primas y del producto a obtener, o en la composición racional de la pasta cruda (seca) o en la "fórmula Seger" (fórmula molecular) de la pasta cocida.

La expresión "racional" de la composición de una pasta cruda puede ser, por ejemplo, igual a 50% de caolinita + 30% de cuarzo + 20 % de feldespato potásico. La fórmula Seger de un gres cerámico podría ser:



La mezcla de materias primas se dispersa en más agua que la necesaria para el desarrollo de la plasticidad y se obtiene una barbotina que se tamiza para eliminar los granos que pueda contener y por fin se filtra para concentrarla. La pasta densa puede laminarse para quitarle el aire interpuesto, lo que mejora la trabajabilidad y la calidad del producto final.

Seguidamente se moldea la pasta a la forma requerida (tomo, prensa, extrusión, estampación, colada en molde de yeso, etc). Y luego se secan los objetos en secadores que operan, por lo general, con potencial limitado, para evitar que por excesiva rapidez la desecación agriete las superficies al evaporarse en la superficie más agua de la que puede llegar a ella desde el interior, proceso muy lento por la afinidad agua-arcilla (plasticidad).

Los productos secos pasan al horno de cocción (Hoffmann, de túnel, muflas), de donde sale el objeto. Cuando interesa decorar la superficie del objeto, para una mejor presentación con pinturas, barniz, vidriado y esmaltado, se procede a una segunda cocción, previo pintado, pulverización o inmersión en una barbotina de la composición esmaltante que convenga. Se usa mucho el esmaltado con PbO, que forma silicato sobre la superficie. Una forma barata de vitrificar consiste en espolvorear NaCl al final de la primera fusión (se evita, pues, la segunda), la sal se volatiliza y se forman silicatos de sodio sobre la superficie. Así se vidría, frecuentemente.

La atmósfera del horno no debe ser reductora cuando los objetos a cocer han sido coloreados con óxidos metálicos, pues cambian de color por reducción.

Por los cuidados especiales de su fabricación merecen especial mención los refractarios y la porcelana.

REFRACTARIOS: Son productos generalmente toscos cuyas característica principal es que resisten temperaturas de 1813 K (1540 °C).

Los que se obtienen a base de arcilla (con o sin desengrasantes) resultan de mejor o peor calidad refractaria según las proporciones relativas a la alúmina de los otros óxidos que normalmente acompañan a la materia prima arcillosa (diagrama de Ludwig). El sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ da refractarios en todo su intervalo de composición.

En un extremo están los "dina", constituidos por sílice (cuarzitas, arena) de más del 96% de riqueza, que convenientemente molida se empastan sus granos con un 1% de lechada de cal y se moldean ladrillos por compresión a 300 MPa (3000 kg / cm²) que se secan y cuecen a unos 1273 K.

Para mayor estabilidad conviene calentar lentamente el material silíceo de partida, previamente, a 1773 K; así el cuarzo- α pasa a β (846 K), éste a tridimita- β (1143 K), y ésta a cristobalita- β (1743 K). El producto se enfría ahora bruscamente, con lo que se frena la conversión de la cristobalita- β por el camino inverso. En definitiva los dinas están constituidos por cristobalita, tridimita y cuarzo no transformado, en partes iguales los tres, más un 5% de wollastonita y una cantidad de vidrio silíceo variable según las impurezas. Estos refractarios se llaman ácidos, por su composición silícea.

En el otro extremo del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ están los refractarios de corindón (más del 90% de Al_2O_3), formados por gránulos de alúmina empastados, para poderlos moldear, con pasta de arcilla refractaria, o fritos directamente.

En una amplísima zona intermedia (véase figura 2.5) están, de más a menos sílice, los silicoaluminosos (15-32% de Al_2O_3), los aluminosos (32-42% de Al_2O_3) y los extraaluminosos (más del 42% de Al_2O_3), que se obtiene cementando un esqueleto de alúmina con arcilla refractaria en mayor o menor proporción, o sólo con arcilla. Como

puede verse en la figura, el componente principal de estos refractarios es la mullita, una vez cocida la composición cruda. Son refractarios neutros.

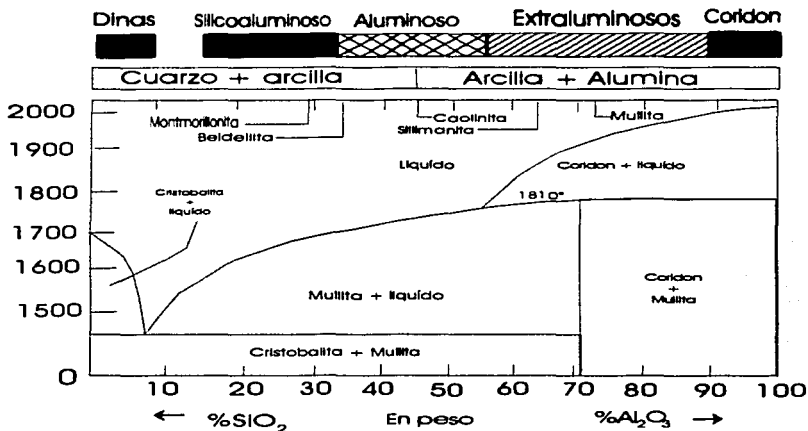


Figura 2.5 Diagrama de fusión del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Temperatura en grados centígrados.)

Para elaborarlos, se amasa la sustancia esqueleto (alúmina o trozos de arcilla refractaria cocida) con arcilla y agua. El procedimiento en seco emplea muy poca agua (6%) y la forma de las piezas se obtiene por presión fuerte. El procedimiento 'plástico' moldea con más agua (20%) y presiones bajas. Es preferible el primer procedimiento porque sus productos son más resistentes y estables, por su mayor compacidad, aunque son más caros por lo difícil de su elaboración.

Como indica el diagrama de la figura 2.5, pasado un 5% de Al_2O_3 la temperatura de fusión aquella en la que aparece fase líquida es la misma ($1540^\circ C = 1813 K$) cualquiera que sea el contenido en alúmina, hasta un 72%. Sin embargo, la proporción de líquidos es distinta, para una misma temperatura, según la composición; y dicha proporción decrece al aumentar el contenido en Al_2O_3 . Por otra parte, la aparición de líquido no significa que la estructura del refractario se destruya; que si la proporción es elevada y su composición del vidrio es tal que su viscosidad resulte de unos $3.5 Pa \cdot s$ y permita la deformación de la estructura tanto más fácilmente cuanto más alta es la presión. De ahí que la resistencia pirométrica sea un concepto distinto al de la temperatura de fusión, y que esta justificado al elegir los refractarios sílice-alúmina con la máxima proporción de alúmina posible, pero sin que esto signifique perder de vista la acción decisiva que pueden producir las impurezas capaces de fundir y dar vidrios fluidos a la temperatura de trabajo del refractario.

Además, los refractarios, en general, son materiales complejos a los que se pide algo más que su condición de ser refractarios. Independientemente de la resistencia pirométrica y la economía de precio, deben tener pequeño coeficiente de dilatación para resistir los cambios de temperatura y para no comprometer con sus variables dimensiones la estabilidad de los hornos, deben resistir a la compresión en caliente, sin ablandarse por la acción combinada de la temperatura y la presión. Deben, por último, resistir químicamente a la acción de las escorias, los gases, los metales fundidos, etc. A fin de cuentas, estas propiedades son consecuencia de la composición química, impurezas incluidas y de la porosidad; o sea, dependen de las materias primas y del método de elaboración.

La mínima porosidad importa especialmente para mejorar la resistencia química, pues porosidad significa gran desarrollo superficial y, por tanto, mayores facilidades para el ataque por los fluidos en contacto. Sin embargo, la porosidad contribuye al poder aislante poca conductividad calorífica y a compensar la deficiente resistencia a los cambios bruscos de temperatura. El moldeado de las piezas de refractario a elevadas presiones está justificado por la notable reducción de la porosidad.

PORCELANAS: La materia principal, el caolín, debe ser muy puro, y precalcinado para obtener objetos de un color blanco brillante, y de buena plasticidad para lograr espesores finos (transparentes) y formas complicadas. Al caolín se le incorporan sílice y feldespato igualmente puros. La sílice es un desengrasante (estabiliza el volumen por compensar las contracciones del caolín) y el feldespato un fundente que traba los granos. Está demostrado, por rayos X, que la porcelana es un esqueleto de unidades cristalinas pequeñísimas de mullita, cementadas por un vidrio feldespático. En la cocción, al fundir el feldespato a unos 1473 K, da un vidrio intersticial que aglutina a la mullita (y sillimanita); a más temperatura, el vidrio disuelve mullita y se hace más viscoso. Por eso, aún a 1723 K la porcelana no se deforma. En cambio la mayor proporción de vidrio eleva la transparencia y la resistencia.

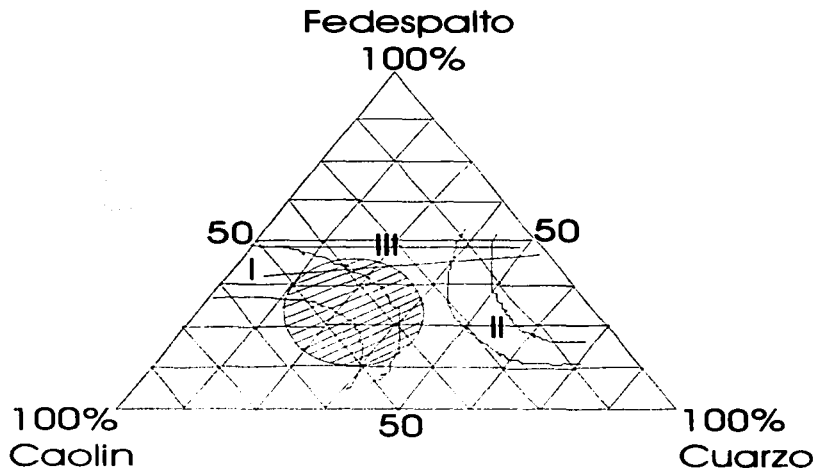


Figura 2.6 Composición de las porcelanas.

La proporción de los componentes varía en la práctica según la clase de porcelana deseada. Frecuentemente se vidria. La composición de las porcelanas más corrientes va en la zona rayada del diagrama de la figura 2.6. La zona I corresponde a los productos más resistentes al calor y al choque térmico; la II, a las resistencias químicas y mecánicas elevadas y la III, a la resistencia a la perforación eléctrica y a la superficial (porcelanas eléctricas). Pero el grado de molturación de los componentes y la temperatura de cocción tienen también influencia grande en los resultados. Por otra parte, la elasticidad del caolín es decisiva para poder recargar la composición en cuarzo y feldespato, que no son plásticos.

2.5 Cerámica avanzada

La Cerámica, como se ha podido ver, no produce especies químicas sino materiales, en donde es importante la resistencia a los cambios físicos y químicos propios que haya de dárseles. La moderna tecnología electrónica exige formas minúsculas, resistencias y pureza muy precisas; la astronáutica demanda materiales de menor densidad de los metales, lo que cumplen bien los cerámicos, pero con una resistencia pareja a las aleaciones especiales de Ni.

La rotura de una pieza se inicia por una fisura. En los metales puede no continuar el proceso de destrucción por la deformación plástica consecuente a la carga. Los materiales cerámicos, en cambio, tienen la rigidez propia de los enlaces químicos covalentes mucho más fuertes que el enlace metálico por lo que se alcanza inmediatamente la fractura. Estas fracturas se inician en puntos singulares donde se halla una irregularidad estructural por la presencia de impurezas, interposición de fases cristalinas, etc y se propagan en el campo de tensiones que domina la pieza, sin que haya plasticidad que pueda compensar los efectos.

Si se representan el logaritmo de la resistencia a la rotura frente al doble logaritmo de la inversa de la probabilidad de rotura de las piezas se obtiene para los metales una línea recta paralela al eje log-log, que acusa la independencia entre causa y efecto. Por el contrario, en los materiales cerámicos esa línea es inclinada, y el ángulo de inclinación define al llamado

módulo de Weibull[16], que se toma con indicador de la relación entre probabilidad de rotura y resistencia aplicada.

La investigación trabaja para conseguir materiales con un módulo de Weibull favorable, a base de materiales muy puros y la aplicación de presiones isostáticas para compactar y moldear las piezas a alta temperatura y en ciertos casos, incorporando fibras reforzadoras para que las tensiones iniciales se dispersen siguiendo las líneas subcríticas marcadas por las fibras.

A continuación, se exponen brevemente los métodos y materias incorporados últimamente a la tecnología cerámica.

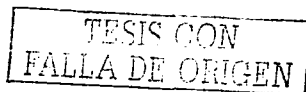
2.5.1 Métodos de la cerámica avanzada

En cuanto a métodos, se han superado las limitaciones tradicionales eliminando las barreras que imponían los siguientes aspectos:

- La plasticidad necesaria para moldear las materias y hacer de ellas un material de formas muy precisas y variadas y en piezas de tamaño minúsculo (miniaturización).
- La finura de grano exigida para aumentar la superficie específica y así favorecer la soldadura de los gránulos en la cocción posterior y la homogeneidad del material. Hoy se llega a la magnitud molecular, cuando antes no se superaban finuras inferiores a los 10^{12} moléculas por grano.
- La pureza de las materias de partida, comprometida por las dificultades para purificarlas y por la contaminación que en ellas introducía el desgaste de los cuerpos moleadores, tanto más acusada ésta cuanto más fino había de ser el molido.
- La alta temperatura necesaria para la calcinación final.

2.5.2 Materias de la cerámica avanzada

En cuanto a las materias, los nuevos métodos han abierto posibilidades, enormes para obtener materiales de alta calidad partiendo de materias antes imposibles.



Naturalmente, los productos de la cerámica clásica no han dejado de beneficiarse de estos adelantos, y así, por ejemplo, si una buena arcilla puede dar barbotinas con un tamaño micelar de 10^3 a 10^9 moléculas, hoy se pueden mezclar los componentes fundamentales de SiO_2 y Al_2O_3 a escala molecular, y obtener los mismos u otros productos con más alta calidad, figura 2.7.

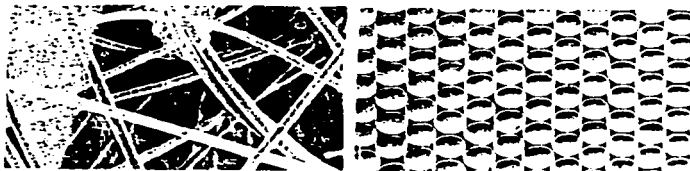


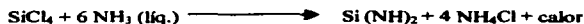
Figura 2.7 a) Fibra 'saffil' (ICI) policristalina, 95% Al_2O_3 + 5% SiO_2 , de 3 μm de diámetro, al microscopio electrónico. b) Esferas de alúmina, gel precipitado, de 1000 μm de diámetro. [17]

Así, por la vía Sol-Gel se han preparado esferas de $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ mediante un gelificante orgánico y coagulando la mezcla con amoníaco. Las esferas se forman al agitar el gel. El calentamiento posterior se desarrolla en una atmósfera de CO_2 , elimina los gelificantes y por fin se llega a la sinterización de una mezcla íntima de óxidos protegidos por una atmósfera de Ar / H_2 . Del mismo modo se preparan catalizadores, adsorbentes cromatográficos y ferritas ($\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_3$) y cerámicas cristalinas, como el producto comercial "Synro" que es una roca sintética constituida por perovstita (TiO_3Ca), y circonolita ($\text{Ti}_2\text{O}_7\text{ZrCa}$) empleado como matriz para inmovilizar en su seno residuos radiactivos de alta intensidad, en sustitución de los vidrios ordinarios, menos seguros.

También se producen abrasivos especiales a base de Al_2O_3 cristalino. Por la vía clásica hay que fundir la alúmina ($>2073\text{ K}$) con un "dopante", que suele ser MgO ó ZrO_2 moler muy fino en circuito cerrado. En cambio, por la vía sol-gel se parte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que se

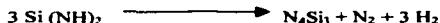
"dopa" con disolución acuosa de $Mg(NO)_2$, gelificante; el gel, frágil, se desmenuza y tamiza, y por calcinación (basta 1625 K) se alcanza el abrasivo final formado por Al_2O_3 , en cuyo seno queda disperso como fase secundaria el $MgAlO_4$. El tamaño de grano es de unos 300 nm, muy inferior al usual que, además, es poco homogéneo[21].

Por reacción en fase líquida no acuosa se obtiene el N_4Si_3 de alta pureza y grano muy fino y regular, que se utiliza para componentes estructurales en las industrias de láser, micro-electrónica, etc. Las reacciones son muy complejas, pero se pueden resumir en:



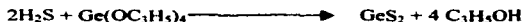
(diimina)

El amoníaco anhidro actúa como disolvente y como reactivo. La diimina, amorfa, se filtra y lava, y luego se moldea y calcina para obtener el nitruro:



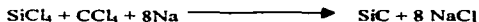
Si la calcinación es rápida (1773 K) se obtiene la forma βSi_3 ; si es lenta y prolongada, a 1533 K, la forma obtenida es la α . A presión de 40 MPa y temperaturas de 1973 K, con adición de un 4% de Mg_3N_2 se obtiene forma β de grano muy fino y uniforme, de superficie específica $10 m^2 / g$ y densidad de $3152 kg / m^3$, un 98.5% de la teórica.

Con la misma técnica de fase líquida no acuosa, Johnson y cols.[18] obtuvieron en 1986 el GeS:



Se opera en solución de propano. El GeS resulta amorfo. Tiene interés para mejorar las fibras ópticas de transmisión luminica en el infrarrojo.

Ritter (1986) logró el SiC por la misma vía[19]:



El carburo es amorfo, pero cristaliza al calentarlo a 2000 K en atmósfera de H₂/Ar. El tamaño de grano de este carborundum es de 1-5 µm, y su superficie específica es de 26 m² /g.

También se utiliza la fase gaseosa, por la que se obtienen, entre otros productos de interés, el nitruro de silicio micronizado:



Partiendo de B₂O₃ fundido se obtienen fibras de unos 6 µm, que se pueden nitrurar en atmósfera de NH₃ para obtener nitruro de boro fibroso:



Para la calefacción final se han empezado a utilizar, últimamente, los hornos de plasma. Con ello se han acelerado las reacciones y mejorado las granulometrías, especialmente en homogeneidad.

Tiene especial interés el avance logrado en la búsqueda de materiales superconductores de carácter cerámico. La solución sólida de fórmula Ba_xLa_{2-x}Cu O₄ (Bednoz y Muller)[22] dió la pauta al conseguir, con esa fórmula, el punto crítico de superconductividad a 25 K. A partir de aquí, se llegó a 92 K con la composición Ba₂YCu₃O₇, y sustituyendo el ytrio por el samario, se han logrado subir la temperatura crítica (T_c) a 96.5 K. Hoy, la composición Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀, ostenta el récord con una T_c=125 K.

También se ha avanzado en la obtención de recubrimientos cerámicos como protectores de la corrosión, la abrasión y la temperatura. Se recubren así los semiconductores, para protegerlos de los roces, y los circuitos integrados para preservarlos de la humedad.

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se recogen algunos datos de propiedades de los productos cerámicos.

Tabla 2.1 Temperaturas de trabajo de refractarios especiales. [19]

Especie	Temperatura de fusión, K	Temperatura máxima de trabajo, K	
		En atmósfera oxidante	En atmósfera reductora
Alúmina	2050	1900	1900
Nitruro de boro	2300	1200	2200
Carburo de boro	2450	600	2450
Zirconio estable	2550	2200	
Carburo de Si	2600	1650	2320
Carburo de W	2757	550	2000
Dí boruro de Ti	3230	797	>2000

Tabla 2.2 Propiedades comparadas de materiales cerámicos y metales. [19]

Propiedad	Cerámica	Metal	Relación propiedad
Densidad	baja	alta	(0.5/1): 1
Dureza	alta	baja	(3-10): 1
Ductilidad	muy baja	alta	(0.001-0.01): 1
Tenacidad (fractura)	baja	alta	(0.01-0.1): 1
Módulo de Young	alto	bajo	(1-3): 1
Dilatación calorífica	baja	alta	(0.1-0.3): 1
Conductividad calorífica	baja	alta	(0.05-0.2): 1
Resistencia eléctrica	alta	baja	(10^6 - 10^{16}): 1

Tabla 2.3 Resistencia química de los materiales cerámicos [19]

Material	Ante ácidos	Ante bases
MgO, ThO ₂	Inferior	Superior
BeO	↓	↓
Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂	Superior	Inferior
SiO ₂ , TiO ₂ , CSi		
CB ₄ , N ₄ Si ₃		

2.6 Obtención de alúmina a partir de arcilla

La importancia adquirida desde hace años por la industria del aluminio, a impulsos de las industrias de aviación y de la construcción, principalmente, y la inexistencia de yacimientos de bauxita en muchos países, hizo que se intentara su producción a partir de las arcillas, en

las que es fácil contar con más del 30% de Al_2O_3 . Es de suponer que la progresiva escasez de bauxitas acabará por abrir el camino a las arcillas en un plazo no muy largo.

La extracción de la alúmina de estas materias primas se podría hacer, en principio, como para las bauxitas, atacándolas con álcalis o con ácidos fuertes, para solubilizar el aluminio como aluminato o como sal de aluminio, respectivamente.

En la práctica, los métodos alcalinos no han tenido aceptación porque implican, con las arcillas, un consumo excesivo de álcali para obtener un subproducto (silicato sódico) de poco valor. Sólo han sido posibles, económicamente, empleando CaO como sustitutivo del álcali y aprovechando el residuo silicatado para darle salida como cemento.

El método Dickerhoff [20] es un procedimiento para las bauxitas. En él se mezcla la arcilla con caliza en proporción ajustada para que la calcinación de la mezcla finamente molida, en horno rotatorio (1750 K) produzca un clínquer a base de aluminato monocalcico y silicato bicalcico. Este clínquer, que se autopulveriza al enfriarse, se digiere con disolución de Na_2CO_3 , con lo que el aluminato precipita $CaCO_3$ y pasa el Al a la disolución como $NaAlO_2$; el $SiO_2 \cdot 2CaO$ es insoluble, por lo que se separa junto con el $CaCO_3$ precipitado, en un sistema de espesador-filtro, y se destina a la fabricación de cemento. La disolución de aluminato se trata por CO_2 , con lo que precipita $Al(OH)_3$ y se regenera la disolución de $NaCO_3$.

Los métodos ácidos comienzan por calentar la arcilla a 870-1070 K para formar el metacaolín, que es fácilmente atacable. Después se muele finamente el producto, para que el principio de vitificación de los gránulos no frene el ataque, y luego se lleva al contacto con el ácido.

Como ácidos han sido propuestos HCl , HNO_3 , H_2SO_4 y H_2SO_3 , entre los más importantes. El problema de estas fabricaciones es triple: a) estos ácidos son muy corrosivos; b) hay que impedir que el Fe de la arcilla, que está también en la disolución, se separe de ésta con la alúmina, pues la rechazaría la industria del aluminio, que es su principal consumidor, y c) hay que recuperar lo mejor posible el ácido utilizado.

El ácido clorhídrico se empleó poco por su excepcional corrosividad. Tenía la ventaja de que el $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ es insoluble en HCl, mientras el FeCl_3 sí es soluble. La alúmina se produce bastante para por calcinación a 570 K.

La calefacción con ácido nítrico del 25% (autoclave de acero, a 425 K durante 6 horas) permite obtener una disolución con poco Fe si se emplea exceso de arcilla. La disolución se evapora y cristaliza el nitrato de aluminio, que se descompone a 670 K en $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Los productos nitrosos se condensan para regenerar el ácido nítrico. La economía del procedimiento depende de esta regeneración, principalmente.

El inconveniente del ácido sulfúrico es la separación del hierro de la disolución, y que el sulfato de aluminio separado por cristalización hay que calcinarlo a temperatura bastante elevada (1500 K) para producir la alúmina y gases sulfurosos con los que se sintetiza nuevamente el ácido. Otra variante pudiera ser, utilizando aluminio a través de la disolución de alumbre amónico obtenido por digestión a presión de la arcilla con bisulfato amónico.

El ataque con ácido sulfuroso, a presiones de 0,6 MPa, da disoluciones que precipitan el sulfito monobásico $2\text{SO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y liberan el exceso de SO_2 . La calefacción del sulfito libera el SO_2 restante y precipita la alúmina fácilmente filtrable. Esta alúmina requiere elaboración posterior para separar el hierro y titanio que la impurifican.

Posteriormente se ha propuesto un sistema combinado por el que el ataque de la arcilla se realiza con mezcla de HCl y H_2SO_4 . Se obtiene así una disolución de sulfato y cloruro de aluminio que se separa por filtración del residuo sílico. La disolución al tratarla con Na_2SO_4 precipita sulfato de aluminio, que se separa por filtración de la disolución de NaCl (ésta, por electrólisis, puede regenerar el HCl necesario y dar como subproducto NaOH). El sulfato de aluminio da, con K_2SO_4 , alumbre exento de hierro, y el alumbre potásico se descompone por el calor para obtener gases sulfurosos (que sirven para regenerar el sulfúrico) y una mezcla de Al_2O_3 y K_2SO_4 , que extraída por agua da una lejía de K_2SO_4 (que vuelve al ciclo) y la alúmina.

Como se ha dicho, mientras las reservas de bauxita no escaseen, la arcilla no podrá competir con este mineral, del que se extrae la alúmina por un método de gran éxito como es el de Bayer. Así se producen en el mundo unos 50 millones de toneladas anuales, de las que el 90% lo utiliza la industria del metal (Al) y sólo un 5% va a la industria cerámica, para refractario, principalmente. El resto se destina a cementos especiales.

Por el método Bayer, la bauxita se disuelve a presión en disolución de sosa: La lejía obtenida contiene el aluminio como aluminato sódico, mientras las impurezas usuales (TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2) quedan insolubles. La lejía se siembra con cristales de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gibbsita) para conseguir la cristalización, o se gasca con gas carbónico para precipitar la (bayerita) $\beta \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Capítulo 3: Fundamentos teóricos sobre el proceso Sol-Gel.

3.1 La Técnica Sol-Gel

La Técnica Sol-Gel ha abierto en los últimos años opciones de síntesis de materiales[23], que antes sólo era posible lograr con condiciones de altas temperaturas y ambientes controlados que se requerían para el desarrollo de nuevos productos. La velocidad con la que se ha desarrollado la técnica Sol-Gel, está limitada principalmente por el costo de las materias primas, pero la oportunidad de sintetizarlas, ha representado una alternativa para hacer de la técnica Sol-Gel una de las más factibles económicamente. La importancia que ha tomado el Sol-Gel, como técnica de síntesis de materiales se comprueba con los resultados obtenidos en la síntesis de vidrios a partir de geles que se han presentado en Padua, Wurzburg y Montpellier, todos éstos son trabajos citados por V.Gottardi.[24]

La técnica Sol-gel[25] ha sido analizada aunque incidentalmente, desde 1846[25a], con la hidrólisis y policondensación del ácido silícico con baja humedad, hasta la formación de un vidrio; después, en 1939 para la producción de películas de óxido de silicio (SiO_2) [25b].

En esos años, la obtención de fibras, películas no soportadas, fibras ópticas y estructuras monolíticas, comenzó a ser desarrollada por diversos investigadores, de igual manera, los mineralógos, quienes utilizaron soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para el estudio de equilibrio de fases, principalmente en cerámicas, (como se vio en el capítulo anterior), y se desarrolló también la preparación de pequeñas esferas de óxidos radiactivos como empaques para celdas nucleares. Algunos otros usos se desarrollaron en 1952 [25c] con la fabricación de espejos retrovisores y en 1964[25d] con la fabricación de películas antirreflejantes, reflectores solares y otros productos obtenidos a partir de los óxidos de silicio y de titanio ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) y mezclas de ambos en distintas proporciones.

Estos trabajos han sido citados por Helmut Dislich[26]. Al final de la década de los 40's, en 1948 [25e] se reconoció la importancia de las reacciones en solución que dan lugar a la formación de la interfase, solución-substrato, requisito indispensable para este proceso, así como las reacciones en estado sólido a bajas temperaturas para la formación de hidróxidos y coprecipitados, algunas combinadas con polvo de varios óxidos.

Actualmente hay un creciente interés por la técnica Sol-Gel y sus productos, su futuro depende de las posibilidades que ofrece para mejorar los materiales ya existentes o de producir nuevos materiales.

3.2 Sol-Gel: Definición

Es la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrólizable[27,28]. La técnica Sol-Gel, toma su nombre de la transición que se da de una solución o un sol a un gel. Un sol, es una suspensión coloidal, en la que la fase dispersa son pequeñas partículas sólidas y el medio de dispersión es un líquido. La fase dispersa de los soles puede estar formadas por polímeros, monómeros o partículas sólidas no poliméricas, por ejemplo, compuestos no moleculares. Las partículas sólidas utilizadas en la técnica Sol-Gel son sales inorgánicas y compuestos metalorgánicos como los alcoholes correspondientes al grupo alcoxi, que es un oxígeno ligado a un radical alquilo (R) representado como (OR), del alcóxido utilizado como materia prima, a menos que se desee llevar a cabo la reacción de alcoholólisis, que consiste en un intercambio del grupo OR entre el alcóxido metálico y el alcohol. En algunos casos se utiliza también agua desionizada de acuerdo a la velocidad de la reacción de hidrólisis del compuesto. En algunas ocasiones es conveniente utilizar mezclas de disolventes las cuales pueden ser de diferentes alcoholes o de algún alcohol y agua.

La densidad de la estructura del sol formado, depende de la solubilidad de los óxidos u otro tipo de moléculas dispersas en el medio acuoso. Si las partículas están disueltas en el líquido es una solución.

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

Si las moléculas de la fase dispersa tienen una funcionalidad igual o mayor a dos, el tamaño de la macromolécula formada aumenta progresivamente, porque al tener dos posibilidades de ligarse a otra molécula, comienza a formar cadenas muy grandes (se polimeriza). Un gel esta formado por fases continuas lo cual le da cierta elasticidad. Su tiempo de formación (grado de reacción) es el que tarda en formarse desde el primero, hasta el último enlace que complete esta macromolécula; éste puede obtenerse por medio de la ecuación siguiente[29]:

$$tg = (C_0 k (f^2 - 2f))^{-1}$$

donde: tg = tiempo de formación del gel

k = constante de velocidad de condensación

f = funcionalidad aparente de la molécula

C_0 = concentración inicial de la solución

Para los casos en los que la funcionalidad aparente es igual a dos, el tiempo de formación del gel se determina experimentalmente.

Algunos geles después de su formación, sufren el proceso de sinéresis (disminución de volumen) ya que la formación de un enlace o la atracción entre partículas induce la contracción de la cadena y la expulsión de la fase líquida por los poros del mismo. La mayoría presentan una estructura irregular o amorfa y después de un tratamiento térmico, el material sólido obtenido presenta en muchos casos una estructura cristalina.

El tamaño de las partículas o esferas del sólido obtenido se distribuye en un intervalo de variación muy estrecho, el tamaño del poro es muy regular, debido a que el proceso de

secado del gel, se da a bajas temperaturas, entre la ambiente y menos de 100°C, que son variaciones menos extremas con relación a las distintas técnicas, que utilizan entre 500 a 2000°C, como condiciones iniciales y finales de formación del sólido. Las propiedades reológicas de los soles, permiten la formación de fibras, películas, cerámicas, etc. Por medio de la técnica Sol-Gel.

El término alcogel, es utilizado para diferenciar los geles preparados a partir de alcóxidos, de los preparados por intercambio iónico en las soluciones o soles. El alcogel es el polímero de un óxido, que se condensa en presencia de disolvente. La transición de los alcogeles cuando pasan a estado sólido, es irreversible y ocurre sin sinéresis. El proceso de transición depende de la composición química de la solución y de la forma en la que el disolvente es removido. Si es por evaporación ordinaria, se obtiene un xerogel, con una disminución de volumen, pero si se utiliza una evacuación de disolvente hipercrítica (a temperatura y presión crítica del disolvente), entonces se obtiene un aerogel, que es un óxido microporoso.

3.3 Papel Químico del Proceso "Sol-Gel".

El proceso Sol-Gel se ha convertido en un campo de investigación muy amplio durante las dos últimas décadas. Desde los primeros trabajos de Geffcken[30], Roy[31] y Dislich[32], los campos de investigación se han extendido notablemente. La historia nos muestra que dos campos de investigación denominados, químico y material científico tienen que combinarse para poder progresar, en el campo de estudio.

Básicamente el proceso Sol-Gel significa la síntesis de una red inorgánica por una reacción de una solución de una reacción química a baja temperatura. Las redes inorgánicas además puede construirse por otras reacciones químicas, por ejemplo, el vapor, a procesos de temperaturas altas como el punto de fusión. El proceso sol-gel significa también, la formación de una red amorfa (por lo menos en la primera etapa) en contraste con los procesos de cristalización en su solución, Algunas veces no es fácil distinguir entre cristalización y red amorfa en formación, en el caso de alumina, las fases cristalinas

aparecen a temperaturas bajas, menores a 100 °C en solución, a pesar de que la red básica en la etapa de formación puede ser una amorfa.

La precipitación de hidróxidos, la mayoría amorfos, es una técnica química extensa y bien conocida, especialmente para separar elementos diferentes de las soluciones de multicomponentes. Debido a su diferente composición, los hidróxidos, pueden precipitarse a diferentes cantidades de pH. De tal manera que, muchas transiciones de metales y los elementos del grupo III y VI pueden precipitarse como hidróxidos de gel en soluciones acuosas, pero esa química no ha sido reconocida como sol-gel. Esto se debe al hecho de que la importancia en la síntesis de materiales inorgánicos, no metálicos fue primero indicada por científicos y muchos de estos métodos de precipitación son adjudicados a procesos analíticos.

Las características más obvias de ésta reacción, la transición de un líquido (solución simple o coloidal) a un sólido (gel doble o múltiple) nos conduce a la expresión proceso sol-gel. Este tipo de reacción, por supuesto, no es necesariamente restringido a un sistema acuoso, pero reacciones acuosas como ésta han sido conocidas por mucho tiempo.

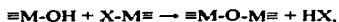
Los procesos naturales como la formación de minerales como, ágata y calcedonia[33,34], se han presentado en disolución y precipitación de gel y formación de un ácido silícico coloidal. La formación de hidróxidos de aluminio, de acetatos de aluminio sigue siendo utilizada hoy en día para usos médicos. Estos son sólo algunos ejemplos de la formación de polímeros inorgánicos por un procedimiento sol-gel. Cualquier precursor, el cual puede formar monómeros y oligómeros "inorgánicos" reactivos, se pueden usar en las técnicas sol-gel. Aunque finalmente divididas, las partículas de sílica pueden ser peptizadas y utilizadas en la preparación de soles. Por lo tanto, es necesario generar superficies de carga apropiada para prevenir la coagulación y precipitación.

Mucho trabajo en el campo del sol-gel ha sido presentado por el uso de alcóxidos como precursores. Estos proveen una fuente conveniente para los monómeros inorgánicos que muchas veces son solubles en solventes comunes.

Otra ventaja de la ruta del alcóxido es la posibilidad de controlar las cifras al controlar la hidrólisis ec. (1) y condensación química y no por superficie o química coloidal. La ec. (2) muestra las reacciones de condensación más importantes. La condensación de dos grupos M-OH o la reacción de un grupo M-X con un grupo M-OH.



M = metal o Si; X = reactivo ligante como un halógeno, OR, NR₂, acilato;



La química de procesos como éste, pueden controlarse más fácilmente que el fenómeno químico coloidal, como las cargas en superficies o especies absorbidas en superficies de partículas. Eso significa que, por lo menos en la primera etapa de las reacciones, la ruta del alcóxido o, aún mejor, la ruta del uso de monómeros reactivos podría ser ventajoso, comparado con la ruta que utiliza los coloides como materiales de inicio. Otra ventaja de la ruta del monómero es la solubilidad de estos monómeros (por ejemplo alcóxidos, halógenoides, acilatos) en una gran variedad de solventes orgánicos, especialmente alcoholes, que permiten una adición de agua conveniente para comenzar la reacción, de acuerdo con la ec. (1).

Para resumir, podemos decir que el presente estudio en el campo del sol-gel puede describir muy claramente las características básicas del proceso sol-gel. Desde una aplicación relacionada, con la ciencia de los materiales, estas características se relacionan también con la aplicación. Es un hecho sorprendente que la química básica se haya convertido en un elemento más y más involucrado en las cuestiones relacionadas con sol-gel, después de una reciente cantidad de trabajos científicos de materiales.

Los esfuerzos de los científicos de los materiales resultan de las ventajas potenciales del proceso sol-gel, para la síntesis de materiales que pueden resumirse de la siguiente manera:

- Provee una manera fácil de purificar precursores.
- Provee una manera fácil de obtener distribuciones homogéneas de precursores.
- Provee una manera fácil de presentar la ubicación de elementos.
- Permite el uso de químicos para controlar las reacciones.
- Permite la creación de una red "pre" inorgánica en solución.
- Permite la aparición de grupos orgánicos permanentes en solución (que conducen a materiales híbridos, orgánicos e inorgánicos).
- Permite la densificación de sólidos inorgánicos a temperaturas relativamente bajas.
- Permite el ajuste de viscosidades apropiadas.
- Permite la preparación de nuevas composiciones de vidrio (por el proceso de temperaturas bajas, evitando la extensa etapa de cristalización).
- Permite la síntesis de polvos cerámicos activos.

Estos potenciales llevan a muchos intentos para lograr las aplicaciones. Por otra parte existen muchas restricciones respecto a las aplicaciones[35]; el costo de los precursores, dificultades en la síntesis de monolitos y demás, las dificultades en la química, respecto a las propiedades de conducción de reproducción o procesamiento. De esta manera, se destinan muchos esfuerzos para los mecanismos de reacción de hidrólisis y condensación y como resultado de esto, fueron obtenidos muchos nuevos e interesantes resultados, parcialmente por el equipo analítico más sofisticado. Pero a pesar de este esfuerzo, a una simple reacción de hidrólisis y condensación de Si(OR)_4 , no puede seguir en un nivel de inicio molecular de un monómero, oligómero a un polímero, lo que indica la gran cantidad de química envuelta en el proceso de material sol-gel, especialmente si las distintas etapas se toman en consideración de la siguiente forma, en la Tabla 3.1.

El número de precursores posibles, de posibles composiciones y de parámetros de reacción entre las distintas etapas que llevan aún inmenso número de variables. Esto quiere decir, la química detrás de este proceso es muy compleja, además las características de los mecanismos de reacción intermedios y aún los polímeros son también más difíciles. Una vez que comienza un sistema como la hidrólisis, no se puede detener, aún que se deje de adherir agua.

Tabla 3.1 Química involucrada en el proceso Sol-Gel[35]

PASOS DEL PROCESO SOL-GEL	QUÍMICA INVOLUCRADA	
Precusores	Química Organo metálica	Monómeros Latentes
	Química de Coordinación	Monómeros Latentes
	Química Inorgánica	Monómeros Latentes
	Química Orgánica	Monómeros Latentes
	Química Coloidal	Coloides
	Química Inorgánica	Coloides
Hidrólisis	Química Organo metálica	
	Química Inorgánica	
	Fisicoquímica	
Condensación	Química Inorgánica	
	Química Coloidal	
	Química Polimérica	
Gelación	Química Coloidal	
	Química Inorgánica	
	Fisicoquímica	
Secado	Química Inorgánica	
Densificación	Química Orgánica	
Calentamiento	Ingeniería Química	
Incorporación de Orgánicos	Química Orgánica	

La reconsideración de los oligómeros, polímeros pueden llevarse a cabo durante un largo periodo. En un último estado insoluble, estructuras entrelazadas tridimensionalmente ó partículas que aparecen en esta etapa de análisis del polímero no pueden ser analizadas eficientemente. Es decir, toda la química sigue pareciendo una caja negra, sabemos que pusimos en ésta caja y podemos analizar el resultado pero los espacios entre las etapas no están lo suficientemente bien iluminados.

Podemos concluir que para sintetizar un material en muchos casos solo un reducido número de parámetros de variación pueden investigarse y es necesario descubrir los parámetros importantes respecto a las propiedades materiales deseadas en un proceso. Para llevar a cabo estos objetivos experimentales con la química de sol-gel, que sigue siendo indispensable. Pero el campo de desarrollo de este material no debe ser restringido a la química, la investigación es interdisciplinaria, alcanza en muchos casos, además de la química; a la ingeniería química, ciencia de los materiales, mineralogía, física ó también ciencia computarizada ó ingeniería computarizada.

3.4 Consideraciones generales en la síntesis sol-gel

3.4.1 Parámetros

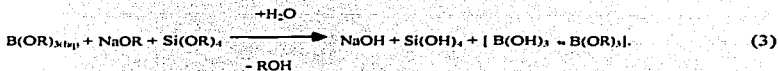
La complejidad, como se indicó, principalmente se debe a la gran cantidad de parámetros involucrados en una síntesis de material sol-gel. Se puede distinguir entre tres grupos importantes de parámetros que influyen en las propiedades de los materiales:

- Composición.
- Reacción (desde el inicio hasta la formación del gel).
- Proceso (después de la formación del gel).

3.4.2 Composición

La composición se puede definir por los compuestos de inicio. Pero este hecho aparentemente simple abarca en la práctica, diferentes complicaciones, especialmente si los

alcóxidos de bajos puntos de ebullición se usan como precursores; los compuestos volátiles pueden evaporarse durante la reacción del sol-gel, como sucede con el boro durante la síntesis de cristales de boro silicato:



Desde que existe una reacción de equilibrio que fácilmente sigue su termodinámica, especialmente en sistemas abiertos puede observarse y tomarse en cuenta.

Otra posibilidad de perder material al inicio es la reacción incompleta de un compuesto de reacción lenta como el Si(OR)_4 , especialmente en una medida neutral o con alquilo más altos como, R; monómeros no activados o no totalmente activados que permanecen y se evaporan durante el secado y calentamiento. Se pueden observar los mismos resultados si la reacción incompleta se lleva a cabo equilibrada por las mismas razones como se indica en la reacción (3), por ejemplo; debido a la elección de parámetros desventajosos (por ejemplo, poca agua, alta disolución con alcoholes como solventes) pueden conducir a un alto contenido de oligómeros (solubles o volátiles) y a una disminución en la producción, en el caso del Si(OR)_4 como precursores para la formación de SiO_2 . La reesterificación puede llevar también a la creación de materiales volátiles. El análisis de oligómeros descrita anteriormente[36], la figura 3.1 indica que la formación de silanos oligoméricos puede por lo menos parcialmente ser, debido a la formación de alcohol por una condensación posterior a 150-200°C. Un análisis detallado de la volatilidad del Si, conteniendo fragmentos de éste, llevan a concluir que se presentaron parcialmente monómeros hidrolizados, así como diferentes tipos de oligómeros. Reacciones como esta pueden afectar tanto la composición como la homogeneidad. Una elección propia de condiciones de reacción y precursores puede ayudar para sobre llevar estos problemas. En resumen, podemos decir que la composición original puede cambiar por especies volátiles o parcialmente volátiles o intermedios ser evaporados durante el proceso, por especies solubles (ejemplo durante el lavado) o una reacción contraria

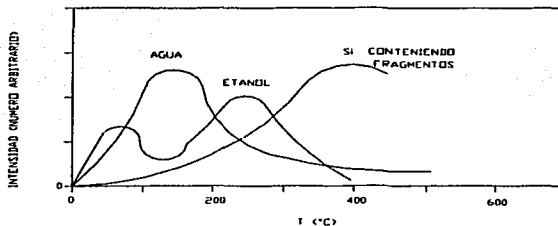


Figura 3.1 Volatilidad detectada en una $(CH_3)_3SiO_3/SiO_2$ condensación analizada por MS.[36]

3.4.3 Formación del gel

Es como una regla en el proceso sol-gel tratar de obtener la distribución más homogénea de componentes durante la etapa de gelación, independientemente de la forma del material que se produce (ejemplo: pequeñas partículas como polvos cerámicos, plásticos o monolitos).

No se desea tanta homogeneidad en la fase de separación, como las fases cristalinas en general que pueden ser utilizadas fácilmente por tratamiento térmico. Así que, tratamos de obtener geles amorfos, es una cuestión interesante, si un sistema dado es capaz de formar geles homogéneos o no. Los sistemas para formar vidrio han sido investigados profundamente y se han desarrollado un par de teorías. Una vez que los sistemas están encima de temperaturas de fusión, podemos establecer exactamente si forma vidrios estables o no. La cantidad de sistemas de formación de vidrio, desafortunadamente, a pesar de algunas analogías, estas ideas no pueden ser transmitidos a su habilidad de formación de gel sin correcciones importantes. A pesar de que algunos elementos de formación de vidrio son excelentes formadores de gel, hay aún más excepciones. Desde un punto práctico, los vidrios de silicato siguen siendo el grupo más importante. En el proceso sol-gel, el SiO_2 es

el sistema más investigado. Ambas formaciones, de vidrio y de gel son excelentes, aparecen discrepancias con otros elementos como se indica en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Formación de cristales de diferentes elementos [37].

Elementos	Formación del Cristal Cristalización de los Óxidos	Formación del Gel
Si	Excelente	Excelente
Ti	Malo	Excelente
B	Bueno	Malo
Zr	Malo	Excelente
Al	Razonable	Bueno
Ge	Bueno	Bueno

Para la formación de vidrio fundido, la única forma de obtener un vidrio es enfriándolo. La cristalización depende del enfriamiento y su nucleación que pueden ser extremadamente lentos. Significa que solo pueden existir algunos parámetros, los cuales son muy conocidos y controlables en muchos casos. Para obtener información, el parámetro químico, además de la habilidad de formación del gel define claramente si se obtienen geles amorfos y homogéneos o no. Por ejemplo la preparación de geles de alumina, de acuerdo con Yoldas[37], nos conduce a tipos de gel cristalinos principalmente. Teichmer[38], muestra que los geles de alumina obtenidos por secado hipercritico son amorfos arriba de 600°C. En otras investigaciones se muestra que los geles de alumina amorfos a temperaturas altas y estables podrian obtenerse por una compleja formación de alcóxidos como precursores. Pero por supuesto que, no pueden obtenerse "vidrios" de Al_2O_3 . Esta fase de alumina amorfa fue de mucha ayuda en la síntesis de gel que se utilizo para obtener polvos altamente reactivos de multicomponentes cerámicos. Esto muestra que tan fuerte puede ser la influencia del cambio en el ambiente químico, respecto a las propiedades de los geles sintetizados. Pero las posibilidades de la química no son del todo explotadas en este caso.

Por otra parte, el poder de formación del gel de un elemento dado también se ve influenciada por la composición. La adición de especies iónicas como el gel de alumina

puede alterar la carga de la superficie y cambiar la estabilidad de los soles, conduciéndolos así a la precipitación de diferentes estructuras del gel.

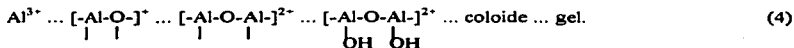
Estos ejemplos muestran que el proceso de formación del gel es sólo parcialmente basado en la habilidad de los formadores de redes para la formación de redes inorgánicas parecida al gel. Por supuesto que, la habilidad de crear una red tridimensional es un prerrequisito indispensable. Pero, qué tanto puede ser utilizada esta habilidad para la formación del gel, depende principalmente de la química aplicada. Una vez más podemos decir que, el número de parámetros es tan extenso como para permitir investigaciones sistemáticas de un número de sistemas muy representativos, los principales parámetros son: el elemento, el solvente, las condiciones de reacción (pH, temperatura), la composición, los formadores complejos, la secuencia de adición de los diferentes compuestos y los tipos de precursores.

3.4.4 Precursores

Existen solo algunos experimentos generales para los precursores sol-gel. Tienen que ser solubles en la reacción media y lo suficientemente reactivos para participar en el proceso de formación del gel. De esta manera, especialmente en los componentes de formación de redes (monómeros o coloides) tienen que reactivarse en forma después de la preparación de una solución o un sol homogéneo coloidal (homogéneo en ese caso significa, un sol con partículas de tamaño lo suficientemente pequeño para obtener una adecuada distribución de componentes). Para coloides estables (los cuales en general permanecen estables debido a la carga de la superficie o sus partículas coloidales) la neutralización de las cargas en la superficie (punto isoeléctrico) conduce a la gelación, incluyendo las siguientes reacciones básicas:

- Neutralización de las cargas de superficies.
- Agregación.
- Condensación posterior de los grupos de la superficie reactiva.
- Gelación (acompañada por una viscosidad fuerte en aumento) hacia un gel sólido.

El cambio de la carga de superficie que puede ser llevada fácilmente por el cambio de pH. Matijević[39], pudo preparar polvos cerámicos monodispersos al cambiar lentamente el valor del pH contra el punto isoeléctrico en diferentes sistemas acuosos, ejemplo: alumina de sulfato de aluminio. En éste caso, viniendo de un ácido, al aumentar el valor del pH, se lleva a cabo una polimerización de alumina que conduce a la gelación:



Livage[40] usó la bien conocida química de formación de poli anión de bastantes metales de transición (ejemplo: Vanadio, Tungsteno) para sintetizar geles con propiedades de interés usando este principio, pero aplicando en éste caso valores de pH más altos. Estas reacciones se pueden llevar a cabo en soluciones acuosas usando compuestos comunes como precursores. Pero, a pesar de ese hecho en la literatura química se reúnen muchos conocimientos acerca del proceso de formación del gel de formadores de redes inorgánicas, los conocimientos son en algunos casos explotados por la moderna síntesis del material sol-gel. La poca solubilidad de compuestos inorgánicos en solventes orgánicos es probablemente una de las principales razones.

Los siguientes elementos pueden ser utilizados como precursores siempre y cuando sean solubles:

- Sales: el papel del anión tiene que considerarse, ya que las sales sin anión se descomponen fácilmente como: nitratos, acetatos. Por otro lado son mejores las sales de redes como: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ que también puede ser utilizada;
- Óxidos: especialmente los modificadores de redes, por ejemplo; Na o K son mejores;
- Hidróxidos;

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Complejos; precursores mezclados pueden utilizarse en razones de solubilidad o para cambiar la reactividad de los precursores, como lo demuestran los alcóxidos de Ti[41,42];
- Alcóxidos, acilatos, aminas; los alcóxidos son los precursores del sol-gel más comunes, desde que se encuentran disponibles en el comercio para los elementos más importantes; en base al trabajo de Bradley[43] su química básica es bien conocida, los acilatos son usados comercialmente en pegamento de silicón, las aminas se utilizan como silicón en forma de precursores silazanes como el Si_3N_4 .

Es difícil determinar el tipo de precursor utilizado para un elemento dado. La reactividad de un precursor no depende solamente de su naturaleza química, sino también en las condiciones de la reacción aplicada. Por ejemplo, para la formación del conductor zirconio titaniado, no causa ninguna diferencia si el conductor se introduce como nitrato, diacetato o tetra acetato[44]. Los polvos cerámicos tienen una densificación idéntica al igual que su comportamiento de síntesis. Principalmente esto se debe a la temperatura de descomposición muy baja de estas sales que conducen a la formación de PbO a cerca de 100-120 °C. La utilización de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ por BaTiO_3 cerámicos, lo conducen a la fase de separación desde que los cristales de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ son formados, los cuales se establecen a una temperatura muy alta. El inicio de descomposición del acetato de bario es cerca de los 250 °C lleva a la obtención de un BaCO_3 [45] finamente dividido, el cual es altamente reactivo, de esta manera conduce a las temperaturas del BaTiO_3 por encima de los 800 °C.

Se analizará otro ejemplo de precursores: los vidrios de silicato de boro y sodio pueden ser hechos fácilmente por hidrólisis y condensación de NaOR , $\text{B}(\text{OR})_3$, y $\text{Si}(\text{OR})_4$, figura 3.2.

El análisis no muestra una diferencia detectable entre estos diferentes geles. Esto muestra que el poder de formación de redes del Si es suficiente para crear un gel, independientemente de los precursores de otros componentes. Esto nos indica que podría valer la pena investigar que tan caro pueden ser los precursores alcóxidos y sustituirlos por unos más baratos en el proceso sol-gel, por lo que ahora pueden darse reglas sistemáticas.

En conclusión, podemos decir que la pregunta del tipo de precursor tiene que responderse en cada sistema y en cada reacción junto con sus parámetros de proceso. La química es un resultado muy valioso por el cual se optimizan las propiedades del material así como los gastos del proceso.

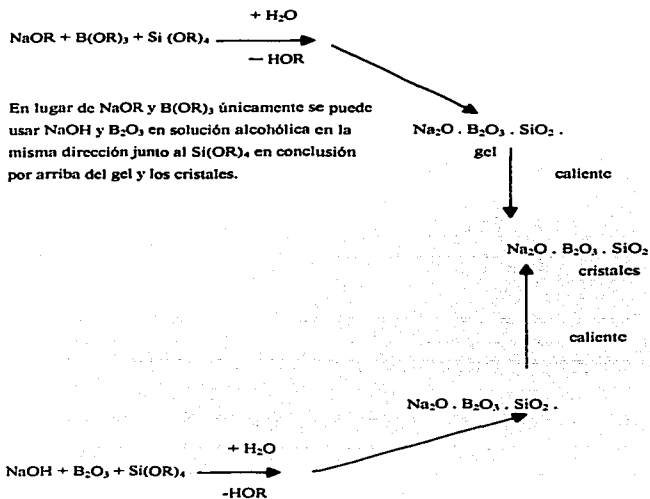


Figura 3.2 Obtención de vidrios de silicato de boro y sodio.[45]

3.4.5 Hidrólisis, condensación y homogeneidad

Como se indicó, se pueden escoger diferentes tipos de precursores para las técnicas sol-gel: el prerequisite común es ser solubles por lo menos en un solvente. Las soluciones coloidales se permiten, pero no pueden tener restricciones con respecto a la homogeneidad.

De esta manera, las siguientes consideraciones se basan principalmente en hidrólisis de alcóxidos. La reacción de hidrólisis puede considerarse como una fuente para los monómeros reactivos y oligómeros. Parece ser una regla que un formador de redes tenga que introducirse parcialmente por lo menos por un precursor hidrolizable, pero muchas investigaciones no han resuelto éste problema. Que los óxidos solubles o las sales pueden ser usados como precursores depende del sistema.

Para las composiciones que contienen Si, en general los ésteres de Si tienen que utilizarse, si la ruta coloidal (el uso de soles de silicio) no es posible. No existen óxidos simples o simples sales monoméricas solubles. Los ésteres de silicio tienen poca solubilidad como para permitir usar agua como solvente y se tiene que usar solventes orgánicos, pero para ventajas económicas por ejemplo se pueden usar, componentes alcalinos o alcalinos de tierra como óxidos, nitratos o acetatos para la síntesis del sol-gel; una gran parte de ellos son solubles en alcohol.

Los parámetros termodinámicos pueden tener diferentes influencias en el proceso de hidrólisis. Los parámetros importantes son el solvente, la temperatura, los complejos ligantes y el valor del pH. Además, la adición de un componente o de H_2O pueden ser muy importantes. Así también, nos muestra la cuestión de homogeneidad. La cantidad de hidrólisis (desde que es el monómero reactivo el que produce la reacción) es uno de los pasos más importantes respecto a las propiedades del sol y gel.

Parece ser usual la pregunta acerca de la homogeneidad en un sistema de componentes, pero se puede relacionar con la distribución de vacíos entre el material sólido. Los poros más grandes son el material menos homogéneo que se encuentra, éstos disminuyen los niveles de sintetización o densificación de los geles. Los parámetros de influencia son de nuevo el tipo de precursor y las condiciones de reacción.

En la figura 3.3, la influencia del pH en la área superficial BET del SiO_2 de los geles de $Si(OR)_4$ se muestra claramente. También se dan otros parámetros de estructura relevante como el tiempo de densidad o gelación. El área de superficial BET del gel de SiO_2 , puede

variar de 0 a cerca de 600 m²/g solo por variar la concentración del HCl adherido. La densidad más alta con el tiempo de gelación indica relajación por el arreglo de las redes.

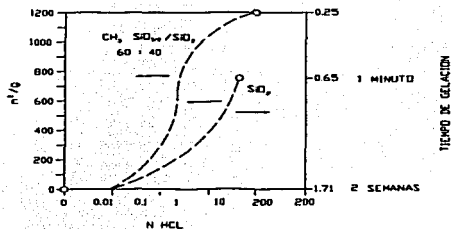
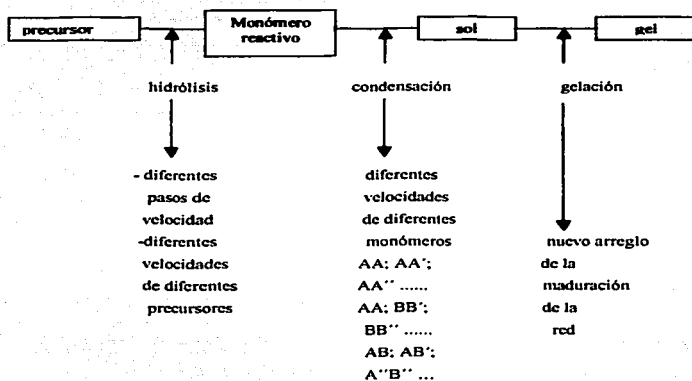


Figura 3.3 Gelación, BET superficie y densidad de diferentes geles que dependen de la concentración de HCl durante la hidrólisis y condensación.[46]

En los sistemas multicomponentes no sólo pueden dirigirse la micro estructura a homogeneidad, sino también los efectos estructurales basados en una distribución que no parece ser pareja en la distribución de diferentes elementos. El porcentaje de hidrólisis en general depende del tipo de precursores, por lo que se producen los monómeros reactivos en diferentes cantidades. En general la condensación no puede separarse de la hidrólisis, las cantidades de consumo de esos monómeros reactivos por la condensación pueden influir en la cantidad de producción de monómeros como se observa en la figura 3.4, indica la conexión entre las cantidades de hidrólisis y condensación.

Podemos concluir que, basado sólo en la presentación de diferentes cifras, una gran variedad de estructuras poliméricas pueden construirse. El número de diferentes cantidades aumenta si los oligómeros reactivos se toman en consideración, por otro lado la complejidad de estos procesos hace clara la idea de que es extremadamente difícil analizar

cifras y construir estructuras en tales trabajos de redes multicomponentes, de tercera dimensión.



A.....A''.....: monómero A con diferentes estados de hidrólisis (por ejemplo: A = SiOH(OR), A'' = Si(OH)₂(OR)
 B; monómero B

Figura 3.4 Conexión entre las cantidades de hidrólisis y condensación.[46]

Como se indicó es muy importante la homogeneidad de los geles para el posterior proceso de las propiedades del material. Una mayor ventaja del proceso sol-gel, para la preparación de materiales cerámicos es el hecho de que los polvos cerámicos derivados del sol-gel con componentes desiguales, están más cerca de la fase cristalina deseada en una mezcla de cristales de esta composición[47]. Como resultado, las vías de difusión en el sistema sol-gel

están en el rango de μm , en la mezcla de óxidos en el rango de μm , figura 3.5. Esto puede explicar la aclaración de que los polvos sol-gel a menudo muestran mejor comportamiento de síntesis (a temperaturas más bajas).

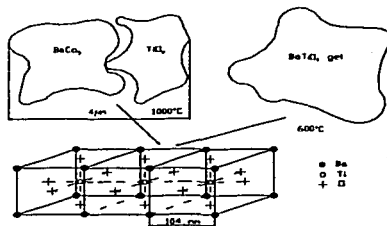


Figura 3.5 Comparación de la formación del BaTiO₃ a partir de TiO₂/BaCO₃ con el método sol-gel[47].

En el caso de composiciones de vidrio que, en muy pocas ocasiones están basadas en silicatos, la cuestión de homogeneidad no parece tener la misma importancia como en los sistemas cerámicos. Debido a la excelente formación de propiedades y redes del SiO₂, los silicatos basados en geles parece ser homogéneo si el SiO₂ es la red de formación de componentes más grandes. Así que, el gel de silicato de boro u otros pueden prepararse sin mayores problemas y tener las mismas propiedades que los vidrios fundidos. Las diferencias pueden verse en diferentes grupos de contenidos de OH o carbono. Otras diferencias pueden basarse en las reacciones durante el secado incluyendo la transportación masiva de iones móviles como Na⁺ o K⁺ dentro del gel o en la superficie[48].

Para llevar a cabo una máxima homogeneidad en el control de la cantidad de diferentes componentes es necesario no considerar la condensación para sistemas multicomponentes, para estos sistema, resumiendo podemos decir que:

-Un mejor conocimiento de la hidrólisis y condensación de cinética en un sistema multicomponente serían muy útil las cuestiones de homogeneidad pero casi no se conocen datos debido a la complejidad del sistema y problemas analíticos.

-Las reglas generales solo pueden darse para los silicatos ésteres ácidos en soluciones de alcohol. Este es solo un aspecto muy escueto, comparado con la amplia cantidad y potencialidad de las técnicas del sol-gel.

-Como una consecuencia sistemática, las investigaciones deberían hacerse en la reacción química de la hidrólisis y condensación, especialmente en sistemas multicomponentes, desde que son de interés práctico.

-Para sintetizar el sol-gel basado en el presente estudio, el conocimiento empírico tiene que utilizarse para el desarrollo de material. La desventaja obvia es el hecho de que, el conocimiento empírico en general sólo está relacionado con el caso especial que se ha desarrollado con él. Las dificultades reales pueden demostrarse por los datos dados en la figura 3.6, acerca de las posibilidades de los procesos del sol-gel, que presentan la discrepancia entre el conocimiento potencial y el fundamental.

A continuación algunos resultados prácticos serán discutidos. Las posibilidades generales para controlar las cifras de reacciones de alcóxidos son:

- Formación compleja de precursores[49].
- Adición de agua controlada.
- Generación de agua controlada.
- Hidrólisis controlada de componentes de reacción lenta[50].
- Elección del solvente adecuado.

La formación compleja de acetatos y acetilacetona (acac) es muy conocida por los componentes Ti, como los alcóxidos. Las cantidades de hidrólisis pueden disminuir marcadamente de manera que no aparecen soles precipitados y homogéneos y pueden

obtenerse geles, esto puede atribuirse a la formación compleja incluyendo el intercambio de ligantes, disminuyendo la cantidad de agua, la reacción puede ser ventajosa para equilibrar las cantidades de hidrólisis en combinación con sistemas de reacción lenta como el $\text{Si}(\text{OR})_4$. Esto puede evitar la fase de separación y llevar a mejores homogeneidades. La investigaciones en Al con (acac), muestran que en este caso no se trata de hidrólisis sino de condensación, llevando a soles homogéneos no resistentes al agua. La prehidrólisis de componentes de reacción más lenta parecen ser adecuadas para mejorar la homogeneidad[51]. La interpretación la dan los sistemas con un déficit de agua, altamente reactivo $\equiv\text{MeOH}$ que existen en grupos, así que, inmovilizando el componente reactivo homogéneamente en la red.

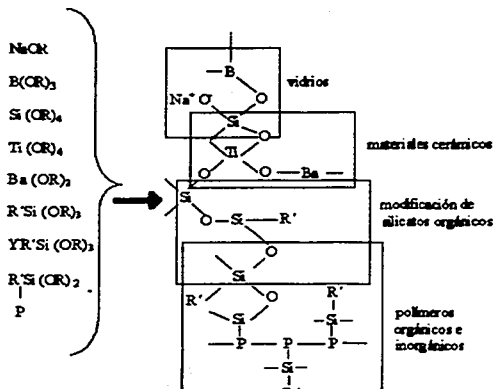


Figura 3.6 Ligaduras de polimerización, en la adición de los sistemas inorgánicos, los sistemas poliméricos orgánicos e inorgánicos son indicados también. [48]

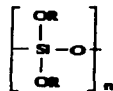
efectividad de este método ha sido probado para una gran variedad de reacciones. También es de importante interés para el uso de ésteres de Si con enlaces de Si-C, desde que estos ésteres muestran marcadamente cifras de hidrólisis más altas que los ésteres no sustituibles. Resumiendo la situación de la hidrólisis, podemos decir que, debido al hecho de que el número de parámetros de reacción, sigue siendo muy difícil analizar los mecanismos. En Al los primeros datos estuvieron disponibles recientemente[53]. Los problemas han aumentado por el hecho de que, especialmente en componentes altamente reactivos (tales como; alcalinos, alcalinotérreos, boro, aluminio, zirconio y alcóxidos de titanio y sustitutos de ésteres de silicio) surgen más dificultades al usar las herramientas analíticas comunes, lo mismo que para sistemas multicomponentes. La esperanza queda en síntesis de material al controlar su hidrólisis (y condensación) por medio de química compleja y el control de la cantidad de reacción. También debe probarse una investigación sistemática sobre la influencia de solventes, en donde son necesarias mejores herramientas analíticas.

En muchos casos, la condensación no puede separarse de la hidrólisis. La condensación es la etapa más importante, respecto a la estructura del polímero sintetizado y sus propiedades de procesamiento. Las variedades estructurales en una masa de composición dada, puede ser eliminada algunas veces por un tratamiento de alta temperatura que equilibra las diferencias estructurales. En otros casos, estas diferencias no pueden eliminarse y guiar a diferir en las propiedades de los materiales. El caso ideal al que conduce la condensación de una distribución de elementos desapareja (sistemas multicomponentes) es totalmente teórica, debido a las diferencias en la naturaleza química y la reactividad, los sistemas intentan alcanzar su estado más estable termodinámicamente, y esto, como regla, no es el estado amorfo distribuido al azar.

La reacción de condensación así como la hidrólisis es un tipo de sustitución nucleofílica. Como la hidrólisis, la actividad del centro de reacción cambia con el aumento de carga de los ligandos sustituidos. Desde que se da un cambio para recibir un cambio termodinámico más estable o intermediarios cinéticamente estabilizados, las estructuras pueden estar influenciadas por los parámetros. Como el $\text{Si}(\text{O}-\text{Et})_4$ se hidroliza y condensa bajo

condiciones ácidas especiales para polimeros de tipo lineal, el cual puede usarse para dibujar fibras[54].

En sistemas de base catalizada, se lleva a cabo un mecanismo de crecimiento de rama. Las primeras pistas muestran que se pueden dar otros efectos similares de alcóxidos, pero hay una ausencia de datos sistemáticos[55]. Se pueden esperar más dificultades con sistemas multicomponentes.



Uno de los problemas más grandes de la síntesis de material con técnicas sol-gel es obtener geles con un alto contenido de óxido (densidad alta), ya que debe mantenerse la concentración durante la densificación tan baja como sea posible para evitar problemas serios. Las diferentes áreas de superficie y densidades en la fig. 3.5 indican la fuerte influencia de las condiciones de reacción en la estructura durante la condensación. Respecto a los sistemas multicomponentes, diferentes cifras de reacción pueden llevar a la homogeneidad intrínseca del sistema, causando notables diferencias en reactividades para densificación o síntesis. Especialmente en lo que se refiere a sistemas de cristalización, la fase de separación en el estado de gel nos puede guiar a diferentes fases cristalinas en el producto cristalizado. Los sistemas $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ forman productos amorfos homogéneos y no se pueden transformar en vidrios[56]. Esto nos muestra nuevamente que los geles homogéneos tienen que ser obtenidos por un proceso posterior. No existen datos específicos para detectar distribuciones moleculares. No hay reglas generales para la obtención de homogeneidad óptima. Pero las variaciones químicas descritas en el punto 3.4, pueden optimizar la homogeneidad.

3.5 Proceso de duración y secado

El papel de la química para las etapas después de la generación puede no parecer muy importante, pero hay algunos aspectos interesantes especialmente respecto a la homogeneidad y pureza. El secado en general esta ligado a la contracción[57]. Ampliamente se han investigado los mecanismos en geles de SiO_2 y vidrios [58,59]. Ello indica el hecho de que las tensiones aparecen durante el secado, el cual puede calcularse por medio de sistemas diferentes. Si las tensiones no pueden detenerse por la relajación, aparecen parteaduras y será difícil obtener monolitos[60]. La tensión se basa en el hecho de que los geles preparados por el proceso sol-gel son sólidos difásicos con poros llenos de líquidos. El líquido es removido de los poros durante el secado. La fase de concentración del líquido pendiente (fuerza de manejo de transporte líquido) lleva la contracción de la superficie y las partaduras comienzan a propagarse en la superficie, lo cual es muy común en la observación del secado del gel. Desde la química (o física), la interacción de líquidos con las paredes de poros es una de las principales causas de las fuerzas capilares y la formación de coartaduras, lo que debería reducirse. La principal interacción esta basada en los paredes de poros de grupos OH formando enlaces de hidrógeno con el agua. La interacción depende de:

- Tamaño de los poros: los poros pequeños son más eficientes para las interacciones.
- La temperatura: aumenta la difusión sin aumentar las fuerzas capilares.
- El estado químico de las paredes de los poros: número de grupos de OH de otros grupos hidroxilicos.
- Forma del poro e interconexión; forma cilíndrica.

Los puntos anteriores funcionan para prevenir la relajación. La concentración resultante muestra el comportamiento del material entre su estabilidad mecánica, su capacidad de relajación y fuerzas de capilaridad. Para reducir las fuerzas de capilaridad, la interacción entre el líquido y las paredes de los poros pueden reducirse de muchas formas. Se pueden usar aditivos bifuncionales, actuando como surfactantes de paredes de poros y de esta manera reducir las fuerzas de interacción en la pared del poro líquido, figura 3.8.



Figura 3.8 Efecto de las moléculas bipolares en propiedades de paredes porosas.[60]

Otra posibilidad, es con el SiO_2 conteniendo composiciones de gel, está para incorporarlo por grupos orgánicos, enlaces directos con el átomo de Si (del $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})$ como precursor). Cómo se muestra en el análisis, la absorción de H_2O de los poros del gel puede reducirse marcadamente en la figura 3.9 y es más fácil obtener los monolitos.

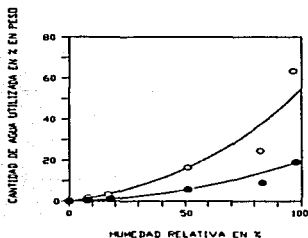
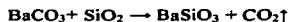


Figura 3.9 Análisis de absorción de los poros del gel.[60]

Otras reacciones químicas pueden ocurrir durante el secado, como el transporte de alcalinos, esto puede también ocurrir en los orgánicos por la oxidación. Si los alcalinos de tierra (por ejemplo Ba) se presentan, pueden resultar complicaciones serias. El BaCO_3 es

muy estable ya que puede descomponerse a temperaturas cercanas a los 1200 °C. La termodinámica afortunadamente puede darse por medio de SiO₂.



(6)

Pero a pesar de esto, la formación de carbonato debería evitarse en estos casos removiendo la mayoría de orgánicos antes de que se oxiden (cómo la hidrólisis, lavado, evaporación).

3.6 Papel de los orgánicos

En el proceso sol-gel los orgánicos pueden jugar diferentes papeles. Los precursores, la agrupación orgánica de alcóxidos lleva a la solubilidad en solventes orgánicos y prevé la polimerización en muchos casos (excepto; en la transición de metales a meta óxidos) y para un par de sistemas es conveniente usar monómeros de líquido inorgánico. Los grupos orgánicos en general, se cambian durante la hidrólisis pero no completamente todo el tiempo y esto puede causar problemas (la formación de carbonato por pirolisis). Ninguna agrupación hidrólizable ligada a la red de formadores, en ningún caso reducen la conexión y respecto a la relajación ellos actúan como grupos (\equiv MeOR). Otros orgánicos simplemente adheridos al sol como compuestos oligoméricos orgánicos pueden crear efectos similares. Una idea general puede ser la incorporación de orgánicos como este para aumentar la relajación y eliminarlos, si se desea, por medio de un tratamiento térmico. Un efecto adicional puede ser la reducción de interacción entre agua y las paredes de los poros descrita, para reducir las fuerzas capilares y contracción durante el secado y la densificación. Los resultados muestran que en el sistema Na₂O/Al₂O₃/SiO₂ (10:20:70), [61] el SiO₂ puede introducirse como (C₆H₅)₂Si(OH)₂. De esta manera las unidades del SiO₂ son reducidas a una unidad doblada, reduciendo notablemente la conectividad. Esto nos lleva a el polímero termoplástico que forma fácilmente un monolito cerámico a 600 °C sin estrellarse. Esto indica que la mayor desventaja del proceso sol-gel puede sobrevivir en algunos casos por un proceso orgánico-inorgánico, pero no se han hecho muchas investigaciones en este campo hasta la fecha.

Investigaciones posteriores muestran que el proceso orgánico-inorgánico también trabaja con enlaces epóxido de Si o agrupaciones de metacrilato. Se podría interpretar que el comportamiento de relajación de sistemas modificados orgánicamente puede llevar a un solvente libre, denso y una red bajo condiciones térmicas modestas (100 a 200 °C). La distribución homogénea de orgánicos, pueden homearse bajo condiciones controladas y la porosidad permanente es ideal para una densificación posterior.

3.7 Incorporación de orgánicos

El uso de formadores de redes orgánicas o modificadores nos lleva a materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Es posible una gran variedad de reacciones para presentar distintos modificadores tales como los grupos: amino-, carboxi-, ciano-, aldehído-, olefinas-, epoxi-, o grupos de olefinas[62]. Los ligando polimerizables pueden guiar a materiales con redes poliméricas orgánicas e inorgánicas, de acuerdo a la figura 3.10.

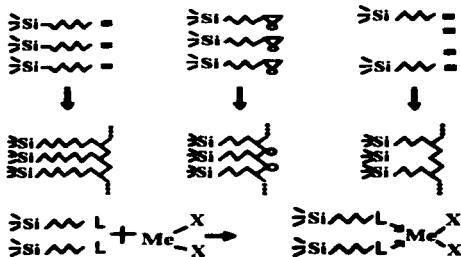
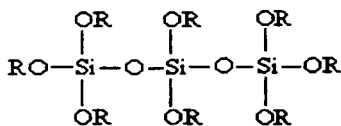


Figura 3.10 Redes Poliméricas orgánicas e inorgánicas[62]

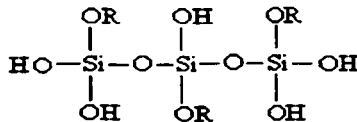
Este tipo de química se caracteriza por dos etapas diferentes (y principalmente independientes); el proceso sol-gel para la red inorgánica y el proceso orgánico. El proceso sol-gel puede ser modificado por agrupaciones orgánicas como son:

- Por razones de esterificación,
- Por razones de reactividad de las agrupaciones orgánicas,
- Por razones de reactividad del éster silícico,
- Por la conectividad de la red reducida,
- Por el comportamiento diferente de densificación.

Es de gran importancia ligar la agrupación orgánica llevando unidades en una primera etapa de condensación para la base inorgánica y así evitar la fase de separación, debido a la diferencia de hidrofisidad de las dos columnas. Los oligómeros pueden ser hidrofóbicos así como hidrofílicos de acuerdo con su número de grupos OH:



HIDROFÓBICO



HIDROFÍLICO

Eso significa que las reactividades de los alcóxidos respecto a la hidrólisis y condensación tienen que adaptarse para este tipo de síntesis. La polimerización de olefinas, puede comenzar por iniciadores comunes.

La polimerización de silano ligada a epóxidos puede también influir por las condiciones de reacción del sol-gel[63], por la adición de H₂O a glicol[64]. Esto puede evitarse por los resultados químicos, tales como una elección adecuada de la catálisis de polimerización y

condiciones de reacción[65]. Las investigaciones muestran que las técnicas sol-gel pueden ser usadas para reforzar polímeros orgánicos[66,67], al crear fases dispersadas finamente o inter penetrando redes. Estas nuevas clases de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos están en una fase inicial, pero parece tener una alta aplicación potencial, la química básica esta apenas siendo explorada.

3.8 Naturaleza de los precursores utilizados en la técnica sol-gel

La técnica Sol-Gel[28,69,70], involucra el uso de precursores moleculares que pueden ser sales inorgánicas y compuestos metalorgánicos, como los alcóxidos metálicos, utilizando preferentemente éstos últimos, para la fabricación de fibras, cerámicas y películas, porque son especies muy estables y seguras para su manejo y almacenamiento, se purifican fácilmente por volatilización o recristalización, son solubles en disolventes orgánicos (alcoholes) y se hidrolizan fácilmente. Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos en soluciones alcohólicas para formar los óxidos correspondientes son la base para la técnica Sol-Gel. Estas reacciones comienzan en la solución y continúan hasta que termina el proceso de formación de la película (en el tratamiento térmico). Cuando se parte de una mezcla de diferentes alcóxidos, se observa una homogeneidad extraordinaria del vidrio o cerámica obtenido como producto final lo cual presume la existencia de algunos enlaces químicos en la solución original. Sol-gel utiliza disolventes orgánicos y compuestos metalorgánicos, debido a su alta reactividad, ya que los grupos alquilo y alcoxi (R y OR respectivamente) son removidos completamente durante el proceso de formación del compuesto inorgánico (producto final). Las reacciones en solución se llevan a cabo a bajas temperaturas (40 °C a 60 °C), además las variaciones que se pueden presentar con respecto a un método convencional de formación de vidrio que afecten las propiedades del material final, pueden ser controladas al tener la reacción de hidrólisis y policondensación bajo control[25]; cuando ambas reacciones son del mismo orden y magnitud, bajo las condiciones adecuadas se produce un gel. El hecho más importante es que en la técnica Sol-Gel la formación del óxido comienza a temperatura ambiente y concluye aproximadamente a 500 °C.

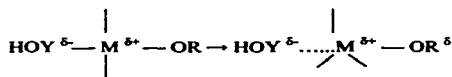
3.8.1 Reacciones de hidrólisis y policondensación

La hidrólisis comienza con la mezcla del alcóxido con agua en un disolvente a temperatura ambiente o un poco mayor, generalmente se utilizan ácidos o bases como catalizadores para acelerar las reacciones químicas, otros parámetros a considerar son: la temperatura, el pH, la proporción de agua y del disolvente[23,27,29,68]. En general, el incremento de la temperatura produce un incremento en la velocidad de reacción y un pH bajo, favorece la formación de moléculas lineales en la formación del gel. La cantidad de agua necesaria puede ser añadida a la solución, dependiendo de la velocidad de formación del óxido, lo cual permite, en algunos casos, el uso de soluciones prehidrolizadas y precondensadas con lo cual se pueden producir materiales con diferentes porosidades.

En la hidrólisis puede llevarse a cabo un intercambio parcial de grupos alcóxi (OR) por grupos hidróxi (OH) uniendo una molécula hidrolizada con otra adyacente lo que permite la condensación para formar cadenas poliméricas bi o tridimensionales (formación del gel) y finalmente se logra la formación de la cadena macromolecular del óxido metálico al unirse todas ellas entre sí.

Por definición, la policondensación, es la remoción de grupos pequeños como alcoholes (ROH) o agua (H_2O), que no forman parte en la composición del material final, este tipo de reacción continúa hasta construir las macromoléculas de óxido metálico ($-MO_2-$ para $M =$ silicio, titanio, zirconio, etc.). Par que el proceso de condensación del óxido se lleve a cabo, se necesitan dos moléculas de agua por cada cuatro sustituyentes que se quieran remover, esto es para los alcóxidos que tienen una transición que va de $M(OR)_4$ a MO_2 .

La presencia de grupos alcoxi, hacen propenso al compuesto al ataque nucleofílico: La adición nucleofílica de un grupo YOH donde $Y = H, OH$ o R' (un radical alquilo diferente) con carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno al centro metálico con carga parcial positiva



lleva a un aumento en el número de coordinación del átomo metálico. Dependiendo de la naturaleza del grupo Y se dan las diferentes reacciones de:

- 1) hidrólisis (Y=H) : $\text{M(OR)}_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OR)}_{n-1}(\text{OH}) + \text{ROH}$
- 2) condensación (Y=M): $\text{M(OR)}_n + \text{M(OR)}_{n-1}(\text{OH}) \rightarrow (\text{OR})_{n-1}\text{M-O-M(OR)}_{n-1} + \text{ROH}$
- 3) modificación química (Y=R'): $\text{M(OR)}_n + \text{R'OH} \rightarrow \text{M(OR)}_{n-1}(\text{OR}') + (\text{ROH})$

El proceso completo está representado por:



La transferencia de electrones ocurre mientras los átomos se combinan para dar una molécula; ésta depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos y se detendrá cuando los átomos tengan la misma electronegatividad promedio, la cual está dada por la fórmula:

$$X = (\sum \rho_i^{\circ} X_i^{\rho_i}) / \sum \rho_i^{\circ} X_i^{1/2}$$

Donde X_i^{ρ} es la electronegatividad del átomo X_i en estado neutro y la carga parcial de cada átomo δ_i está dada por la ecuación:

$$\delta = (X - X_i^{\rho}) / (k/X_i^{1/2})$$

Donde k es la constante de Pauling = 1.36 en unidades de Pauling.

Cuando se utilizan compuestos metalorgánicos como los alcóxidos, k se convierte en la velocidad de condensación constante; hay que recordar que k está relacionada con la funcionalidad del compuesto y el tiempo de formación del gel.

El número de coordinación (NC) de los alcóxidos metálicos, frecuentemente no es satisfecho o sea que algunas de las posiciones que contienen el átomo central para que sean ocupadas por los ligantes están vacías. Esto se debe al hecho de que el estado de oxidación (Z) es menor al NC en los átomos pequeños; en tales casos, el aumento del número de coordinación del metal ocurre vía dimerización. El dímero formado se comporta como monómero en la estructura real del precursor, que tiene que tomarse en cuenta para describir la reactividad química del compuesto. Por ejemplo el titanio tiene una $Z=4$ Y $NC=6$ en el $Ti(OBu)_4$ por lo cual forma una estructura oligomérica[28]. Otra manera de aumentar el número de coordinación es por la formación de complejos de los metales.

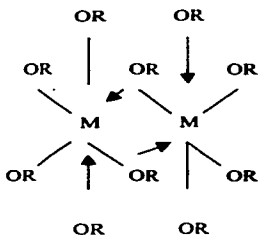
La reactividad de los alcóxidos puede ser fácilmente modificada por un cambio de disolvente, ya que reaccionan con una gran variedad de alcoholes, dando un equilibrio del tipo $M(OR)_n + xR'OH \leftrightarrow M(OR)_{n-x}(OR')_x + xROH$. Esta reacción de alcoholólisis es ampliamente utilizada para la síntesis de alcóxidos metálicos a partir de otros alcóxidos metálicos con R pequeña. La facilidad para el intercambio de grupo alcoxi (OR), aumenta con el tamaño de R, dándose estas reacciones a temperaturas cercanas a la ambiente. La reacción de hidrólisis y características del gel, dependen de la longitud de la cadena del grupo R y del tipo de hidrólisis. Por ejemplo, los geles transparentes son obtenidos por una hidrólisis ácida y el tiempo de formación del gel aumenta hasta un 200% cuando se utiliza un alcohol de cadena más larga, por ejemplo, el etanol en vez de metanol.

3.8.2 Alcóxidos de los metales de transición

La transición Sol-Gel[71], en los alcóxidos de los metales de transición es más rápida que en los demás alcóxidos, debido a que la reactividad de los alcóxidos correspondientes

aumenta conforme disminuye la electronegatividad del metal. Usualmente, el número de coordinación en los óxidos es mayor al estado de oxidación. El incremento del número de coordinación es una tendencia general de los alcóxidos metálicos $M(OR)_2$. Se explica diciendo que los átomos cargados positivamente (M) generalmente pueden utilizar los orbitales vacíos para aceptar pares de electrones de los ligantes nucleofílicos. Ésto ocurre frecuentemente vía oligomerización y solvatación.

La complejidad molecular depende de la concentración, temperatura, disolvente, estado de oxidación e impedimento estérico de los grupos alcoxi, ésta aumenta con el tamaño del metal y el valor de NC-Z. Un parámetro por el que puede ser controlada es la elección del disolvente adecuado. Las especies de zirconio generalmente son oligómeros, sobre todo cuando tienen un grupo alcoxi primario (Figura 3.11), ya que un factor que interviene en la formación de oligómeros, es la ausencia o presencia de ramificaciones del grupo alcoxi. Cuando el átomo metálico está totalmente saturado, los ligantes pueden afectar la velocidad de formación de gel, aunque el curso de la reacción no esté totalmente definido.



donde:
 X=halógeno
 R=radical alquilo

Figura 3.11 Representación de un dímero de un alcóxido metálico[71].

Capítulo 4: Propuestas experimentales

4.1. Aspectos considerados para la obtención de soles homogéneos

Para el propósito de éste trabajo, es necesario dirigir la hidrólisis y la condensación hacia la obtención de un polímero poco ramificado, homogéneo y poco condensado. Esto se logra catalizando la reacción a pH ácido. Las características descritas son las adecuadas para la preparación de películas y membranas micro porosas resistentes química, térmica y mecánicamente. Algunos de los aspectos que se consideraron para obtener polímeros homogéneos poco condensados, son los siguientes:

1. Es necesario prehidrolizar el precursor de Si en medio ácido, para tratar de igualar su reactividad con la del precursor de Al.
2. Es necesario detener el proceso de hidrólisis del TEOS (tetraóxido de silicio) después de cierto tiempo, empleando caolín como tamiz molecular para atrapar moléculas de agua, antes de agregar el precursor de Al, ya que este es fácilmente hidrólizable y tiene tendencia a formar precipitado en contacto con el agua.
3. Utilizar monómeros como precursores, los precursores utilizados son muy reactivos. El orden de reactividad hacia las reacciones de hidrólisis- condensación es $Al > Si$.
4. Debido a la reactividad del precursores de Al, fue necesario modificarlo químicamente, utilizando agentes quelantes, en este caso: acetilacetona (2,4 pentanodiona, $acacH$), e isoeugenol (2metoxi-4-propenilfenol, $isoH$) como agentes modificadores.

4.1.1. Selección de los precursores

Los precursores empleados en el proceso sol-gel, son compuestos en donde un metal o metaloide está enlazado a varios ligantes, estos ligantes son grupos alcóxido, los cuales se pueden considerar que son ligantes como resultado de la eliminación de un protón en un alcohol. Algunos ejemplos son el grupo $-\text{OCH}_3$, que es llamado metóxido o el grupo $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, llamado etóxido.

Los precursores son llamados alcóxidos metálicos; son excelentes ya que reaccionan fácilmente con agua. A esta reacción se le denomina hidrólisis. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir mediante una reacción de condensación. Por definición la condensación produce una molécula pequeña tal como agua o alcohol. Las reacciones continuas producen una polimerización.

La termodinámica del proceso de polimerización depende de la fuerza del nucleófilo, del carácter electrofílico del metal, de la carga parcial y de la estabilidad del grupo saliente. Los criterios de estabilidad para átomos o iones en una molécula, de acuerdo con los cálculos de la carga parcial positiva indica que el átomo o ion es inestable; una carga parcial negativa indica que el átomo o ion es estable.

Un factor importante en la selección de un alcóxido es que no todos los alcóxidos son monómeros. Para el objetivo de este trabajo de producir polímeros en cadena, es necesario que los precursores sean monómeros.

4.2 Preparación del polímero con las proporciones molares 90 : 10, de Si-Al. Utilizando como agente quelante Isoeugenol (2-metoxi-4-propenilfenol, isoH)

Los procedimientos de preparación de los soles que se describen a continuación. Solo se mencionan los que dan como resultado soles homogéneos.

1. Se prepara una solución disolviendo 40.66 ml de TEOS (98% Aldrich) en 40.66 ml de Etanol (EtOH 96% Merck); se agregan 3.24 ml de agua desionizada y 0.13 ml de HCl 0.1M (Baker). La solución se prepara en el orden descrito. Esta solución se agita y se calienta a 60 °C en un matraz de tres bocas y se mantiene a esa temperatura durante 90 minutos. A esta solución la llamamos sol stock.
2. Transferir 29.138 ml de sol stock a un matraz de tres bocas; se agregan 1.165 ml de agua desionizada, 3.496 ml de HCl 1M. La solución se prepara en el orden descrito. Esta solución se agita a temperatura ambiente durante 2 hr. A esta solución la llamamos (A2).
3. Se le agregan 11.380 ml de EtOH a la solución del paso 2 y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se adicionan 5 gr de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (caolín marca Aldrich) y se deja reposar durante 15minuto.
4. Se filtra por gravedad lentamente, con papel filtro y se retiene el filtrado.
5. Se calientan 35ml de EtOH a 50 °C, y se le agregan 3.293ml de Sec-butóxido de Aluminio (ASB) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente.
6. Se le agrega a la solución del paso anterior 3 ml de isoeugenol previamente disuelto en 25 ml de EtOH, y agitar durante 15 minutos.
7. Se agrega por goteo el filtrado del paso 4 a la solución del paso 6, lentamente (tiempo aproximado de adición tres horas).
8. Se obtiene una solución semitransparente que debe mantenerse en un frasco cerrado para evitar la evaporación del disolvente y la falta de control de la polimerización.

4.3 Preparación del polímero con las proporciones molares 90 : 10, de Si-A1. Utilizando como agente quelante acetilacetona (2,4 pentanodiona)

1. Se prepara una solución disolviendo 40.66 ml de TEOS (98% Aldrich) en 40.66 ml de Etanol (EtOH 96% Merck); se agregan 3.24 ml de agua desionizada y 0.13 ml de HCl 0.1M (Baker). La solución se prepara en el orden descrito. Esta solución se agita y se calienta a 60 °C en un matraz de tres bocas y se mantiene a esa temperatura durante 90 minutos. A esta solución la llamamos sol stock.]
2. Transferir 29.138 ml de sol stock a un matraz de tres bocas; se agregan 1.165 ml de agua desionizada, 3.496 ml de HCl 1M. La solución se prepara en el orden descrito. Esta solución se agita a temperatura ambiente durante 2 hr. A esta solución la llamamos (A₂).
3. Se le agregan 11.380 ml de EtOH a la solución del paso 2 y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se adicionan 5 gr de Al₂Si₂O₅(OH)₄ (caolin marca Aldrich) y se deja reposar durante 15minuto.
4. Se filtra por gravedad lentamente, con papel filtro y se retiene el filtrado.
5. Se calientan 35ml de EtOH a 50 °C, y se le agregan 3.068 ml de Sec-butóxido de Aluminio (ASB) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente.
6. Se le agrega a la solución del paso anterior 1.8ml de acetilacetona previamente disuelto en 20 ml de EtOH, y agitar durante 15 minutos.
7. Se agrega por gotco el filtrado del paso 4 a la solución del paso 6, lentamente (tiempo aproximado de adición tres horas).

8. Se obtiene una solución semitransparente que debe mantenerse en un frasco cerrado para evitar la evaporación del disolvente y la falta de control de la polimerización. Este procedimiento se observa en la Figura 4.1.

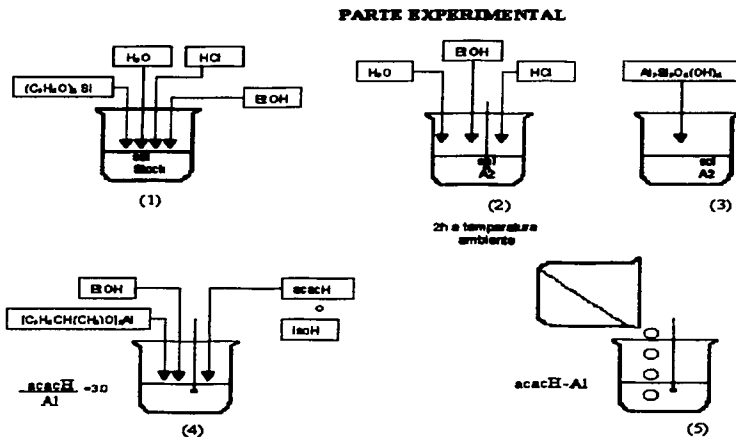


Figura. 4.1 Diagrama de la preparación del sol de Si-Al

Capítulo 5: Comparación de estrategias

En la literatura se encuentra reportada la preparación de soles de Al_2O_3 y soles de SiO_2 , por separado, además de los soles del sistema binario SiO_2 - Al_2O_3 , por el método sol-gel. Estos métodos presentan varios defectos, el más importante es la falta de homogeneidad del polímero y tiempos de gelación cortos, por lo que los soles obtenidos no son estables. A continuación se muestran la preparación de estos soles:

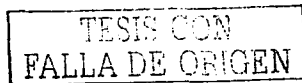
5.1 Estrategias reportadas para la preparación del Sol de alúmina (Al_2O_3)

5.1.1 Utilizando: Sec-butoxido de aluminio (ASB)^[72]

(a).- El Sec-butóxido de Aluminio, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{sec}})_3$ se disuelve primero en etanol a 80 °C, enseguida se hidroliza parcialmente en agua diluida con etanol conteniendo ácido nítrico. Una vez que la solución es clara después de ebullición por 2hr, la solución se enfría a temperatura ambiente.

Un volumen transparente de gel es preparado en pocos minutos a temperatura ambiente, solamente agregando una cantidad apropiada de agua diluida con etanol en el sol. Como lo reporta el autor, en la cantidad de agua usada en la hidrólisis parcial inicial de (ASB), en etanol fue altamente crítica por la formación del sol transparente. Figura. 5.1.

La cantidad del gel fue significativamente afectada por la cantidad de agua agregada en el paso de la gelatinización. Con el bajo contenido de agua, hubo más encogimiento en la red del gel resultante en la exposición del líquido, por los poros durante el envejecimiento. Por otra parte, con el alto contenido de agua, el gel resultante no fue homogéneo debido a una velocidad incontrolable en la gelatinización.



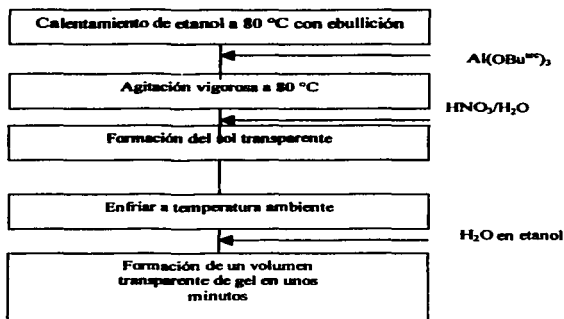


Figura. 5.1 Procedimiento rápido de la síntesis sol-gel para obtener soles de alumina.[72]

El comportamiento mencionado podría depender de la naturaleza de los solventes. Sin embargo, el autor ha conservado todos los parámetros constantes y solo ha variado el tipo de solvente. Como son: metanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol, y sec-butanol, que fueron seleccionados entre otros solventes. Fuera de los 5 alcoholes, metanol y sec-butanol no dieron una disolución completa. Usando 2-propanol ó n-butanol, la solución no forma un volumen del gel. En el caso de n-propanol, el sólido claro llega a ser un gel con volumen, pero menos transparente a temperatura ambiente. El gel es blando justo después de la gelatinización, pero su fuerza aumenta gradualmente con un subsiguiente envejecimiento. El comportamiento del gel envejecido fue comparable a aquel obtenido usando etanol. Con base en estas observaciones, el efecto del solvente podría estar estrechamente relacionado con las reacciones de intercambio de alcohol, las cuales pueden alterar significativamente el comportamiento de la hidrólisis de alcóxidos de aluminio por la formación de mezclas de alcóxidos. En general, la facilidad para el intercambio de alcohol se incrementa cuando la esterificación de hidrácidos de los grupos alcoxi decrece: Me-O > Et-O > Pr¹-O > Bu¹-O. Por otra parte se sabe que los niveles de hidrólisis decrecen con un volumen de esterificación del alcóxido ligado. En cuanto a (ASB) se disuelve en alcoholes con fácil intercambio.

mezclando los alcóxidos modificados por el alcohol intercambiado, obteniéndose niveles ajustables de hidrólisis rápida por la obtención de volúmenes de geles transparentes. Como resultado el etanol y n-propanol son los solventes encontrados para una síntesis rápida de sol-gel.

(b).- El sol de alumina fue sintetizado por hidrólisis de 137 g de (ASB) en 920 g de agua destilada por adición del precursor y agua durante 30 minutos se observa en la figura 5.2 [73]. La hidrólisis es preparada en un frasco de dos litros de doble cuello hecho a la medida. La temperatura del silicón es de 353 K, en un baño de calentamiento.

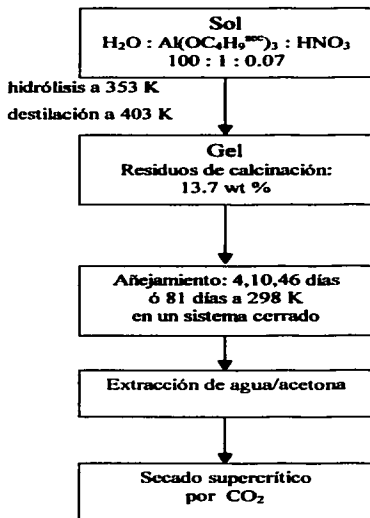


Figura. 5.2 Diagrama de flujo de la síntesis de aerogel de alumina.[73]

La peptización se inicia después de un periodo de agitación (1hr), por adición de la mezcla de 3.9 g de ácido nítrico (65 wt%) y 80g de agua desionizada, resultando en una relación molar final de los componentes de $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{sec}})_3 : \text{HNO}_3 = 100 : 1 : 0.07$. Después se agita por tres días, y se obtiene un sol claro: Durante la siguiente destilación(10h, de baño de calentamiento a una temperatura de 403 K), el 2-butanol y todo lo demás se remueve completamente, además del agua. El contenido final de agua del gel obtenido se determina gravimetricamente por calcinación de una muestra a 1273 K.

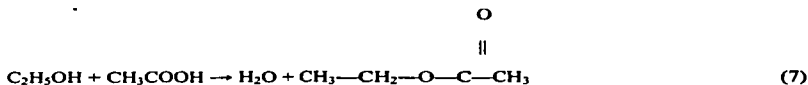
Para investigar el añejamiento, de un gel con un contenido de aluminio, se toman de 13.7wt% de Al_2O_3 . El gel se envejece en una caja petri cerrada a 298 K. Después de varios días de envejecimiento (4, 10, 46 y 81 días). Los geles se cortan en piezas de 1 cm^3 en forma casi cúbica. El agua del gel es extraída con acetona, por la extracción obtenida en 1 día. Después de esto los geles son tratados con CO_2 líquido en su punto crítico. Después de 20 minutos se extrae la acetona por CO_2 a 258 K y 60 bar. Este paso se repite 5 veces. Después la muestra se calienta a 293 K, por lo cual la presión se eleva a 100 bar, la cual esta por encima del punto crítico del CO_2 ($T_c=304 \text{ K}$, $P_c=72.9 \text{ atm}$). La presión se libera en el transcurso de 1 hr.

5.2 Estrategias reportadas para la preparación del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

5.2.1 Utilizando: Tetrametóxido de silicio (TMOS) y Sec-butóxido de aluminio(ASB)^[74]

La preparación de la muestra de SiO_2 será hecho por la adición de gotas de la cantidad requerida de TMOS ($\text{Si}(\text{OMe})_4$) y metanol ($r_1=15$, donde r_1 = proporción molar de solvente y alcóxido). Después de agitar vigorosamente por 2 min; se agrega gota a gota una mezcla de H_2O y NH_3 0.5N, hasta obtener un $r_w=2$ y $\text{pH}=8$ (r_w : es la proporción molar de agua y alcóxido), por lo que el tiempo de gelación será de 55 min. La muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se prepara con soluciones de 10 Wt% de TMOS en metanol y de Sec-Butilato de Aluminio ($\text{Al}(\text{Obu}^{\text{sec}})_3$) en iso-butanol y agua sin el uso de un catalizador ($r_w=4$). La mezcla de (SBA) e iso-butanol se agregó gota a gota a la mezcla de TMOS, 1 mol de H_2O y menos de la mitad de la cantidad de CH_3OH agitando enérgicamente. Después de algunos minutos, el

H₂O residual, junto con la segunda mitad de CH₃OH se agrega gota a gota, el TMOS no fue prehidrolizado. El tiempo de gelaciones de menos de 30 min para ambas composiciones. La preparación del sol homogéneo amorfo de Al₂O₃, es comparativamente difícil, en el caso de los dímeros y oligómeros unidos a alcóxidos de aluminio y su sensibilidad a la hidrólisis. Los productos parcialmente hidrolizados se derrumban fácilmente por el uso de un procedimiento de hidrólisis normal, por medio del cual el alcóxido es primeramente disuelto en la mitad del solvente seguido del agua junto con la otra mitad del solvente, agitando energicamente. Una hidrólisis indirecta del alcóxido vía húmeda saturada a temperatura ambiente con el alcohol conduce a la formación de capas de superficie blancas de productos parcialmente cristalizados, que descienden y se desarrollan después de algún tiempo. Dependiendo del contenido de agua, de la concentración de aluminio (Al) y el tiempo de envejecimiento, podrá generarse la cristalización homogénea en la solución. Los sólidos son completamente amorfos y pueden obtenerse para $r_w < 4$ y para concentraciones < 10 Wt% de (SBA) en butanol. Por lo tanto en el (SBA) se diluyó en el primer caso con el etanol (AOE) y en el segundo caso con iso-butanol (AOB), al 5Wt%. La cantidad de agua necesaria para $r_w = 3$, generado por la reacción de equilibrio de alcohol y ácido acético:



La reacción de equilibrio (ec.7), es cambiada a favor de la formación del éster, por que el agua se consume inmediatamente por hidrólisis. Después de algunos días se forman alcogeles blancos compactos en tubos cerrados.

5.2.2 Utilizando: Tetraetil ortosilicato (TEOS) y Nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃ · 9H₂O)^[75]

Se utilizaron como precursores el tetraetilortosilicato grado reactivo (TEOS, 99%, alfa), nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, 98+ %, Alfa), ácido nítrico (HNO₃, 70.4% peso. Mallinckrod), e hidróxido de amonio (NH₄OH, 50% vol, alfa). Se sintetizaron los geles a

partir de diferentes cantidades de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una gelación constante con un pH de 8.5, utilizando una ruta secuencial. Se preparó el sol de SiO_2 adicionando una parte (por volumen) de TEOS por dos partes de agua destilada, la cual se ajustó a un pH=2 con ácido nítrico. Se dejó hidrolizar el TEOS durante la noche bajo agitación continua a temperatura ambiente para producir un sol homogéneo. Después se agregó nitrato de aluminio saturado, la cantidad depende de la cantidad de Al_2O_3 deseado. El mezclado fue continuo durante 1 hr. Finalmente, se adiciona gota a gota, una solución de hidróxido de amonio 2M para formar un hidrogel a un pH de 8.5, mientras que se continua agitando por una hora más.

Para eliminar el nitrato de amonio del hidrogel, se lavó el gel con agua destilada y se filtró al vacío 3 veces, utilizando tres veces el peso teórico del gel seco por lavado. Se utilizó etanol en la misma proporción para el lavado y filtrado final. Se cree que el lavado final con etanol permitió la expansión de la estructura del poro.

Se utilizó un secado con aire a temperatura programada en el paso final de separación. Con una proporción de calentamiento de $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y el gel se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo así por 2 hr. Después se calentó a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo por otras 2 hr. Finalmente, se calentó a una proporción de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para la temperatura de calcinación final (varió como un parámetro en este estudio) y se mantuvo así por 3 hr.

5.2.3 Utilizando: Tetrametilortosilicato (TMOS) y Tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB)^[76]

(a) Gel de (Al_2O_3)

Soluciones de Boemita son preparadas añadiendo con agitación vigorosa ATSB (usado como se recibe de la compañía Química Aldrich), para enfriar el agua desionizada que contiene una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado (3.6 litros de H_2O y una solución de 0.07 mol de HNO_3 por mol de ATSB fueron usados para preparar esta solución), después de hidrolizarlo por 10 min. El sistema es calentado hasta el punto de ebullición y mantenido a esa temperatura por 2 hr. Puesto que la solución de Boemita

resultante es turbia, esta es centrifugada y lo flotante es decantada. Esta solución transparente es evaporada a temperatura ambiente para formar aerogeles.

(b) Gel de (SiO_2)

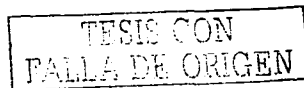
Soluciones de sílice son preparadas añadiendo 4.5 ml de tetraetil-ortosilicato (TEOS, 98% usado como se recibe de la compañía Química Aldrich) a agua alcalina (1ml de hidróxido de amonio concentrado en 30 ml de agua desionizada), a la temperatura ambiente y agitando vigorosamente de 1 a 2 horas. Durante este periodo, el sistema inicial de dos fases llega a convertirse en una solución transparente. Esta solución es entonces dializada con agua usando una membrana. Con un peso molecular de corte de 3500 para remover el subproducto de alcohol y la mayoría de amoníaco. La diálisis se continua reemplazando el agua después de algunas horas, hasta que la solución alcance un valor de pH entre 8 y 9. Algunas soluciones fueron acidificadas a un $\text{pH} = 3$ añadiendo ácido nítrico. La evaporación cuidadosa de cualquiera de las soluciones produce xerogeles que pueden ser convertidas en membranas cerámicas calentándolas a $2^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar temperaturas tan altas como 900°C manteniendo la temperatura deseada por 1 hora.

(c) Gel de la Mezcla de Óxido de Aluminio/Sílice ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Esto se obtiene mezclando soluciones de Boehmita y Sílice descritas arriba en diferentes proporciones de $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$. Antes de mezclar, el pH de la solución de sílice, el cual esta cerca de 8, es ajustada a un valor entre 3.0 y 3.5 añadiendo ácido nítrico. Este valor del pH es similar al valor de la solución de Boehmita.

(d) Gel de Aluminio-Silicato ($(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$)

Las soluciones de Aluminio-Silicatos son preparadas en las cuales la mezcla a escala molecular o atómica puede ocurrir para dar un sólido de una sola fase. Soluciones de TMOS (en concentraciones variadas en butanol) y de ATSB (0.28 M en butanol) son mezcladas en la proporción deseada de Al:Si y permitiéndoles reaccionar por 1 hora. Una



cantidad igual de butanol conteniendo una pequeña cantidad de H_2O y HNO_3 concentrado es añadido gota a gota lentamente al sistema del alcóxido a temperatura ambiente. La solución final, conteniendo 1 mol de H_2O y 0.07 mol de HNO_3 concentrado por mol total del alcóxido (TMOS + ATSB), es calentada al punto de ebullición por 2 horas. La solución turbia resultante es centrifugada para obtener una solución transparente. Esta solución es lentamente secada a temperatura ambiente para formar xerogel.

5.2.4 Utilizando: Tetraetilortosilicato (TEOS) y Sec-butóxido de aluminio (ASB)¹⁷⁷¹

El 47% del sol de Silicio-Aluminio fue preparado usando alcóxidos como precursores. El etanol es agregado junto al TEOS en un matraz balón (fondo redondo). La solución de etanol y HCl (fracción molar 1EtOH : 1conc.HCl : 0.8 TEOS), fue agregado al matraz, después una cantidad apropiada de tri-sec-butóxido de aluminio (ASB), es agregada al matraz. Esto permitirá la reacción (con poca agitación) por varios minutos, después se diluye con etanol, y se calienta a reflujo a 353 K durante la noche. El gel es formado por la adición de agua (fracción molar 100 $H_2O:Si$) a el sol y permitiendo la formación del gel. La película es preparada en baños con giros de 2000 rpm.

5.2.5 Utilizando: Partículas de aluminio y Tetraetilortosilicato (TEOS)¹⁷⁸¹

Para la hidrólisis de TEOS se trabajo con muestras de 20 mL de esta y 18 mL de HCl 1N, en solución acuosa, se mezclan a temperatura ambiente por 1 hr hasta obtener una solución clara (sol). Entonces 4.738 g de partículas finas de Al_2O_3 (promedio del diámetro de la partícula 200 Å) estas se agregan al sol y se mezclan fuertemente por 30 min. Enseguida, de 10 a 20 mL de agua amoniacal con un pH = 10.5 se agrega gota a gota en el contenido de Al_2O_3 en el sol agitando lentamente. La mezcla entonces se agrega a un frasco de polipropileno de 32 mm de diámetro interno, y se mantiene el gel a 60 °C con una cubierta de polipropileno. El gel se seca a 60 °C por evaporación del solvente a través de un hueco del tamaño de un alfiler de 0.5 mm de diámetro interior al igual que en la tapa. El tamaño

del hueco del alfiler aumenta día con día. Un secado monolítico del gel opaco se obtiene en pocos días.

5.2.6 Utilizando: Iso-propóxido de aluminio (AIP), Tetraetilortosilicato (TEOS) y partículas de silicio¹⁷⁸⁾

Un gel de la composición $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, se prepara utilizando isopropóxido de aluminio (AIP), partículas de silicio y TEOS.

15 g del (AIP) pulverizado se hidrolizan con 135 mL de agua destilada a 75 °C y se agita por 1 hr. El 0.2-0.3 mol de HCl por mol de AIP se introduce eventualmente en el sol de hidróxido de aluminio por peptización a 95 °C por 3 hr. La peptización del sol de bohemita se concentra hasta la mitad de el volumen original por succión del vacío a 50 °C de 20-30 min. Aproximadamente 3.7, 7.4 ó 14.8 g de TEOS son agregados hacia la solución de sol de bohemita concentrada y mezclada por agitación por 1-2.5 hr.

Por otra parte 10.28, 5.14 ó 2.57 g de Aerosil, son dispersados en el sol, así de esta manera ese $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ ó $\frac{1}{4}$ de TEOS, y las raciones de Aerosil T/S = 3/1, 1/1, 1/3 son suministrados así de Aerosil. Los soles de esta manera son preparados y agregados en frascos de polipropileno de 32 mm de diámetro interno, gelados y secados así a partir de partículas de alumina y TEOS. Los geles preparados a partir de los soles de T/S = 3/1 y 1/1 son monolíticos pero muy opacos, mientras que T/S = 1/3 es preparado obteniendo enlaces pobres entre las partículas.

Capítulo 6: Técnicas de caracterización

Existe una gran cantidad de técnicas de caracterización de materiales, la utilización de una u otra, depende de lo que se desea saber del material y de las propiedades del mismo. Para lograr la caracterización completa se deben utilizar varias de estas técnicas. De manera general, podemos dividir estas técnicas de acuerdo al principio con el que trabajan en técnicas físicas, químicas, espectroscópicas y nucleares.

6.1 Técnicas espectroscópicas^[79,80]

En algunos mecanismos de interacción entre la materia y la radiación electromagnética, no hay intercambios de energía, sino únicamente una modificación de las características físicas de la radiación, como difracción, refracción y rotación óptica, pero los fenómenos en los que sí existe un intercambio de energía con la materia es cuando existe absorción y emisión de la energía de la radiación electromagnética. Las técnicas espectroscópicas se basan en este fenómeno. Algunas de las técnicas espectroscópicas son la espectroscopía electrónica (uv-visible), espectrofluorimetría, etc.

Todas trabajan bajo el principio de que un material en determinadas condiciones, es capaz de absorber o emitir energía, la cual generalmente toma la forma de radiación electromagnética, sin embargo, también puede transformarse en ondas de sonido, partículas energéticas, etc.[81].

Las técnicas espectroscópicas cubren diferentes intervalos de frecuencia del espectro electromagnético. Aunque muchas técnicas espectroscópicas se han desarrollado especialmente para aplicarse en materiales moleculares, éstas encuentran muchas aplicaciones para estudios de materiales en estado sólido. La espectroscopía da información a nivel atómico o molecular. Dependiendo de la concentración de los elementos que

conforman al material, los defectos, las impurezas y pequeñas variaciones de la estructura pueden pasar desapercibidas.

6.1.1 Espectroscopia ultravioleta-visible⁸²

La absorción de energía en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible, involucra la excitación de los electrones externos o de valencia, de los átomos o moléculas, pasando del estado fundamental a estados excitados. Los espectros obtenidos registran los cambios electrónicos producidos.

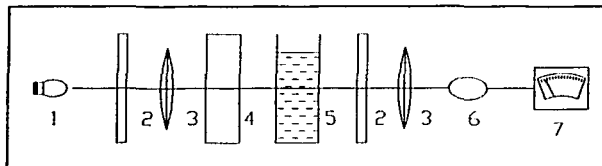
El principio de funcionamiento se basa en hacer pasar una radiación monocromática, cuya intensidad de radiación o poder radiante es I_0 , a través de una muestra (que puede ser una solución o un sólido transparente) en la cual la intensidad de la radiación transmitida o emergente es I . Entonces se define transmitancia T a la relación I/I_0 y al logaritmo del inverso de la transmitancia se define como absorbancia, obteniéndose las siguientes expresiones:

$$T = I / I_0 \quad \text{y} \quad A = \log I/T$$

De acuerdo con la ley de Beer ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$), se observa que la absorbancia de un material está en función de la concentración y el espesor de la muestra.

Las principales partes del equipo están representadas en la figura 6.1. La radiación procedente de una fuente luminosa, con un intervalo de frecuencias de 2.5×10^3 a 5.8×10^3 Hz, se hace llegar a la muestra, después de pasar por una rendija, un sistema de focalización de lentes y/o espejos y un selector de longitud de onda. Una vez que atraviesa a la muestra, pasa por una rendija de salida y otro sistema de focalización hasta llegar al detector, donde la señal es amplificada y transformada en información, normalmente en forma de gráfica. La fuente de radiación generalmente es una lámpara de descarga de hidrógeno o de deuterio y para asegurar la constancia en el valor de la intensidad de la radiación, los aparatos suelen tener incorporado un estabilizador, ya que la intensidad está en función del voltaje. Las

rendijas, lentes y espejos del sistema óptico, deben ser de cuarzo, porque no absorbe estas frecuencias, deben de estar perfectamente limpias y no reflejar ni difractar la luz. Para la selección de la longitud de onda se pueden utilizar filtros, prismas, monocromadores o redes de difracción.



- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1. Fuente de radiación | 5. Cubeta porta muestras |
| 2. Rendijas | 6. Detector |
| 3. Lentes o espejos | 7. Graficador |
| 4. Selector de longitudes de onda | |

Figura 6.1 Esquema de un espectrómetro ultravioleta-visible.[82]

Esta técnica se ha utilizado ampliamente, para la determinación de tierras raras y algunos cationes que forman complejos con ligantes orgánicos. La espectroscopia visible ultravioleta tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales. Esto se debe a que la frecuencia absorbida varía sensiblemente con la coordinación de los elementos del material y al carácter del enlace entre ellos.

El aspecto de un espectro típico de absorción electrónica, se muestra en la figura siguiente (figura 6.2). Este contiene dos principales características, la primera es que sobre una cierta energía o longitud de onda límite (punto de absorción), ocurre una absorción intensa; de

esta forma se puede obtener de manera precisa la banda prohibida de la muestra de interés que es una característica del material. El valor de la banda prohibida varía considerablemente entre los distintos materiales. La segunda característica es la aparición de picos de absorción anchos, asociados generalmente con transiciones entre niveles localizados del mismo átomo, los cuales son característicos del material en estudio.

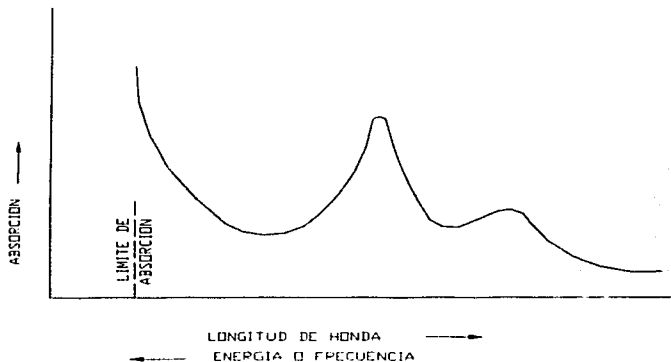


Figura 6.2 Espectro de absorción electrónica típico de un material

Los espectros de uv-vis se obtuvieron en un equipo Perkins Elmer 1600 en el intervalo 200-500 nm, empleando celdas de cuarzo de 1 cm por lado, utilizando EtOH como disolvente.

En las figuras (6.3), (6.4) y (6.5) presentamos los resultados para los soles Si-Al, utilizando acach e iso Eugenol y la de ambas respectivamente.

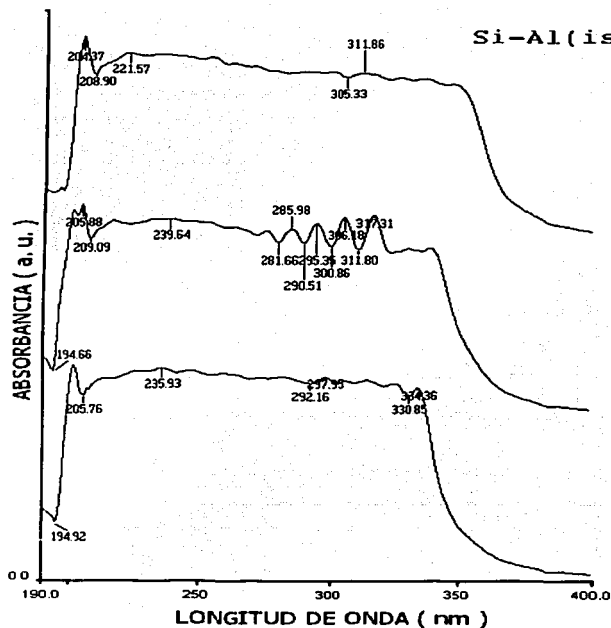


Figura 6.3 Espectros UV-VIS de soles recién preparado. A) Si-Al 90:10, utilizando Isoeugenol como agente quelante.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

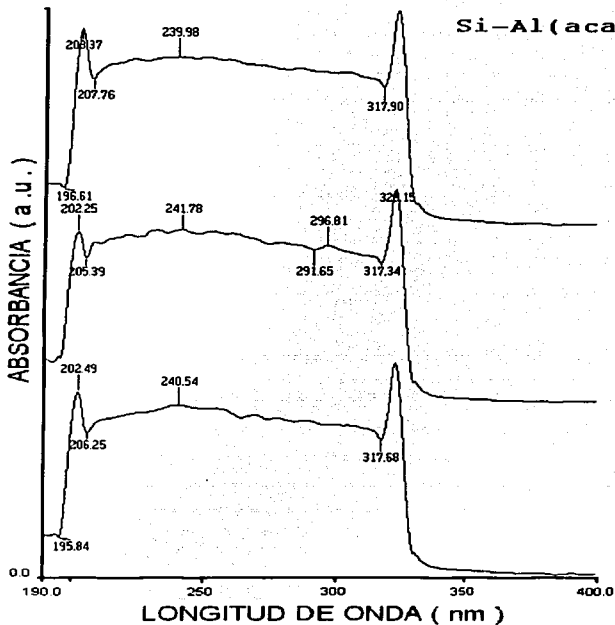


Figura 6.4 Espectros UV-VIS de soles recién preparado. A) Si-Al 90:10, utilizando Acetilacetona como agente quelante.

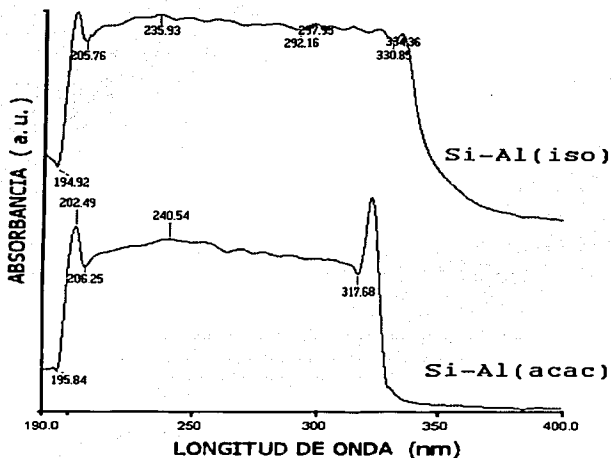


Figura 6.5 Espectros UV-VIS de soles recién preparado. A) Si-Al 90:10, utilizando Isocugenol y Acetilacetona como agentes quelantes.

6.1.2 Difracción de rayos X^[83,84]

Por analogía con la difracción de la luz por una rejilla óptica, los cristales con una estructura regular periódica, son capaces de difractar radiación que tenga una longitud de onda similar a la separación interatómica. Los tres tipos de radiación para el estudio de difracción por cristales son rayos X, electrones y neutrones. De éstos, los rayos X son los más utilizados, pero la difracción de electrones y neutrones tienen importantes aplicaciones específicas.

La longitud de onda de los rayos X utilizada comúnmente, es la radiación característica $K(\alpha)$ emitida por el cobre. Al incidir los rayos X sobre un cristal, los átomos o iones de éste actúan como fuentes puntuales, dispersando los rayos X. Históricamente han sido empleados dos enfoques en el estudio de la difracción por cristales, los propuestos por Max von Laue y W.L. Bragg, sin embargo, en la actualidad, se utiliza de manera general, el enfoque propuesto por Bragg.

En la teoría de Bragg, se considera a los cristales como contruidos en capas o planos tales que cada uno actúa como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto es transmitido para ser reflejado posteriormente por los planos subsiguientes.

La derivación de la ley de Bragg se muestra esquemáticamente en la figura siguiente (figura 6.6): Dos rayos X 1 y 2 son reflejados por planos adyacentes a y b, dentro del cristal y se desea conocer bajo que condiciones los rayos reflejados 1' y 2' están en fase. El rayo 22' tiene que viajar la distancia extra xyz comparado con el rayo 11' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre el par de planos adyacentes, espacio d , y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg (θ), se relacionan con la distancia xy por:

$$xy = yz = d \sin(\theta)$$

Así:

$$xyz = 2d \sin(\theta)$$

Pero: $xyz = n(\lambda)$

Por lo tanto: $2d\text{sen}(\theta) = n(\lambda)$ Ley de Bragg

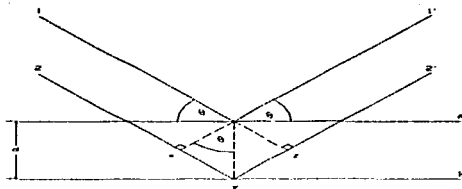


Figura. 6.6 Representación esquemática de la ley de Bragg.[84]

Cuando la ley de Bragg se satisface, los rayos reflejados están en fase o interfieren constructivamente; ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los rayos reflejados están fuera de fase y ocurre interferencia destructiva o cancelación. En cristales reales que contienen miles de planos y no solamente los dos mostrados en la figura 6.3, la ley de Bragg impone una condición estricta sobre los ángulos a los cuales puede ocurrir la reflexión. Si el ángulo incidente es incorrecto por apenas una décima de grados, la cancelación del rayo es generalmente completa. Si se tiene un conjunto de planos, son posibles varias soluciones de la ley de Bragg, para $n = 1, 2, 3$, etc. Es costumbre, sin embargo, poner $n = 1$ y para situaciones donde, $n = 2$, el espacio d es dividido en dos en lugar de doblar el número de planos del conjunto; por lo tanto no se mantienen igual a 1 nótese que $2(\lambda) = 2d\text{sen}(\theta)$. Las estructuras cristalinas, con un patrón regularmente repetido pueden referirse a una red tridimensional y la unidad de red que se repite, celda unitaria, puede determinarse. La red puede dividirse en conjuntos o planos en varias orientaciones, siendo los planos que se consideran en la derivación de la ley de Bragg. En algunos casos, con una estructura simple, los planos corresponden a capas de átomos.

Existen espectros típicos para las diferentes estructuras cristalinas de los materiales, por ejemplo, las líneas características del ZrO_2 tetraédrico, son distintas a las del ortorrómbico, por lo cual con la difracción de rayos X podemos saber si el sólido obtenido es amorfo, porque no registra ningún máximo, o cristalino, en este caso, se identifica el tipo de arreglo que tienen los átomos, de acuerdo con las señales obtenidas.

La dispersión de ángulos pequeños de rayos-X (SAXS), cumplen con la medición en los soles recién preparados en un equipo fácil de manejar. Esta compuesto de una cámara Kratky que se acopla a un tubo con un ánodo de cobre. Se emplean filtros de Níquel para proveer una selección de longitud de onda, el cual incluye una banda angosta alrededor la línea de $CuK\alpha$. El dato de la intensidad y el parámetro angular ($s = 4\pi \sin \theta/\lambda$), recoge una línea proporcional que se muestra.

Los difractogramas de rayos-X, son obtenidos usando un filtro de rayos-X de zirconio-molibdeno. Los valores altos de los parámetros angulares ($s = 4\pi \sin \theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda) así se han obtenido. El valor de la intensidad, se lee en intervalos $\Delta 2\theta = 1/8^\circ$ desde $2\theta = 4^\circ$ a $2\theta = 70^\circ$, los datos de entrada están en el programa Magin y Cabrini [].

En las figuras (6.7) y (6.8) presentamos los resultados para los soles Si-Al, utilizando isoH y acaH como agentes quelantes, respectivamente.

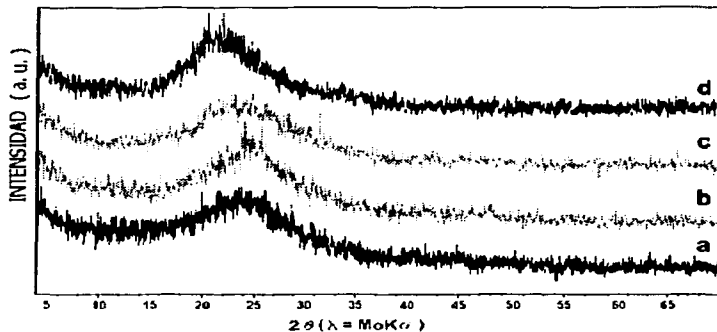


Figura. 6.7 Modelo de difracción de rayos-X de polvos de $\text{Si-Al}_{(100)}$ a: (a) 423K, (b) 573K, (c) 773K, y (d) 1173K.

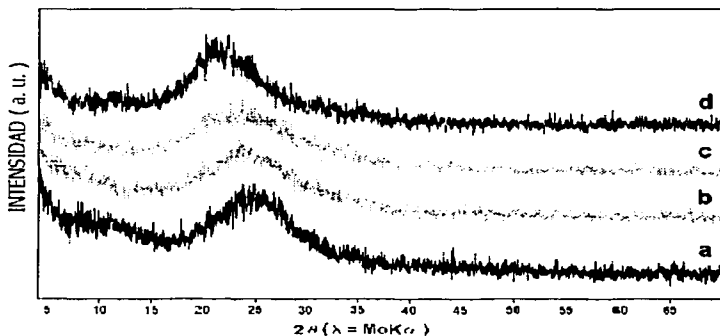


Figura. 6.8 Modelo de difracción de rayos-X de polvos de $\text{Si-Al}_{(1000)}$ a: (a) 423K, (b) 573K, (c) 773K, y (d) 1173K.

6.1.3 Espectrometría de masas^[65]

Esta técnica sirve para una amplia caracterización de los compuestos y mezclas de compuestos que sean difíciles de separarse, utilizándola en combinación con otras como cromatografía de gases, por ejemplo. La información que genera la espectrometría de masas, está relacionada con la estructura, componentes, abundancia isotópicas y peso molecular de los compuestos. La parte interesante de esta técnica, para este trabajo, es el análisis de los iones formados.

El principio de esta técnica es la producción de fragmentos a partir de una macromolécula. Estos fragmentos ionizados se pueden separar de acuerdo con sus relaciones de masas a carga y se grafican de acuerdo con su abundancia. Las etapas del análisis de la técnica son: La producción de iones, que se efectúa en la cámara de ionización, pueden ser por evaporación térmica de un compuesto inorgánico, irradiación de una sustancia orgánica con la luz ultravioleta, desorción de una sustancia de una superficie como iones por la aplicación de un campo eléctrico fuerte, por ionización química o por bombardeo del vapor de un compuesto orgánico con electrones que emite un filamento incandescente de renio o tungsteno. Generalmente se utiliza esta última forma para compuestos orgánicos y organometálicos. El proceso de separación de iones se puede dar por deflexión en un campo magnético, diferencias de tiempo de vuelo o uso de varios selectores, empleando voltajes de radiofrecuencia. La detección y graficado de iones es por métodos electrónicos y fotográficos (figura 6.9).

El compuesto en estado gaseoso es introducido en la cámara de ionización donde es bombardeado por un haz de electrones cuya energía va de 70 a 75 ev, produciéndose la ionización de las moléculas, apareciendo iones positivos y negativos, además de fragmentos neutros. Normalmente, se tienen un poco más de 99% de iones positivos los cuales están en estado altamente excitado por lo que se descomponen en una variedad de fragmentos neutros y cargados cuya estructura depende de la naturaleza de la molécula original.

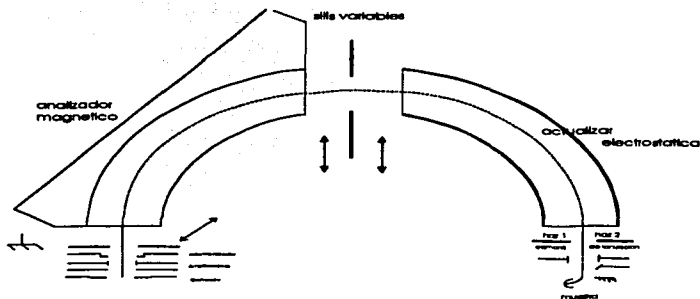


Figura 6.9 Diagrama de las principales partes del espectrómetro de masas.[85]

Los fragmentos cargados positivamente son repelidos de la cámara de ionización y acelerados por un voltaje de 1 a 10 kv. El haz de iones formado, es alineado al pasar por una abertura selectiva (1 a 2 mm) por lo cual entra al campo magnético con el que sufre una desviación. El momentum resultante es proporcional a la masa. El resultado es un abanico de rayos de iones, cada uno de los cuales está formado por iones que tienen la misma relación masa a carga (m/e).

Tanto las muestras sólidas como las líquidas, no requieren una preparación especial para ser introducidas, únicamente se deben eliminar las trazas de humedad o disolventes. La introducción de la muestra se puede hacer de manera directa o por cromatografía de gases.

Los espectros obtenidos generalmente son dos: uno sirve para obtener el porcentaje en el cual se puede calcular la abundancia relativa de cada uno de los picos y otro para contar las unidades de masa de cada uno de los fragmentos este espectro, se debe aumentar de 10 a 100 veces en relación con el primero.

6.1.4 Espectroscopía Infrarroja¹⁰⁶

La espectroscopía infrarroja, es uno de los métodos instrumentales de mayor uso por su amplio rango de registro de absorción de energía. El espectro infrarrojo, cubre longitud de onda entre 1×10^{-3} m y 7.8×10^{-7} m.

Por definición, la región del infrarrojo se divide en tres partes: el infrarrojo cercano, infrarrojo medio, e infrarrojo lejano. Las fuentes normales de radiación de los espectros infrarrojos son materiales formados por carburo de silicio calentados eléctricamente, o filamentos de óxidos de tierras raras que emiten radiación infrarrojas de la misma forma que un cuerpo negro.

Tanto las redes de difracción como los prismas de sales inorgánicas se utilizan para dispersar la radiación en los espectros de infrarrojo. Los materiales comunes de los prismas son NaCl (son utilizado por debajo de 15 nm), KBr (usado por debajo de 25nm).

Los resultados del análisis deben interpretarse a partir de la lectura del espectro, el cual presentar una serie de picos en diferentes rangos de absorción. La localización de cada uno de ellos determina los diferentes enlaces únicos presentes en la muestra y por lo tanto, también se podrá definir la estructura tentativa. Posteriormente con la ayuda de patrones de comparación se logra identificar el material.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Perkins Elmer 1600 en el intervalo $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, empleando celdas de KBr.

A continuación se presentan los resultados de FTIR para soles recién preparados. Aunque en todos los casos los espectros se obtuvieron en la región de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ en donde ocurren cambios importantes. Las asignaciones correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los espectros de las figuras (6.10) y (6.11), se presentan en la Tabla (6.1)

Tabla 6.1. Asignación de Bandas para sales Recién Preparados

Asignación	Longitud de Onda (cm ⁻¹)	
	Si-Al(acac)	Si-Al(iao)
Alargamiento del enlace O-H	3329	3344
Alargamiento del enlace C-H	2976	2974
	2887	2890
Inclinación del O-H libre de H ₂ O	1654	1654
Alargamiento del enlace C=C		1595
		1515
Alargamiento del enlace C=C y C=O en acacH	1534	
Vibración Simétrica y Asimétrica de C-H	1449	1450
(TEOS, Grupos Etoxi)	1383	1380
	1270	1275
Deformación Asimétrica de la Vibración de AlO-H	1150	1153
Si-O-Al	1088	1088
Si-O-Si	1047	1048
Si-OH		963
Absorción de Si-OH y EtOH	879	880

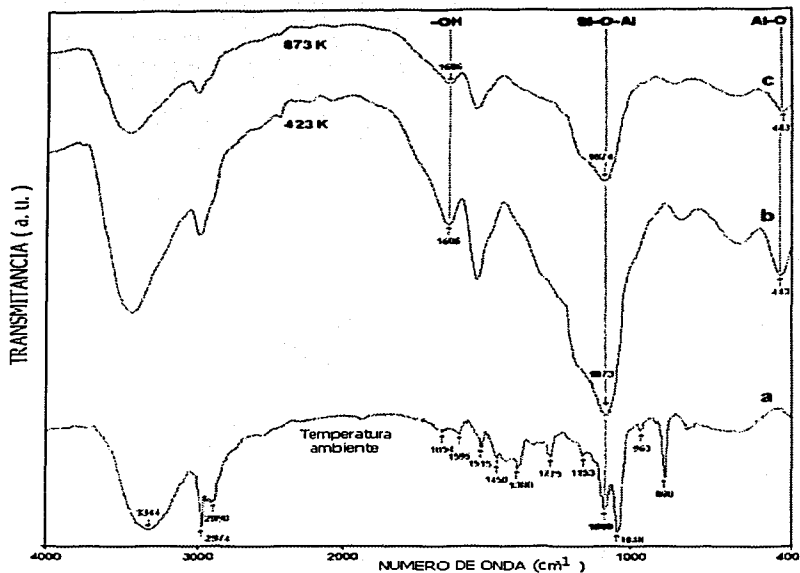


Figura 6.10 Espectros de FTIR del Si-Al_(III): (a) sol recién preparado, (b) xerogel seco a 423K y (c) sólidos calcinados a 873K.

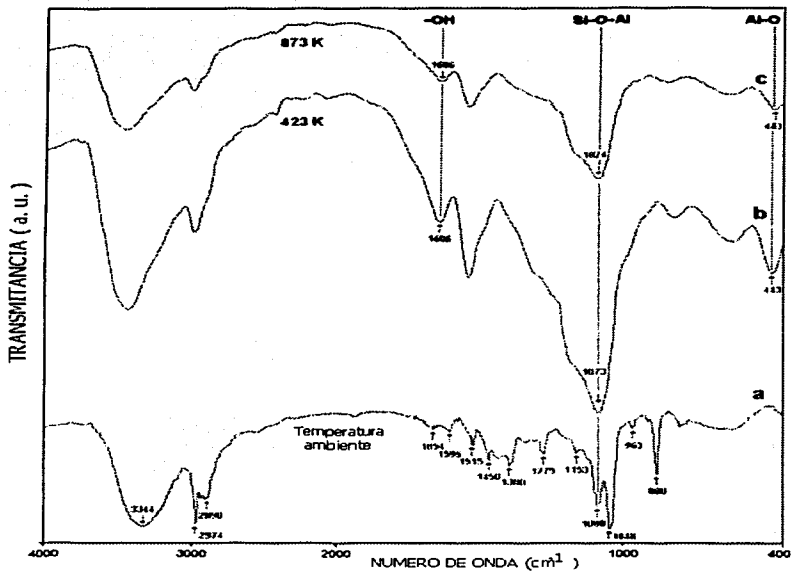


Figura 6.11 Espectros de FTIR del Si-Al(OH)_x: (a) sol recién preparado, (b) xerogel seco a 423K y (c) sólidos calcinados a 873K.

Capítulo 7: Discusión de los resultados

7.1 Valores de carga parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas

El número de coordinación de los elementos (de transición principalmente) no se satisface totalmente en los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, donde M: metal, R: grupo alquilo y n: número entero. Esto se debe a que el estado de oxidación Z del metal es menor que su número de coordinación N. La expansión del número de coordinación puede ocurrir mediante la formación de complejos empleando aditivos químicos tales como: $acaH$ o $isoH$. Tomando en cuenta que la reactividad química de los alcóxidos metálicos es un factor clave para la preparación de soluciones homogéneas, y que durante el proceso de polimerización se forman diversas especies intermedias cuya estabilidad es necesaria predecir, es muy importante determinar las cargas eléctricas parciales de las especies.

El modelo de carga parcial [87-88] permite estimar la distribución de carga parcial entre los diferentes estados de transición de los compuestos y predecir como ocurre una reacción química. El criterio de estabilidad está dado por el signo (+ ó -) de la carga eléctrica parcial, asociada a cada especie dentro de una molécula. Una especie cargada positivamente es inestable y tiende a ser eliminada de la molécula. Una especie cargada negativamente es estable. De acuerdo con el modelo de carga parcial, el cálculo en la molécula $C_n O_m H_p$, llamada G, estará dado por la ec. (8).

$$\delta(G) = S(G) [X - X(G)] \quad (8)$$

donde:

X = Electronegatividad promedio.

X(G) = Electronegatividad promedio de la molécula es (G).

$$S(G) = \frac{n/\sqrt{X_c^0} + m/\sqrt{X_o^0} + p/\sqrt{X_H^0}}{1.36} \quad (9)$$

La electronegatividad promedio de esta molécula es:

$$X(G) = \frac{n\sqrt{X_c^{\circ}} + m\sqrt{X_o^{\circ}} + p\sqrt{X_H^{\circ}}}{1.36 S(G)} \quad (10)$$

Aplicamos el modelo de carga eléctrica parcial, a los alcóxidos de Si y Al con el fin de predecir la estabilidad de las especies formadas, cuando se hacen reaccionar los alcóxidos con los agentes modificadores acacH e isoH separadamente. En las tablas 7.1 a la 7.4 se presentan los resultados de los cálculos de las cargas eléctricas parciales correspondientes a diferentes especies de Si y Al.

Tabla 7.1. Valores de carga parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si quelado con acacH.

ESPECIES	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{EtOH})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{acacH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Si(OEt) ₂	+0.322	-0.080	+0.030	---	---	---	---
Si(OEt) ₂ (acac)	+0.337	+0.027	+0.151	-0.391	-0.267	---	---
Si(OEt)(acac)(H ₂ O)	+0.348	+0.098	+0.232	-0.268	-0.134	-0.312	-0.177
Si(OEt) ₂ (acac) ₂	+0.347	+0.097	+0.231	-0.271	-0.137	---	---
Si(OEt)(acac) ₂ (H ₂ O)	+0.355	+0.152	+0.293	-0.175	-0.033	-0.299	-0.158

Tabla 7.2. Valores de carga parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si quelado con isoH.

ESPECIES	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{EtOH})$	$\delta(\text{iso})$	$\delta(\text{isoH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Si(OEt) ₂ (iso)	+0.333	-0.001	+0.119	-0.331	-0.210	---	---
Si(OEt)(iso)(H ₂ O)	+0.340	-0.047	+0.175	-0.191	-0.064	-0.323	-0.196
Si(OEt) ₂ (iso) ₂	+0.339	+0.041	+0.167	-0.210	-0.084	---	---
Si(OEt)(iso) ₂ (H ₂ O)	+0.344	+0.074	+0.205	-0.116	+0.014	-0.317	-0.186

Tabla 7.3. Valores de carga parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Al quelado con acacH.

ESPECIE	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{OBu}^{\circ})$	$\delta(\text{Bu}^{\circ}\text{OH})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{acacH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Al(OBu) ₃	+0.482	-0.160	-0.076	---	---	---	---
Al(OBu) ₂ (acac) ₂	+0.519	+0.255	+0.371	-0.515	-0.400	---	---
Al(OBu) ₃ (acac)(H ₂ O)	+0.508	+0.129	+0.235	-0.639	-0.533	-0.362	-0.256
Al(OBu) ₂ (acac) ₄	+0.535	+0.428	+0.556	-0.347	-0.219	---	---
Al(OBu) ₂ (acac) ₂ (H ₂ O)	+0.548	+0.547	+0.684	-0.230	-0.093	-0.307	-0.169

Tabla 7.4. Valores de carga parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Al quelado con isoH.

ESPECIE	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{OBU}^+)$	$\delta(\text{BU}^+\text{OH})$	$\delta(\text{iso})$	$\delta(\text{isoH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Al}(\text{OBU}^+)_2(\text{iso})_2$	+0.517	+0.233	+0.347	-0.492	-0.378	—	—
$\text{Al}(\text{OBU}^+)_2(\text{iso})(\text{H}_2\text{O})$	+0.509	+0.133	+0.239	-0.653	-0.547	-0.361	-0.255
$\text{Al}(\text{OBU}^+)_2(\text{iso})_4$	+0.528	+0.348	+0.470	-0.306	-0.184	—	—
$\text{Al}(\text{OBU}^+)(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$	+0.534	+0.420	+0.548	-0.189	-0.062	-0.323	-0.196

Se observa que la carga parcial de (δ acac y δ iso), es negativa en todos los casos, lo cual significa que tienden a permanecer fuertemente unidos al Al en el orden: δ acac > δ iso. Por otro lado en la tabla 1 se observa que EtOH cambia su valor de $\delta(\text{OEt}) = (-)$ a $\delta(\text{OEt}) = (+)$. Esto significa que los grupos OEt son removidos durante la hidrólisis. La funcionalidad de las especies con $\delta(\text{OEt}) = (+)$ es inferior que las especies con $\delta(\text{OEt}) = (-)$. La funcionalidad se refiere al número de grupos OR que pueden ser removidos durante la hidrólisis. La disminución durante la funcionalidad conduce a una gelación más lenta. Comparando $\delta(\text{Al})$ de las tablas 3,4 con $\delta(\text{Si})$, [$\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\delta(\text{Si}) = +0.3222$ y $\delta(\text{OEt}) = -0.0805$], de la tabla 1, se observa que la carga parcial de Al es mayor que la carga parcial del Si. Estos valores indican claramente que la velocidad de hidrólisis del $\text{Al}(\text{OBU}^+)_3$ es mucho mayor que la velocidad de hidrólisis del $\text{Si}(\text{OEt})_4$ respectivamente. También se observa que en todos los casos el ion acac⁻ tiene un elevado valor negativo. Entre más negativo es este valor, más estable es el agente ligante enlazado al Al. Con base en estos resultados, se procedió a diseñar las dos estrategias experimentales de la siguiente forma:

1. Prehidrolizar el precursor de Si, [$\text{Si}(\text{OEt})_4$].
2. Quelar el precursor de Al, [$\text{Al}(\text{OBU}^+)_3$] con acaH e isoH separadamente, para disminuir su reactividad química y producir una gelación más lenta.

Capítulo 8: Conclusiones

La aplicación del método Sol-Gel al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ permito obtener soles homogéneos, los cuales tienen grandes aplicaciones industriales, además favorece en el ahorro de energía, corroborando con esto lo práctico que resulta utilizar este proceso a bajo costo y a condiciones normales de presión y temperatura.

Se estudiaron los soles desde su preparación hasta la gelación, variando la composición molar del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 respectivamente, hasta obtener los soles homogéneos en la composición de 90:10 Si-Al.

Se aplico el modelo de la carga parcial, que ayudó a predecir y a diseñar dos estrategias experimentales las cuales produjeron soles estables en donde la transparencia y estabilidad indican que el proceso de polimerización es controlado.

Las dos estrategias experimentales utilizadas consistieron en estabilizar al precursor de Al utilizando dos agentes quelantes por separado: Isoeugenol y Acetil acetona.

Las estrategias experimentales desarrolladas permitieron polimerizar simultáneamente especies de Si y Al. Esto se demostró por espectroscopia infrarroja, con la formación de enlaces estables Si-O-Al en los soles, xerogeles y óxidos calcinados a 600°C.

Los patrones de difracción de rayos X indican que los materiales obtenidos son estables y amorfos a una temperatura de 900°C es decir, no se presenta separación de fases.

Capítulo 9: Glosario

ALCOXIDO.- Compuesto orgánico que contiene un ion del tipo RO^- , donde R es un grupo alquílico. Los alcóxidos se forman por la reacción de sodio metálico sobre un alcohol. Un ejemplo es el etóxido de sodio ($C_2H_5ONa^+$).

AMORFO.- Describe una sustancia sólida que no cuenta con una distribución atómica regular de rango amplio, o sea que no es cristalina. Los materiales amorfos pueden consistir de partículas diminutas que presentan orden en distancias muy cortas. Los vidrios son también amorfos; los átomos en los sólidos tienen una distribución aleatoria. Los análisis de rayos X han demostrado que muchas sustancias descritas anteriormente como amorfas están compuestas por cristales muy pequeños. Por ejemplo, el carbón vegetal, el coque y el hollín (todas formas de carbono) están formados por pequeños cristales parecidos al grafito.

CATALIZADOR.- Sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin cambiar ella misma durante la reacción. Sin embargo, la sustancia catalizadora si puede presentar cambios físicos. Por ejemplo, grandes grumos de catalizador pueden convertirse en polvo sin perder masa. Generalmente se requiere de poca cantidad de sustancia para aumentar considerablemente la velocidad de una reacción. Un catalizador positivo aumenta la velocidad de una reacción mientras que un catalizador negativo la disminuye. Los catalizadores homogéneos son aquellos que actúan en la misma fase de los reactivos (o sea en sistemas líquidos o gaseosos). Por ejemplo el óxido de nítrógeno (II) gaseoso cataliza la reacción entre óxidos de azufre (IV) y oxígeno en la fase gaseosa. Los catalizadores heterogéneos actúan en una fase diferente a los reactivos. Por ejemplo, el níquel dividido en pequeñas partes (sólido) cataliza la hidrogenación del petróleo (líquido).

La función del catalizador es la de suministrar un nuevo camino para el cual el paso determinante de la velocidad de la reacción tiene una energía de activación menor que la reacción no catalizada. El catalizador no cambia los productos en las reacciones de

equilibrio y su concentración es idéntica a aquella de la reacción no catalizada, o sea que la posición de equilibrio no varía. El catalizador simplemente aumenta la velocidad a la cual se logra el equilibrio. En la autocatálisis uno de los productos de la reacción actúan como catalizador. En este tipo de reacción la velocidad aumenta con el tiempo hasta un máximo y luego disminuye. Por ejemplo en la hidrólisis del acetato de etilo, el ácido acético producido cataliza la reacción.

CERÁMICA.- El arte y la ciencia de fabricar objetos con materias primas fundamentalmente de índole inorgánica, molidas y mezcladas homogéneamente, objetos preformados o moldeados en estado más o menos plástico y a los que la cocción acaba dándoles las cualidades definitivas.

COCCIÓN.- Acción de someter a un material a un proceso de calentamiento progresivo hasta desarrollar en el las fases cristalinas y/o vítreas necesarias para dotarle de las propiedades adecuadas.

COLOIDE.- Sistema heterogéneo en el cual las interfases entre las fases, aún cuando no son aparentes a simple vista, son factores importantes para determinar las propiedades del sistema. Los tres atributos principales de los coloides son: (1) Contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la unidad distintiva o Fase Dispersa. (2) Las partículas se distribuyen en un medio continuo (Fase Continua o Dispersante). (3) 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. La leche, el caucho y las pinturas de emulsión son ejemplos típicos de coloides.

COMPLEJO.- Se dice de un tipo de compuesto en el cual las moléculas o iones forman enlaces coordinados con un átomo metálico o ion. La especie de coordinación, (llamada ligando o grupo coordinador) tiene pares simples de electrones que donan al átomo metálico o ion. Son moléculas como el amoníaco y el agua, o iones negativos como el Cl^- y CN^- . El complejo resultante puede ser neutro o iónico. Por ejemplo:



La formación de tales complejos coordinados es típica de los metales de transición. A veces los complejos contienen electrones no apareados y son coloreados y paramagnéticos.

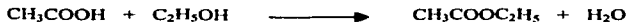
CONDENSACIÓN.- Conversión de un gas o vapor en líquido o sólido por enfriamiento.

CRISTAL.- Sustancia sólida de forma geométrica definida. Un cristal tiene ángulos fijos entre sus caras las cuales tienen bordes definidos. Los cristales brillan cuando sus caras reflejan la luz. Los ángulos constantes son originados por la organización regular de las partículas (átomos, iones o moléculas). Al romperse un cristal forma cristales más pequeños.

En los cristales los átomos, iones o moléculas forman una organización regular y definida en estado sólido y tanto las caras como los ángulos muestran una relación definida con la distribución de las partículas.

ESTER.- Tipo de compuesto orgánico que se forma por la reacción entre un ácido y un alcohol. Si el ácido es carboxílico la fórmula es RCOOR' , donde R y R' son grupos orgánicos. Los ésteres de ácidos de bajo peso molecular y de alcoholes son compuestos flagrantemente volátiles. Los ésteres de algunos ácidos carboxílicos de cadena larga aparecen naturalmente en las grasas y aceites. Los ésteres se pueden preparar por reacción directa de ácidos y alcoholes, con un agente deshidratante para sacar el agua y desplazar el equilibrio. La reacción de alcoholes con haluros de acilo también produce ésteres.

ESTERIFICACIÓN.- Reacción de un ácido con un alcohol para formar un éster y agua. La reacción es un equilibrio del tipo:



Durante la preparación de ésteres éstos se destilan o se elimina el agua para aumentar la producción. La reacción inversa es hidrólisis.

GEL.- Coloide liofílico, generalmente estable, pero que se puede inducir a coagularse parcialmente bajo ciertas condiciones (por ejemplo disminuyendo la temperatura). Esto produce un pseudo-sólido o una masa fácilmente deformable llamada gel, en la cual las partículas entrelazadas comprenden el medio disperso. Los geles se subdividen en Geles Elásticos (por ejemplo, gelatina) y Geles Rígidos (gel de sílice).

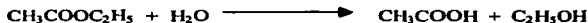
GEL DE SILICE.- Gel que se produce coagulando un sol de silicato de sodio. El gel se seca por calentamiento y se utiliza como catalizador y como agente secante. El gel de sílice empleado en desecadores y en los compartimientos de balance químico para eliminar la humedad, está generalmente coloreado con una sal de cobalto para indicar su actividad (azul = seco; rosado = húmedo).

HIDRÓLISIS.- Reacción entre un compuesto y agua. Algunos ejemplos son:

Salas de ácidos débiles:



Esteres:



Ciertos haluros inorgánicos:



POLIMERIZACIÓN.- Proceso en el cual uno ó más compuestos reaccionan para formar un polímero. La Homopolimerización es la polimerización de un monómero, (por ejemplo, la formación de polietileno). La Copolimerización incluye dos ó más monómeros diferentes (como en el nylon). La Polimerización de Adición ocurre cuando los monómeros se

polimerizan por reacciones aditivas sin que se forme otra sustancia. La Polimerización de Condensación incluye la eliminación de pequeñas moléculas en la formación del polímero.

POLÍMERO.- Compuesto en el cual hay moléculas muy grandes formadas por unidades moleculares que se repiten (monómeros). Los polímeros, por lo general, no tienen masa molecular relativa definida, y hay variaciones en la longitud de las diferentes cadenas. Pueden ser sustancias naturales (por ejemplo polisacáridos y proteínas) o materiales sintéticos (por ejemplo nylon o polietileno).

QUELATO.- Complejo metálico de coordinación en el cual un ligando está unido por uno o más puntos al mismo ion metálico. El complejo resultante contiene anillos de átomos que incluyen el átomo metálico. Ejemplo de un agente de quelación es el 1,2-diaminoetano ($H_2NCH_2CH_2NH_2$), el cual coordina sus dos grupos amino con el mismo átomo metálico. Este es un ejemplo de un ligando bidentado (que tiene dos "dientes"). El edta (ácido etilendiaminetetracético, compuesto de fórmula $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$). Se utiliza para formar quelatos de metales de transición, que puede formar hasta seis enlaces, es otro ejemplo de un agente de quelación. La palabra quelato viene del griego que significa garra.

SAL.- Compuesto con un grupo ácido y otro básico, o un compuesto formado por el reemplazo total o parcial del hidrogeno en un ácido por un metal. En términos generales, una sal es un material que tiene componentes catiónicos y aniónicos identificables.

SILANO.- Cualquiera de un pequeño número de hidruros de silicio: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , etc. Los silanos se pueden producir por la acción de ácidos sobre siliciuro de magnesio (Mg_2Si). Son compuestos inestables y se encienden espontáneamente en el aire. Solamente los primeros miembros de la serie son conocidos y no hay una gama de compuestos de "hidrosilicio" para comparar con los hidrocarburos.

SILICATOS.- Diversos compuestos que contienen iones metálicos y compuestos complejos de silicio-oxígeno. El ion negativo en los silicatos es de la forma SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$,

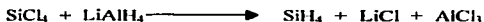
etc. Y muchos son polímeros, que contienen unidades SiO_4 , unidos en cadenas largas, hojas o arreglos tridimensionales. Los aluminosilicatos y borosilicatos son materiales parecidos que contienen átomos de aluminio o boro en la estructura. Muchos silicatos se encuentran naturalmente en las rocas y minerales.

SILICE (Silica) U OXIDO DE SILICIO.- (Dióxido de silicio, sílice, SiO_2) Compuesto cristalino duro que aparece naturalmente en tres formas cristalinas (cuarzo, tridimita y cristobalita). La arena es en su mayoría óxido de silicio. La sílice fundida es una sustancia vidriosa utilizada en aparatos de laboratorio. La sílice se emplea en la manufactura del vidrio.

SILICIO.- Elemento metaloide, agrio, duro y de color gris, segundo en el grupo IV de la tabla periódica. Tiene la configuración electrónica del neón, con cuatro electrones exteriores adicionales, o sea, $[\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{p}^2$.

El silicio conforma el 27.7% de la masa de la corteza terrestre, y aparece en una gran variedad de silicatos con otros materiales, arcilla, micas y arena, más que todo como SiO_2 . El elemento se obtiene en pequeña escala por la reducción de óxidos de silicio (IV) (SiO_2) por carbono o carburo de calcio. Para aplicaciones semiconductoras se produce silicio muy puro por la reacción directa de silicio con una mezcla de HCl/Cl_2 para dar tetracloruro de silicio (SiCl_4), que se puede purificar por destilación. Este se descompone sobre un alambre térmico en una atmósfera de hidrógeno. Para muestras ultrapuras, se utiliza una zona de refinamiento. A diferencia del carbono, el silicio no forma alótropos sino que tiene la estructura tipo diamante.

El silicio no reacciona con hidrógeno excepto bajo condiciones extremas en presencia de cloro, y en tal caso los compuestos como el triclorosilano (H_3SiCl_3) son los que se obtienen. El hidruro SiH_4 se puede preparar en el laboratorio por la hidrólisis de siliciuro de magnesio (se obtienen hidruros hasta Si_6H_{14}), o más convenientemente por reducción de tetracloruro de silicio con tetrahidridoaluminato de litio:



Estos silanos son moderadamente explosivos pero los silanos cloroalquílicos lo son en extremo.

El silicio se combina con el oxígeno al calentarlo al aire para formar óxido de silicio (IV). Los silicatos minerales constituyen una vasta colección de materiales con una amplia gama de estructuras que incluyen cadenas, anillos, redes, cadenas torcidas, láminas y diversas estructuras de unión cruzada basadas en los diferentes ensambles del tetraedro, $(\text{SiO}_4)^{2-}$.

Siendo un metaloide, el silicio es más o menos anfótero y, por consiguiente, la sílice es débilmente ácida, disolviéndose en álcalis fundidos para formar el silicato apropiado. El silicio también forma un gran número de derivados orgánicos. En muchos casos donde solamente están involucrados enlaces sencillos, estos compuestos son parecidos a los análogos orgánicos con la distinción general de que adición nucleofílica ocurre en el silicio (en lugar del hidrógeno) y los ángulos de enlace en el oxígeno y nitrógeno son más grandes que en los materiales orgánicos. Se observa la actividad óptica y la inversión de actividad. Las principales diferencias se observan en el tipo de enlace doble disponible al carbono ($p\pi-p\pi$) y en el silicio ($p \rightarrow d\pi$ ó retroenlace). El silicio no forma enlaces dobles convencionales y sus enlaces con el oxígeno son del tipo éter (como en los siloxanos) más bien que del tipo cetona. El enlace Si-OH es mucho menos estable que la unión de alcohol, R-OH, y la condensación rápida al siloxano ocurre en el caso del silicio:



Símbolo: Si p.f. 1414 °C; p.e. 2355 °C; densidad 2.32 - 2.34 (g/ml); número de protones (número atómico) 14; masa atómica relativa (peso atómico) 28.086.

SINTESIS.- Preparación de compuestos químicos a partir de compuestos más sencillos.

SOL.- Coloide que consiste de partículas sólidas distribuidas en un medio líquido. Se conocen una amplia variedad de soles; los colores dependen generalmente del tamaño de

las partículas. El término Aerosol se utiliza para fases sólidas y líquidas dispersas en un medio gaseoso.

SOLUCION.- Sistema líquido de una o más especies íntimamente dispersas entre sí a nivel molecular. El sistema es totalmente homogéneo. El componente principal se llama solvente (generalmente líquido en estado puro) y el componente menor se llama soluto (gas, líquido o sólido). El proceso ocurre dada la interacción intermolecular directa del solvente con los iones o moléculas del soluto. Esta interacción se llama solvatación. Parte de la energía de la interacción aparece como un cambio de temperatura en la disolución.

Capítulo 10: Bibliografía

- [1] Corriu, R. und Leclerq, D. *Angewandte Chemie*. 108 13/14, 1525-1539 (1996). Neue Entwicklungen der Molekulchemie für Sol- Gel-Prozesse.
- [2]
- [3] J. Livage in *Transformation of Organometallic into Common and Exotic Matverials: Desing and Activation*, NATO ASI series E, no.141, ed. R. M. Laine (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1988), pp. 250-255.
- [4] J. Livage in *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Elsevier, New York, 1984), p.125.
- [5] J. Fukushima, *Yogyo Kyoaishi*, 83 (1975) 204.
- [6] C. G. Pantano, R. K. Brow, and L. A. Carman in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, ed. L. C. Klein (Noyes, Park Ridge, N. J., 1988), p. 110.
- [7] A. Nazeri-Eshghi, J. D. Mackenzie, and J-M. Yang in *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C. J. Brincker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1988), p. 561.
- [8] H. Schmidt and B. Seiferling in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res., Soc., Pittsburgh, PA 1986), p. 739.
- [9] C. J. Brinker in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, NATO ASI series E, no.141, ed. R. M. Laine (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1988), pp. 261.
- [10] Yamane, J. B. Caldwell, and D. T. Moore in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986), p.765.
- [11] R. Bauer, European Patent App. 85106752.0, 0168606 A2, May 31, 1985.
- [12] R. Bauer, European Patent App. 85100506.6, January 18, 1985.
- [13] S. Sakka in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, (Noyes, Park Ridge, N. J., 1988)*, p. 140.
- [14] J. Mendez- Vivar, "Aplicaciones Industriales de las Membranas Inorgánicas", Contactos, 3ª Época, 1996, Num. 14, p. 14-19.
- [15] A. HOYOS y F. GONZALEZ GARCÍA: Génesis De la Arcilla. C:S:I:C: Monografía n°19 (1949).
- [16] BORETOS, J. W.: *Advanced in Bioceramics Materials*, 2,15 y 30 (1987).
- [17] METHAM, J. W.: *Advanced Ceram. In Aerospace Chem. And Ind.*, 641 (1986).
- [18] BRISCOE, E. M.: *Advcned Ceram. In Engines. Chem. And Ind.*, 641 (1986).
- [19] CHANTAGREL, M.: *Ceramics in Electronics. Aner. Ceram. Soc. Bull.*
- [20] HARWISH, H.: *Nuevos materials. Hoechst High Chem. Barcelona.*
- [21] SEGAL, L. D.: *Trans. J. British Ceram. Soc.*, 85, 184 (1986).
- [22] ALARIO, M.A. y VICENT, J. L.: *Superconductividad*. Edit. Eudema, Madrid, 1991.
- [23] KLEIN, LISA C.: *Thin Film Processing. Cap III-4. Sol-Gel Coatings. Academic Press Inc. Great Britain 1991.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [24] GOTTARDI, V. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 625-630. Gel derived Glasses.
- [25] KLEIN C., L. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Cap. 4 *Thin Films*. Noyes Publications. Park Ride, New Jersey, USA 1988.
- [25a] EBELMEN, *Annales de Chimie et de Physique*, Ser. 3 Bd 57: (1846) 319-55.
- [25b] GEFFCHEN, W. AND GERGER, E. *Deutsches Reichspatent 763441*; May 6, (1939) assigned to Jenaerl Glaswerk Schott & Gen., Jena.
- [25c] *Prospect Ruckspiegel auf interferenzoptischer Basis*. Deutsche Uhrglasfabrik GmbH, Gruntenplan, FRG.
- [25d] *Prospect Calorex. Das absolute farbneutrales Sonnenreflexionsglas von Schott Glaswerke, Mainz, FRG.*
- [25e] ROY, R., *Journal of the American Ceramic Society, Discussions and Notes* 52, No. 6 (1969) 344.
- [26] DISLICH H. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 599-616. Sol-Gel 1984-2004?
- [27] WENZEL, J. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 693-699. Trends in Sol-Gel Processing.
- [28] JEFREY, B., SCHERE, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press 1990.
- [29] SANCHEZ, C., LIVAGE, H. *Journal of Non Crystalline Solids*. 100 (1988) 65-76. Chemical Modifications of Alkoxide precursors.
- [30] W.Geffken and Berger, DRP-Nr.736411 (1983).
- [31] R.Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 344.
- [32] H. Dislich, *Angew. Chem.* 83 (1971) 428.
- [33] P. Ramdohr and H. Strunz., eds., *Klockmann's Lehrbuchder Mineralogie*, 15th ed., (Enke, Stuttgart, 1967).
- [34] T.F.W. Barth, C.W. Correns and P. Eskola, *Die Entstehung der Gestein* (Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1960).
- [35] J. Wenzel, in: *Glass...current issues*, eds. A.F. Wrighth and J. Dupuy (Nijhoff, Dordrecht, 1985) p. 224.
- [36] H. Schmidt, A. Kaiser, H. Patzelt and H. Scholze, *J. Physique* 43 (1982) 275.
- [37] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1203.
- [38] S.J. Teichner, in: *Aerogels*, ed. J. Fricke (Springer, Heidelberg, 1986) p. 93.
- [39] H. Matijević, in: *Science of ceramic chemical processing*, eds. H.L. Hensch and D. R Ulrich (Wiley, New York, 1986) p. 463.
- [40] J. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32 (1984) 125.
- [41] J. Livage, Ph. Barboux, E. Tronc and J.P. Jolivet, in: *Science of ceramic chemical processing*, eds. H.L. Hensch and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) p. 278.
- [42] W.C. LaCourse and S. Kim, in: *Science of ceramic chemical processing*, eds. H.L. Hensch and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) p.304.
- [43] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal alkoxides* (Academic Press, New York, 1978).
- [44] R. Ostertag, G. Rinn, G. Tunker and H. Schmidt, to be published in the Proc. Conf., King's College, London, December, 1987.
- [45] A. Mosset, Luneau-Gautier, J. Galy, P. Strehlow and H. Schmidt, these Proceedings (Workshop on Gels '87) p.339.

- [46] H. Schmidt, *FhG-Berichte* 1/84, 1984.
- [47] D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32 (1984) 169.
- [48] J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 105.
- [49] H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph and A. Lentz, in: *Science of ceramic chemical processing*, eds. H.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) p. 87.
- [50] B.E. Yoldas, *Appl. Optics* 21 (1982) 2960.
- [51] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp and K. Deichmann, *ibid.*, ref. 11.
- [52] M. Henry and J. Livage, in: *Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites*, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, San Diego, California, USA, February 1987, in print.
- [53] J.C. Pouxviel and J.J. Boillot, *Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, San Diego, California, USA, February 1987, in print.
- [54] S. Sakka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32 (1984) 91.
- [55] G.F. Everitt, in: *Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites*, eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, San Diego, California, USA, February 1987, in print.
- [56] S. Shibata and T. Kitagawa, *Jap. J Appl. Phys.* 25 (1986) L323.
- [57] J. Zarzycki, in: *Glass...current issues*, eds. A.F. Wright and J. Dupuy (Nijhoff, Dordrecht, 1985) p. 203.
- [58] C.J. Binker and G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* 70 (1985) 301.
- [59] G.W. Scherer, C.J. Brinker and E.P. Roth, *J. Non-Cryst. Solids* 72 (1985) 369.
- [60] J. Zarzycki, in: *Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites*, eds. L.L. Hench, D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1984).
- [61] H. Schmidt and H. Scholze, in: *Aerogels*, ed. J. Fricke (Springer, Berlin, 1986) p. 49.
- [62] H. Schmidt, O. von Stetten, G. Kellermann, H. Patzelt and W. Naegle, *IAEA-SM-259/67*, Wien, 1982, 111.
- [63] G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 31.
- [64] G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 283.
- [65] H. Schmidt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32 (1984) 327.
- [66] G.L. Wilkes, B. Orier and H.-H. Huang, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 26 (1985) 300.
- [67] C.-Y. Jiang and J.E. Mark, *Makromol. Chem.* 185 (1984) 2609.
- [68] Leaver, D. and Champan, B. N. *Thin Films Processing*. Academic Press. Great England 1991.
- [69] Livage, J., Sanchez, C. *Journal of Non Crystalline Solids*. 145 (1992) 11-19. Sol-Gel Chemistry.
- [70] Mehrotra, R. C. *Journal of Non Crystalline Solids*. 121 (1990) 1-6. Chemistry of Alcoxide Precursors.
- [71] Rao, C.N.R., Ballard, C.P., Fanelli, A.J. *Chemistry of Advanced Materials. Cap.1. Sol-Gel Route Materials Synthesis*. Blackwell Scientific Publications. IUPAC. London 1993.
- [72] Dong, J.S. *Chemistry of Materials.*, 9, 1903-1905 (1997). Structural characterization of intermediate species during synthesis of Al_2O_3 -aerogels.
- [73] U. Janosvits, *Journal of Non Crystalline Solids*. 210 (1997) 1-13.
- [74] B. Himmell., *Journal of Non Crystalline Solids*. 186 (1995) 149-158.
- [75] C.Lin., *Journal of Non Crystalline Solids*. 215 (1997) 146-154.

- [76] G.Sheng., *Journal of Non Crystalline Solids*. 147 y 178 (1992) 548-553.
- [77] S.L. Hietala., *Mat. Ros. Soc. Symp. Proc.* 180 (1990) 433-437.
- [78] M. Iwasaki., *Journal of Non Crystalline Solids*. 121 (1990) 147-152.
- [79] Edwing G., *W Métodos Instrumentals de Análisis Químicos*. Cap. 2 Introducción a los Métodos Ópticos. Ed. Mc Graw Hill. México 1979. pags. 19-26.
- [80] Bever, M. *Enciclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 5. 1st Ed. Pergamon/Academic Press. Great Britain 1986. pag. 330.
- [81] Willard H., H. *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company, 1988 Cap.5. An Introduction to Absorption and Emission Spectroscopy.
- [82] Burriel Martí, F., Lucena Conde, F. y Hernández Méndez. *Química Analítica Cualitativa*. Paraninfo. 14ª edición. Madrid 1992. pags. 348-350.
- [83] Bever, M. *Enciclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 7. 1st Ed. Pergamon/Academic Press. Great Britain 1986. pags. 5496-5499.
- [84] Bermúdez Polonio, J. *Teoría y Práctica de la espectroscopia de Rayos-X*. Colección Exedra. Alambra S.A. Madrid 1967.
- [85] *Manual de Instalación y Operación del Espectómetro de Masas RMU-7H Hitachi*, Perkin-Elmer.
- [86] Poucher, C. J. editor in *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Ed. 1 (Aldrich Chem. Co., Inc. Milwaukee, V. 1. 1985), p. 425.
- [87] C. Sanchez., "Chemical Modification of Alkoxide Precursors", *Journal of Non Crystalline Solids*. 100 (1988) 65-76.
- [88] M. Henry., "Role of Complexation in the Sol-Gel Chemistry of Metal Oxides", *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Edited by D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, 1988 John Wiley & Sons Inc. 183-195.
- [89] J. Livage and M. Henry. "A Predictive Model for Inorganic Polymerization Reactions", *Ultrastructure Processing of Advance Ceramics*, Edited by J. D.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN