



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

MEMBRANA INORGÁNICA DE SiO_2 - TiO_2 -NiO SINTETIZADA POR EL PROCESO
SOL-GEL.

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A N:

TANIA VARGAS RUIZ
VIRIDIANA MENDOZA ARCHUNDIA

DIRECTOR DE TESIS:
M. EN E. VÍCTOR ALBERTO CORVERA PILLADO

ASESOR DE TESIS:
I.Q. ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Queremos dar un especial agradecimiento al apoyo brindado para este proyecto que se realizó bajo el auspicio del proyecto del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) Clave IN114516 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM.

Registrado en la Coordinación de Investigación de la FESZ con el numero FESZ/RP/17-114-002.

VIRIDIANA.

Quiero agradecer principalmente a mi hijo Mateo que ha sido mi soporte durante estos últimos años, porque todo lo que hago es para poder brindarle lo que se merece y sobre todo agradecerle por ser paciente en los momentos que no pude estar con él para poder completar mis estudios. A él que es mi soporte, mi fuerza y lo maspreciado que tengo en mi vida.

A mis padres porque trato de hacer lo posible para que se sientan orgullosos de mí, como yo de ellos y porque a pesar de todo los quiero y apreció la ayuda que me han brindado. A mis hermanos porque son mi familia.

TANIA.

Quiero agradecer a mis padres por todo el apoyo brindado para la culminación de mis estudios porque la oportunidad de estudiar es el mejor regalo que me han brindado, gracias papá porque a pesar de los problemas siempre encontraste la manera de salir adelante y de que yo siguiera adelante y gracias mamá porque siempre has estado en todo momento para mí y por ser tan comprensiva, porque su forma de demostrarme su amor y cariño es algo invaluable.

También quiero agradecer a mis amigos del club de los OH por todas las experiencias buenas y malas que vivimos juntos ya que el tiempo que pasamos juntos es algo irremplazable e inigualable porque siempre apreciare su amistad y todo lo que implica su amistad.

A mis amigos del club del trébol que, aunque ya no están conmigo, viví ciertas experiencias que me hacen ser la persona que soy ahora y nunca los voy a olvidar.

A Viridiana porque, aunque a veces no te soporto y ni tu a mí, fuiste la única persona que estuvo conmigo cuando las cosas se pusieron difíciles y nunca me abandonaste, sino que al contrario me apoyaste en todo lo que te fue posible, eres mi mejor amiga y siempre voy a apreciar eso.

A Marco porque me ayudaste en muchos sentidos cuando había pasado lo de mis amigos, porque siempre me escuchaste y me brindaste una excelente amistad, porque aun estás conmigo apoyándome y de verdad aprecio todo lo que haces por mí.

ÍNDICE

❖ Índice.....	5
❖ Introducción.....	7
❖ Objetivos.....	10
❖ Hipótesis.....	11
❖ Alcances.....	11
❖ Justificación.....	12
❖ Capítulo 1. Generalidades del proceso sol-gel.....	13
1. ¿Que es el proceso sol-gel?.....	14
1.1. Sistemas dispersos.....	15
1.2. Tipos de soles.....	16
1.3. Métodos de obtención del sol-gel.....	17
1.4. Limitaciones en la técnica de sol-gel.....	22
1.5. Compuestos formados por el proceso del sol-gel.....	22
1.6. Características del sol-gel.....	24
1.7. Ventajas del sol-gel.....	25
1.8. Aplicaciones del sol-gel.....	27
❖ CAPÍTULO 2. Generalidades de las membranas.....	29
2. Qué son las membranas?.....	30
2.1. Tipos de membranas.....	33
2.2. Transferencia de masa a través de membranas porosas.....	38
2.3. Mecanismos de permeación en membranas no porosas.....	39
2.4. Desarrollo de las membranas.....	42
2.5. Síntesis de las membranas.....	43
❖ CAPÍTULO 3. Técnicas de caracterización.....	45
3.1. Conceptos básicos. Análisis de la textura porosa de los sólidos.....	47
3.2. Fisisorción.....	49
3.3. Caracterización de la membrana.....	49
3.4. Medición de Distribución de Tamaño de poro.....	50
3.4.1. Método de burbuja en el transporte de gas.....	50
3.4.2. Poro-simetría de intrusión de mercurio.....	52
3.4.3. Poro-simetría de desplazamiento de líquido-líquido.....	54
3.5. Líquido y la permeabilidad al aire.....	56
3.6. Adsorción / desorción de nitrógeno (distribución de tamaño de poro).....	57
3.7. Microscopio de electrones.....	58
3.8. Patrones de difracción de rayos x (XRD).....	60
3.8.1 Difracción de rayos x.....	61
3.9. Análisis termogravimétrico (TGA).....	61
3.9.1 Equipo: termobalanza.....	62

❖	CAPÍTULO 4. Obtención de membranas.....	65
	4. Síntesis de membranas. Puntos importantes que considerar.....	66
	4.1. Características generales de las membranas inorgánicas.....	67
	4.2. Membranas inorgánicas comerciales.....	68
	4.3. Membranas inorgánicas comerciábiles de zirconio y alúmina.....	68
	4.4. Membranas de Titanio.....	71
	4.4.1. Características micro estructurales.....	72
	4.5. Membranas de sílice.....	73
	4.6. Membranas compuestas binarias.....	74
❖	CAPÍTULO 5. Síntesis experimental de una membrana polimérica.....	76
	5. Proceso Experimental para Obtener la Membrana Polimérica de SiO ₂ -TiO ₂ -NiO.....	77
	5.1 Síntesis de Sol Stock y Sol A2.....	78
	5.2 Síntesis del Sol de SiO ₂ -TiO ₂ -NiO.....	79
	5.3 Procedimiento para la deposición de la membrana de SiO ₂ -TiO ₂ -NiO en el soporte de α-alúmina.....	82
❖	CAPÍTULO 6. Caracterización de la membrana polimérica de SiO ₂ -TiO ₂ - NiO.....	84
	6.1 Caracterización UV Vis y FTIR.....	85
	6.2 Patrones de difracción de rayos x (XRD).....	89
	6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	90
❖	CAPÍTULO 7. Análisis y discusión de los resultados.....	92
❖	Conclusiones.....	94
❖	Bibliografía.....	95
❖	Lista de imágenes, fotografías y figuras.....	102
❖	Glosario.....	104
❖	Nomenclatura y simbología.....	106
❖	Apéndice A. Materias Primas.....	107
❖	Apéndice B. Material y Equipo.....	109
❖	Apéndice C. Cálculos.....	110

INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso de la técnica del sol-gel en la aplicación de los materiales se considera una herramienta experimental de calidad, siendo usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales, su método de producción resulta atractivo ya que es versátil y práctico.

La técnica Sol-Gel ha sido explotada para elaborar nuevas composiciones de cristales, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de útiles propiedades, sus aplicaciones permiten la producción y aplicación de diversos materiales inorgánicos o inorgánicos/orgánicos en diferentes formas así como recubrimientos para fuselajes de avión, electrodomésticos, pisos de madera, acabado de automotores; estas aplicaciones derivan de la excelente resistencia a la abrasión, al rayado y al desgaste así como a los solventes.

Cabe mencionar que los materiales pueden diseñarse, basándose en las características deseadas del material a obtener, dando como resultado materiales porosos o densos (no porosos), cristales o sólidos, o sólidos amorfos, brillantes u opacos, etc. Obteniéndose películas, membranas, fibras, polvos, partículas granulares etc.

El empleo de este proceso es especialmente útil para la elaboración de membranas micro y ultra-microporosa, que puedan ser utilizadas en procesos de separación y sus diferentes mecanismos.

La investigación con la química de silicón reactiva se ha centrado en la producción de materiales de silicio puros e híbridos, la hidro-silación, de apertura de anillo y polimerización de transferencia de átomo, polimerizaciones con estereoquímica controlada, y reacciones de condensación. Las reacciones con silicóns producen una amplia gama de materiales que abarcan las áreas principales de la química de silicio: polímeros, elastómeros, cerámicas, redes interpenetrantes, cargas de refuerzo, membranas, microlitografía, fotoiniciación, polímeros de alto rendimiento, y sol-gel derivados de los precursores de cerámica.

Diversos productos, tales como geles moldeados,^{4,5,6,7} fibras hiladas películas delgadas⁸⁻¹⁰, jaulas moleculares,^{11,12} y xerogeles¹³ se han desarrollado para la utilidad en áreas tales como separaciones de gases, elastómeros, recubrimientos y laminados. Es a través de la incorporación componente inorgánico en los polímeros orgánicos que una amplia variedad de modificaciones de las propiedades deseadas que se puedan lograr.

Los precursores utilizados en el procesamiento sol-gel consisten en un elemento de metal o metaloide rodeado de varios reactivos ligados. Alcóxidos metálicos, tales como aluminatos, titanatos y circonatos, son los precursores más populares debido a su alta reactividad frente al agua. Aunque los grupos etilo son los grupos alcoxi más comunes, metoxi, propoxi, butoxi y otros grupos alcoxi de hidrocarburos de cadena larga también se utilizan en alcóxidos silanos. Alcóxidos de metales se utilizan comúnmente en el proceso sol-gel, ya sea solo o en combinación con alcóxidos no metálicos.

Los procesos de separación constituyen una parte integral de las industrias químicas para el aislamiento de productos y la recuperación de los reactivos, y los métodos de separación a través de membranas son las técnicas modernas, que podrían reducir la inversión de capital, costos de operación y seguridad del proceso. La separación de mezclas de gases binarias es una operación unitaria importante en un gran número de industrias para recuperar los gases valiosos y habilitar el control de la contaminación.

Tales separaciones se llevan a cabo actualmente por la tecnología convencional, destilación criogénica, adsorción sobre una superficie sólida y la absorción de disolvente. Ahora las membranas están encontrando cada vez más aplicaciones para separaciones de gases y han exhibido tremendo potencial en perneadoras de gas a gran escala ya se han empleado en los sectores industriales en los EE. UU y algunos países europeos.

La Tesis presentada a continuación pretende obtener una membrana de sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a partir del proceso sol-gel, empleando una estrategia experimental para obtener soles homogéneos, así como la caracterización de los soles por UV-Vis, FTIR, y del sólido obtenido para realizar un estudio termogravimétrico.

En el primer capítulo, se describe de manera general la definición, características, ventajas y aplicaciones del sol-gel.

En el segundo capítulo se describe brevemente lo que son las membranas orgánicas y una revisión acerca de sus propiedades, aplicaciones, ventajas y desventajas. También se describen los diferentes métodos de preparación, síntesis y en qué consisten estas mismas.

En el tercer capítulo se hablan de las diferentes técnicas de caracterización que se conocen para poder determinar el tipo de membrana que se tiene.

En el cuarto capítulo se menciona la obtención de membranas, su síntesis, sus precursores, así como una revisión acerca de los materiales que son utilizados por este método.

El proceso experimental desarrollado para la síntesis experimental de la membrana polimérica se presenta en el quinto capítulo

Las técnicas de caracterización de materiales a utilizar en este trabajo son presentadas en el sexto capítulo, también se describen por cada caracterización los resultados obtenidos, así como su análisis de estos.

Por último, se presentan las conclusiones obtenidas con base en la investigación realizada, el proceso experimental y el análisis de resultados.

OBJETIVO GENERAL

Debido a la importancia de las membranas en la Industria Química como procesos para la separación ya sea de líquidos o gases, se pretende sintetizar soles homogéneos del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a partir de un proceso estándar de preparación de hidrolisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos, en base al proceso Sol – Gel, y así obtener una membrana inorgánica de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ la cual estará soportada en un tubo de α - alúmina, con el propósito de que esta última pueda actuar en procesos industriales utilizada para la separación.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Investigación a detalle que contenga las bases teóricas más relevantes de los siguientes tópicos:
 - Generalidades de las Membranas
 - Metodología Sol-Gel
 - Técnicas de Caracterización
- 2) Obtención en el laboratorio de un sistema polimérico inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$, del cual el material sintetizado se le piensa dar a funcionalidad de una membrana para la separación de mezclas ya sean líquidas o gaseosas.
- 3) Se determinó la caracterización por espectroscopias UV Vis y FTIR para verificar los componentes presentes de los materiales sintetizados.
- 4) Manejo del equipo Homogeneizador Ultrasónico.
- 5) Manejo del equipo de espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV Vis), así como la interpretación de los resultados arrojados.
- 6) Manejo del equipo de espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), así como la interpretación de los resultados obtenidos.
- 7) Manejo de la caja de guantes en atmosfera inerte, utilizando Nitrógeno N_2 .

HIPÓTESIS

Tomando en cuenta las características porosas de los materiales sintetizados mediante el proceso Sol-Gel, suponemos que la selección de una relación molar adecuada de los precursores de Silicio, Titanio y Níquel, permitirán obtener sólidos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ con una distribución estrecha de diámetro de poro en el orden de microporos, lo cual nos permitirá la separación de las mezclas.

ALCANCES

Uno de los propósitos esenciales de la realización de esta tesis es el fundamentar el trabajo experimental aplicando los conocimientos adquiridos a lo largo de nuestra formación profesional, como puede ser el desarrollo a escala laboratorio de membranas aplicando la metodología Sol-Gel, así como otros temas que requieren más investigación. En este caso el objetivo de la tesis es la síntesis de soles homogéneos del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a partir de un proceso estándar de preparación de hidrolisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos, utilizando los reactivos disponibles en el laboratorio y aplicando las técnicas del proceso Sol-Gel, para obtener un sistema homogéneo y transparente que es un dato que caracteriza al ya mencionado, y que en comparación con otros métodos de síntesis es factible debido a que se trabaja a temperatura ambiente que es una de sus ventajas.

El presente trabajo ha sido desarrollado en el Laboratorio de Investigación ET-PA-24 ubicado en el primer piso del Edificio de Tecnología de la Carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, Campus II, y que forma parte del Proyecto PAPIIT IN114516: “Separación selectiva empleando membranas sintetizadas por el Proceso Sol-Gel”.

JUSTIFICACIÓN

Una de las finalidades principales en la elaboración de una tesis se debe a que el alumno debe utilizar los principios de la ciencia para desarrollar y proporcionar tecnologías que mejoren la calidad de vida de las personas, promover el empleo, fomentar el avance económico y social y proteger el medio ambiente; aplicando los conocimientos adquiridos durante su formación profesional o también que al egresar sea capaz de solucionar problemas propios de su campo, uno de ellos sería la aportación de esta investigación a la Institución que le permitió adquirir conocimientos y brindó la oportunidad de realizarse como profesionalista.

Es necesario que la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, cuente con materiales actuales, sobre las áreas potenciales en las cuales se pueda desarrollar satisfactoriamente el Ingeniero Químico, como el caso de esta propuesta de trabajo de Tesis, en la cual se desarrolla una estrategia experimental para la síntesis y caracterización del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a partir del proceso Sol-Gel, dándole la utilidad de membrana para la separación de líquidos y gases.

CAPITULO I.

GENERALIDADES DEL PROCESO

SOL-GEL

CAPÍTULO 1. ¿QUÉ ES EL PROCESO SOL-GEL?

Para poder comprender el proceso del sol-gel hay que tener en cuenta ciertos conceptos que nos ayuden a entender mejor de lo que se habla, por lo tanto definiremos los principios básicos que incluye esta metodología.

Desde el punto de vista de los sistemas dispersos se define a las partículas en una dispersión coloidal que son los suficientemente grandes para que existan superficies de separación definidas entre las partículas y el medio en el que están dispersadas. Los soles y las emulsiones son los tipos más importantes de dispersión coloidal.

Un **coloide** es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por las fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y las cargas superficiales. Un **aerosol** es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede ser una llama una niebla si las partículas son líquidos y el humo si son sólidos) y una **emulsión** es una suspensión de gotitas de líquidos en otros líquidos. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de las que los materiales cerámicos se pueden hacer.

El termino **sol** se utiliza para distinguir las suspensiones coloidales de las suspensiones macroscópicas, aunque, desde luego, no existe un límite claro de separación. Un **sol** coloidal es una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

Se llama **gel** al sistema semisólido que se observa cuando las partículas flocculan formando una estructura tramada continua que se extiende a lo largo de todo el volumen disponible, e inmoviliza el medio de dispersión. La rigidez del gel depende del número y de la fuerza en las uniones interarticulares en su estructura continua.

1.1 Sistemas dispersos.

Las partículas en una dispersión coloidal son lo suficientemente grandes para que existan superficies de separación definidas entre las partículas y el medio en el que están dispersadas.

En una dispersión coloidal se llama *fase dispersa* o *dispersoide* a la sustancia disuelta que se halla en menor proporción, y medio de dispersión al medio en que se hallan dispersas las partículas. Las suspensiones coloidales más familiares e importantes tienen un líquido como medio de dispersión, aunque también puede servir como tal un gas o un sólido, con fase dispersa sólida, líquida o gaseosa.

La dispersión coloidal recibe el nombre genérico de Sol. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina *hidrosol* y si es un alcohol es un *alcosol*. Soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso molecular y vulgares dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm.

La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce también como gel, tal como el gel de sílice; este residuo sólido es a su vez conocido con el nombre de *xerogel*.

Las dispersiones coloidales se dividen también en dos grandes clases según la afinidad relativa entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Si la afinidad es pequeña se dice que la fase dispersa es liófila. Las sustancias liófilas se designan como coloides reversibles pues son precipitadas fácilmente por los electrolitos y una vez secas no pueden dispersarse de nuevo. Si la afinidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión es muy marcada se dice que la fase dispersa es liófila. Los coloides liófilos son reversibles puesto que pueden separarse del medio de dispersión y secarse, y el material seco cuando se mezcla con el medio de dispersión regenera de nuevo el sistema coloidal.

Ejemplos de soles liófilos son las dispersiones coloidales de metales, tales como platino, oro y plata, los sulfuros coloidales, como el sulfuro arsenioso y el sulfuro cúprico y los haluros de plata. Ejemplos de soles liófilos son las disoluciones de almidón, jabón, gomas y proteínas. Debe tenerse presente que estas características opuestas no son absolutas, pues muchos soles, tales como los óxidos hidratados (sol de óxido férrico, etc.) se sitúan en un grupo intermedio que presentan algunas propiedades de cada uno de los tipos.

1.2 Tipos de soles

Los geles pueden dividirse en dos clases; los que se separan como precipitados gelatinosos de un exceso de medio líquido de dispersión (por ejemplo, óxidos hidratados de metales, tales como hierro y aluminio), y geles del tipo de la gelatina que absorben un exceso de líquido y forman jaleas (por ejemplo, las jaleas preparadas como combustibles).

- Soles monodispersos

Los métodos de agregación generalmente conducen a la formación de soles polidispersos, principalmente debido a que al mismo tiempo que crecen los núcleos formados va apareciendo otros nuevos al final se tienen partículas que han iniciado su crecimiento a distintos tiempos.

Se pueden preparar soles aproximadamente monodispersos, restringiendo la nucleación a un intervalo de tiempo muy corto al comienzo de la formación del sol. Ejemplos de estos soles monodispersos son: soles de azufre, soles de bromuro de plata, soles de bromuro de plata y yoduro de plata.

1.3 Métodos de obtención del sol-gel

El método Sol-Gel es un método donde uno o varios elementos son usados en la forma de sol y/o gel con el fin de obtener un sólido homogéneo, principalmente poli-cristalino o amorfo. El desarrollo de Sol-Gel ha sido enfocado hacia la obtención de óxidos.

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases meta-estables del óxido e incluso de sólidos mixtos órgano-inorgánicos. Las especiales características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

El proceso de sol-gel consiste en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido, que procede de acuerdo con el esquema de reacción que se muestra en la Imagen 1. Aquí, los alcoxisilanos se utilizan como un ejemplo, pero todos los alcóxidos de metales reaccionan de manera similar. La hidrólisis se inicia mediante la adición de agua a la solución de silano en condiciones ácidas, neutras o básicas.

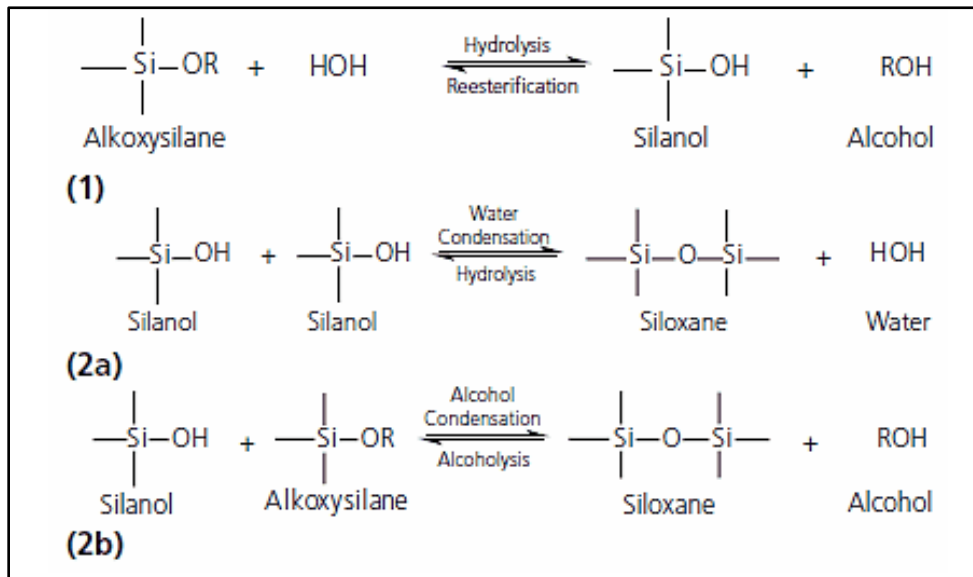


Imagen 1. Esquemas de reacciones Sol-Gel.

Mientras que las reacciones de hidrólisis y condensación de la mayoría de los alcóxidos de metal pueden llevarse a cabo sin catalizador, debido a las tasas extremadamente rápidas de la reacción, los alcoxisilanos se hidrolizan mucho más lentamente, lo que requiere de la adición de un catalizador ácido o básico. Con el fin de reducir la velocidad de la cinética de reacción de los alcóxidos de metales, se utiliza el secado de químicos aditivos de control (DCCAS). Estos incluyen tetrahidrofurano, formamida, dimetilformamida, y ácido oxálico. DCCAS ralentiza la cinética de reacción mediante la formación de enlaces de hidrógeno con los productos intermedios en la reacción. El disolvente DCCA se puede eliminar por evaporación, a fin de permitir que la reacción progrese.

Este proceso depende de la habilidad de uno o muchos componentes actuando como un formador (plasmador, matriz) del gel. En el caso de composiciones bien definidas, en las cuales las impurezas son cuidadosamente controladas, existen dos métodos para la obtención de formadores de gel:

1.- El primero consiste en el uso de materia prima en forma de partículas coloidales, por ejemplo, el caso de las arcillas (coloides naturales). Un método similar es la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales. Esta reacción es bien conocida en el caso del ácido silícico, pero otros compuestos tales como ácido vanádico y fosfatos, presentan las mismas propiedades.

Este método de preparación de coloides conocido como "Método de Condensación" se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal. Debe evitarse, sin embargo, un crecimiento demasiado rápido puesto que podría originarse *coagulación* y no formarse el coloide.

Durante la formación de coloides por el método de condensación debe producirse un estado de sobresaturación para lo cual hay que evitar cualquier precipitación de sustancia.

El tamaño y el número de partículas coloidales formadas dependen del grado de sobresaturación, del número de núcleos presentes sobre los que puede tener lugar la condensación y de la velocidad con que el soluto emigre a los núcleos. Si al principio hay núcleos o gérmenes de condensación, las partículas coloidales suelen ser de dimensiones uniformes, pero si los núcleos se forman durante el proceso de condensación, el tamaño de las partículas es variable. Así pues, el resultado depende de las condiciones que determinan y rigen el proceso, y la condensación puede producir un precipitado (suspensión grosera) o una disolución coloidal. Si se evapora el líquido a partir de la disolución se obtiene un gel.

La formación del sol y gel en este caso están relacionados con el carácter ácido del esqueleto molecular, o más ampliamente, con el *potencial Zeta* o potencial electro-cinético (diferencia de potencial en capa difusa formada alrededor de la partícula coloidal por iones de carga opuesta), el cual representa interacciones electroestáticas entre partículas y que regula la floculación (agrupación de partículas y su separación del líquido como precipitado) y gelación.

El PH influye sobre la solubilidad y estabilidad del sol. Para estos materiales, la transición Sol-Gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y PH. En resumen, en este caso, el gel es formado por interacción de cargas entre las partículas.

2.- El segundo método está basado en la hidrólisis - poli condensación de alcóxidos. Alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$, donde M es el catión y $-OR$ es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, el radical etoxi: $-OCH_2CH_3$ proviene del alcohol etílico y n da el número de oxidación del catión M metálico o no metálico. La hidrólisis del alcóxido o mezcla de varios alcóxidos,

usualmente se efectúa en una solución de alcohol o hexano lo que permite generar una estructura polimérica.

Un mecanismo simple de la hidrólisis – poli-condensación es:



En el caso de tener dos alcóxidos, se puede formar un producto intermedio el cual corresponde a un alcóxido doble antes de llevarse a cabo la hidrólisis. Este alcóxido doble se forma ya que es más estable que los alcóxidos por separado. Al ser más estable resulta más lenta, por lo tanto controlable, la etapa de hidrólisis.



La reacción de hidrólisis - condensación entre los alcóxidos lleva a una solución homogénea, excepto si ocurre una poli-condensación preferencial de uno de ellos. La reacción de hidrólisis - condensación de alcóxidos ($M(OR)_n$, $M'(OR)_n$, $M''(OR)_n$, etc.) permite, en el estado líquido, en escala molecular, una distribución homogénea de los varios elementos (M , M' , M'' , etc.), permitiendo así una distribución estequiométrica homogénea final.

Las condiciones del proceso de gelificación influyen sobre la estructura, el volumen de poro y el tamaño de poro de gel. Por lo tanto, estas propiedades dependen de factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza química de los alcóxidos.

Se pueden distinguir dos posibilidades o caminos, dependiendo de la razón agua/alcóxido y el tiempo de hidrólisis.

1. Una hidrólisis lenta involucrando una razón agua/alcóxido baja (poca agua, razón <1 molar). Este proceso lleva, pasando por un polímero gel, a muestras monolíticas y es estudiado extensamente para formar composiciones vítreas (glass-forming compositions) y óxidos mixtos estequiométricos.
2. Una hidrólisis rápida con gran exceso de agua (razón >>1) lleva a la precipitación de polvos (povos de gel), los cuales pueden ser densificados bajo presión a temperatura ambiente.

Para la obtención de un óxido mixto estequiométrico policristalino es necesario una polimerización lenta de una solución de alcóxido con trazas de agua disuelta en alcohol (hidrólisis debe efectuarse lentamente). En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción de dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de poli-condensación.

En general los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexano como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles (1-20 mol de solvente por mol de alcóxido).

Si la cadena (radical) del alcohol usado como solvente (por ejemplo, PrOH (propanol)) es diferente a la del alcóxido (por ejemplo, M(OEt)_n (etanol)), ocurre una trans-esterificación que modifica la hidrólisis – poli-condensación:



En el método hidrólisis – poli-condensación de alcóxidos para la formación de gel, la transición Sol-Gel no es reversible. En algunos casos para poder acelerar el proceso del sol-gel, sin que se produzcan rupturas en el producto final, se requiere un método que controle la velocidad de evaporación, en el cual se utiliza un proceso de sol gel rápido, aplicado a los alcóxidos de silicio, que es un método que combina las condiciones de secado semi–supercríticas con la ausencia de alcohol durante el proceso de síntesis.

1.4 Las limitaciones anteriores de la técnica de sol-gel.

A pesar de sus ventajas, la técnica de sol-gel nunca llega a su pleno potencial industrial debido a algunas limitaciones, por ejemplo, unión débil, baja resistencia al desgaste, alta permeabilidad, y difícil de control de porosidad. En particular, el límite del máximo espesor de recubrimiento es de 0,5 micras cuando la propiedad libre de grietas es un requisito indispensable. Los orgánicos atrapados con la capa gruesa a menudo resultan en fracaso durante el proceso térmico. La técnica de sol-gel presente es muy dependiente de sustrato, y la térmica expansión limita la amplia aplicación de la técnica de sol-gel.

1.5 Compuestos formados por el proceso del sol-gel.

Una amplia variedad de materiales ha sido preparados por el método Sol-Gel tomando ventaja de las características de su procesamiento a baja temperatura. Ahora se mencionarán brevemente algunos de estos productos.

- El Sol-Gel completamente denso deriva en sílica con un alto nivel de pureza y homogeneidad. Estos monolitos tienen excelentes propiedades ópticas con un corte vacío UV de 159 nm. Esto ha sido atribuido a la ausencia de grupos OH en estos materiales.
- Compuestos con interesantes propiedades ópticas han sido desarrollados con la incorporación de tintes orgánicos en cristales derivados Sol-Gel.

- Concentradores luminiscentes solares han sido fabricados cubriendo un colector de plato plano con un film delgado de Sol-Gel que contiene rodamina 6G o el tinte foto estable BASF-241.
- Sol-Gel dopado con rodamina 6G deriva en cristales de sílica que dan propiedades láser muy útiles.
- La incorporación de tintes orgánicos convenientes como la fluorescina en un cristal Sol-Gel ha resultado en materiales para aplicación en conjugación de fase óptica. Esto último corrige cualquier onda frontal de distorsión que ocurre cuando un rayo de luz pasa por un medio óptico aberrante.
- Un compuesto de oxazina-170 y cristal Sol-Gel ha sido desarrollado el cual puede ser usado como un sensor óptico reversible para vapores de amonio o de ácidos.
- Cristales de sílica dopados con neodimio tienen favorables propiedades térmicas y mecánicas para aplicaciones de láseres de alta potencia. Hay una limitante en la solubilidad del óxido neodimico en los cristales de sílica cuando este último es preparado por la técnica convencional de fundir-apagar. En todo caso, ha sido posible incorporar sobre un 20% en peso de neodimio en la sílica usando la técnica Sol-Gel.
- Las cerámicas modificadas orgánicamente (ORMOCERS - Organically modified ceramics) constituyen un grupo de materiales constituidos por polímeros orgánicos e inorgánicos. Estos combinan las propiedades de la cerámica con esos componentes orgánicos. Una de las aplicaciones ha sido como una capa dura en polímeros orgánicos.
- Fibras con un amplio rango de composiciones y propiedades han sido desarrolladas usando la técnica Sol-Gel. Fibras aislantes con composiciones en los sistemas SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, TiO_2 , ZrO_2 , etc. Fibras electro-conductoras con composiciones como TiN y β -alúmina. Se han realizado intentos con cierto éxito para preparar fibras de superconductores de alta temperatura en los sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O respectivamente.
- Las películas (films) delgadas de los superconductores de alta temperatura descritos recién también han sido sintetizados por la técnica Sol-Gel. Las

películas muestran una fuerte orientación en el eje perpendicular al sustrato. En todo caso, la actual densidad crítica ha sido reportada como 100 A/cm^2 .

1.6 Características del sol-gel

- ❖ Una de las características particulares del proceso sol-gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo que supone la posibilidad de sintetizar materiales órgano-inorgánicos.
- ❖ La alta proporción de enlaces terminales que contienen los geles les confiere un coeficiente de expansión térmica muy alto, además de comportarse aquellos como sitios de reacción para la modificación química.
- ❖ La estructura abierta de los geles les confiere una conductividad iónica excepcional, así como una conductividad electrónica muy superior a la de las cerámicas cristalinas.
- ❖ La posibilidad de preparar materiales con macro poros y/o micro poros permite el uso de los geles como redes anfitrionas de moléculas ópticamente activas o como filtros para la separación de especies.
- ❖ El procesamiento de Sol-gel es beneficioso en la formación de películas de cerámica y vidrio por muchas razones. Es una reacción sencilla que no requiere materiales exóticos, catalizadores o equipo de deposición costoso. Del mismo modo, las reacciones de sol-gel no emplean condiciones de reacción extremas.
Las reacciones tienen lugar a temperatura ambiente y requieren sólo temperaturas moderadas a "cura" del gel, la eliminación del agua / alcohol que genera la reacción.

Las propiedades de los materiales preparados usando enfoques Sol gel son fáciles de modificar mediante la utilización de un alcóxido orgánicamente modificado o un metaloide brazo variable (por ejemplo, un alkoxyborate en lugar de un alcoxisilanos).

- ❖ El procesamiento de Sol-gel se utiliza comúnmente para modificar las fibras de vidrio S2 (un tipo de fibra de vidrio de alta rendimiento) que se utiliza en los materiales compuestos.

El recubrimiento de superficies de vidrio con una película de sol-gel ayuda a que el vidrio ganar fuerza y se resiste a la rotura. Además, los materiales de sol-gel se han utilizado en materiales compuestos para reforzar estructuras poliméricas, tales como poliésteres, 16 Nafion® existente, 17 Surlyn®.18 En todas estas aplicaciones, se utilizaron alcoxisilanos sol-gel y alkoxytitanates como se recibió con una pureza de 97% o mayor.

1.7 Ventajas del sol-gel

- ❖ Es posible que variando las condiciones del procesamiento sol-gel, se pueden conseguir películas con determinadas características de porosidad (área, volumen, tamaño).
- ❖ Las ventajas de los polvos obtenidos por el método de sol-gel, son su forma y tamaño controlado, su homogeneidad a escala molecular y las bajas temperaturas de procesamiento. Así pueden conseguirse superconductores de alta temperatura mediante técnicas de aerosol en dos fases o por emulsión, obteniéndose mezclas multicomponentes a escala molecular.
- ❖ Las altas áreas superficiales y el pequeño tamaño de poro de los geles inorgánicos los convierte en candidatos idóneos para aplicaciones en los campos de filtración, separación, catálisis y cromatografía. Si se soportan

sobre sustratos macro porosos, las películas de geles de poro controlado pueden utilizarse como microfiltros (50 nm -1 μ m), ultra filtros o membranas.

- ❖ Las ventajas de las membranas obtenidas por el método del sol-gel son las siguientes: pueden operar a altas temperaturas, no se hinchan o encogen en contacto con los líquidos y son mucho más resistentes a la abrasión.
- ❖ Es capaz de producir una capa fina para proporcionar una excelente adherencia entre el sustrato metálico y la parte superior.
- ❖ Puede producir una capa gruesa para proporcionar un rendimiento de protección contra la corrosión.
- ❖ Se puede dar forma a los materiales fácilmente en geometrías complejas en un estado de gel.
- ❖ Se pueden producir productos de alta pureza debido a que el precursor órgano-metálico de los óxidos cerámicos deseados pueden ser mezclados, disueltos en un disolvente específico y se hidroliza en un sol, y, posteriormente, un gel, la composición puede ser altamente controlable.
- ❖ Puede tener una baja capacidad de sinterización de temperatura, por lo general de 200-600 ° C.
- ❖ Se puede proporcionar un método simple, económico y eficaz para producir revestimientos de alta calidad.

1.8 Aplicaciones del sol-gel.

A través del método Sol-Gel es posible obtener cerámicas de óxidos mixtos en la forma de polvos muy finos, piezas monolíticas de formas definidas, fibras y recubrimientos (películas). En cada caso existen condiciones de procesamiento específicas.

Al preparar polvos ultra finos, mono dispersos y reactivos es necesario una rápida hidrólisis con gran exceso de agua (20-500 ml H₂O por mol de alcóxido) en el caso de una hidrólisis-poli condensación y en el caso de usar un sol (dispersión coloidal), este debe ser de alta concentración para poder inducir la precipitación de polvos. Al introducir las partículas en la forma de suspensión coloidal, la gelación proveniente de estas partículas está fuertemente determinada por el PH.

El secado se lleva a cabo a bajas temperaturas (<90°C). Por este procedimiento se logran polvos puros y finos, pero en la práctica éstos no son utilizados como tal, teniendo que proceder a una compactación posterior lo que puede introducir impurezas.

Para obtener piezas monolíticas de forma definida es necesario una lenta polimerización, la cual es controlada por la etapa de hidrólisis; por lo tanto, es requerida una lenta hidrólisis. Pero también es posible realizar la polimerización en contacto con la humedad atmosférica, con el inconveniente de ser un proceso mucho más lento que el efectuar la hidrólisis mediante adición controlada de agua.

Otros factores son requeridos tales como una baja razón agua/alcóxido, alta temperatura de hidrólisis (temperatura de ebullición del solvente), el uso de contenedores (en los cuales se vierte el gel para obtener una forma deseada) de un material hidrofóbico y un lento secado y calentamiento posterior.

Películas y fibras son preparadas bajo las mismas condiciones que las piezas monolíticas, es decir, lenta hidrólisis y baja razón agua/alcóxido. A diferencia de polvos y piezas, las películas y fibras pueden ser preparadas directamente del estado viscoso de la solución.

En el caso de las fibras es necesaria una alta viscosidad, para poder formar las fibras extrayendo filamentos del gel y en el caso de películas, la viscosidad (concentración final) depende del producto deseado, es decir, si se desea una película gruesa o una de bajo espesor.

Otras aplicaciones para el método del sol-gel se pueden ver resumidas a continuación con lo mencionado anteriormente:

- ❖ La capacidad de los geles para incorporar tanto componentes orgánicos como inorgánicos da lugar a la obtención de materiales que tienen alta o baja permeabilidad a los gases, dureza y resistencia a las ralladuras y que pueden aplicarse como recubrimientos sobre plásticos, debido a sus bajas temperaturas de curado.
- ❖ El proceso del sol-gel se ha empleado ampliamente en la síntesis de híbridos orgánicos - inorgánicos, cuya característica fundamental es la dispersión homogénea de las especies orgánicas a nivel molecular en el esqueleto inorgánico. Estos híbridos están basados en la incorporación de especies de oligómeros y polímeros en una matriz inorgánica constituida principalmente por enlaces Si-O-Si.
- ❖ Los geles porosos (xerogeles o aerogeles) pueden tener aplicaciones en los campos de cromatografía, aislamiento térmico o acústico, además de poder ser usados como desecantes o soportes catalíticos. También es más frecuente el uso del método del sol-gel no solo para preparar los soportes catalíticos, si no los catalizadores en sí.
- ❖ El uso de membranas obtenidas por el proceso de sol-gel pueden aplicarse a la microfiltración de agua, vino y bebidas y la ultrafiltración de leche.

CAPITULO II.

GENERALIDADES DE LAS **MEMBRANAS**

CAPÍTULO 2. ¿QUÉ SON LAS MEMBRANAS?

Las membranas utilizadas para la separación de gas y vapor se han convertido en una importante operación de la unidad en la Industria Química durante los últimos treinta años. La eficiencia de esta tecnología depende fuertemente de las selecciones de materiales, sus propiedades fisicoquímicas, y el mecanismo a través del cual se produce la permeación.

La elección óptima de materiales para una membrana ultra fina y densa de separación de gas es mucho más exigente que la de otros procesos, tales como ultrafiltración o micro filtración, donde el tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro son los factores clave.

Los primeros logros en la aplicación práctica de los procesos de separación de gases basados en membranas ocurrieron entre 1970 y 1980 y se basaron en una elección más o menos aleatoria de polímero conocida materiales, tales como polisulfonas (Prism Separadores de Monsanto, EE. UU.) y poli-vinil-trietil-sileno en la antigua URSS. Sin embargo, estos primeros acontecimientos tuvieron un fuerte impacto en los estudios fundamentales de propiedades de transporte de polímeros para una amplia variedad de estructuras químicas.

Hoy en día, la información sobre las propiedades de permeabilidad de gas está disponible para más de 1000 polímeros. Datos de permeación se han recogido para muchos polímeros relacionados estructuralmente, y, por lo tanto, cualitativa y, hasta cierto punto, los efectos cuantitativos de estructuras químicas de los polímeros en sus propiedades de permeabilidad a gases y vapores pueden ser analizados y predichos como una guía para el desarrollo más avanzado de materiales de membrana.

Además, los aparentes límites naturales de la permeabilidad y selectividad de polímeros para aplicaciones de separación de gas son bien conocidos. Los cambios tecnológicos y científicos importantes que se han producido durante la

interviniente década han hecho un aumento en el estudio de membranas para la separación.

Hoy en día, las membranas poliméricas son desafiadas por las propiedades de permeabilidad de gas superiores y térmicas a la estabilidad de las membranas inorgánicas. Sólo las malas propiedades mecánicas y actualmente el alto costo de las membranas inorgánicas no les permiten penetrar en serio el mercado de separación de gas a base de membrana. Además, las membranas inorgánicas, posiblemente, se pueden utilizar con éxito, no sólo en la separación de gases y permeación de vapor, pero también en aplicaciones de pre vaporación.

Un tipo muy interesante de material inorgánico se basa en las membranas de carbono, comienza con una descripción de los métodos utilizados para la preparación de membranas de carbono y de fibra hueca y consideraciones para la elección de los precursores de polímeros sometidos a la pirolisis.

Varias separaciones de membranas de carbono que se soliciten, pueden ser preparadas por diferentes técnicas que indican claramente que el rendimiento de algunas de estas membranas puede ser muy superior a cualquier otro tipo de membrana; sin embargo, el alto costo actual y su fragilidad, es decir, mala integridad mecánica, no lo facilita del todo.

El transporte facilitado es un proceso de membrana que utiliza interacciones químicas específicas con selectivos componentes en una mezcla de alimentación para proporcionar selectividades muy altas, ni alcanzable con polimérico membranas ni membranas de zeolita o de carbono inorgánico, las membranas de transporte facilitado son la equivalente de absorción química frente a los procesos de absorción física.

A medida que aumentan los costos de energía, es probable que desempeñe un papel cada vez más importante en la reducción del impacto ambiental y los costos de los procesos industriales en la tecnología de membranas para la separación de gases. Las membranas de separación de gas ofrecen una serie de ventajas sobre

otras tecnologías de separación de gas, de acuerdo con Benny D. Freeman, profesor de Ingeniería Química en la Universidad de Texas, Austin.

Las tecnologías convencionales tales como la destilación criogénica de aire, la condensación para eliminar vapores orgánicos condensables de mezclas de gases, y la absorción de amina para eliminar gases ácidos tales como dióxido de carbono del gas natural; requieren un cambio de fase de gas a líquido en la mezcla de gas que es el que se separa, esto quiere decir que el cambio de fase añade un coste significativo de energía a la separación de coste de separación de gas de membrana, por otro lado, no requiere un cambio de fase.

Además, las unidades de membrana de separación de gas son más pequeñas que otros tipos de plantas, como las plantas de extracción de amina, y por lo tanto tienen relativamente pequeñas, un pequeño tamaño es importante en entornos tales como plataformas de procesamiento de gas en el extranjero. La falta de complejidad mecánica en sistemas de membrana es otra ventaja.

En la actualidad, las membranas de separación de gas son los más ampliamente utilizados en la industria para:

- Separación de hidrógeno, por ejemplo: la separación de hidrógeno, nitrógeno en plantas de amoníaco y separaciones de hidrógeno, hidrocarburos en aplicaciones petroquímicas.
- La separación de nitrógeno del aire, CO₂ y la eliminación de agua de gas natural; eliminación de vapor orgánico a partir de corrientes de aire o nitrógeno.

La tecnología de las membranas podría competir con las técnicas de separación convencionales debido a su carácter multidimensional, que implica la rápida tasa de transferencia de masa y alta selectividad hacia un gas específico.

Ventajas inherentes de la membrana en el proceso de separación de gas son las siguientes:

- La simplicidad de funcionamiento e instalación.
- Viabilidad en condiciones suaves, por ejemplo. de separación de aire puede llevarse a cabo a presión más baja y la temperatura ambiente en lugar de condiciones extremas en la destilación criogénica.
- Huella más pequeña y la flexibilidad de operación debido a la compacidad de los módulos con gran reducción del consumo de electricidad y combustible.
- Ausencia de agentes adicionales se requieren en comparación con disolventes de amina corrosivos y contaminantes en proceso de absorción.
- Modo continuo de operación con reciclado parcial o completa del material retenido / permeado.
- Posibilidad de integración con otras unidades de separación para constituir procesos híbridos eficaces para lograr una mejor economía y niveles de pureza deseados.
- Las membranas pueden ser "a medida" para adaptarse a una tarea específica de separación.

2.1 Tipos de membranas.

Por el momento, los materiales de membrana más utilizados para la separación de gases son polímeros. Son atractivos como membranas, ya que pueden ser procesadas en fibras huecas con áreas superficiales altas. El relativamente bajo coste de fabricación de las fibras las hace de interés para aplicaciones industriales a gran escala. Ejemplos de este tipo de membranas son las membranas medalla y PRISM producidos, respectivamente, por Air Liquide y Air Products para aplicaciones de separación de gas de gran alcance. Cada dispositivo contiene miles de fibras.

Dispositivos de membranas para la separación de gases o vapores por lo general operan bajo condiciones de estado estable continuos con tres corrientes. La

corriente de alimentación - una mezcla de gas de alta presión - pasa a lo largo de un lado de la membrana. Las moléculas que permean la membrana son barridos usando un gas en el otro lado de la membrana en la denominada corriente de permeado. Las moléculas no permeables que permanecen en el lado de alimentación de salida de la corriente de la membrana como la corriente de retenido. Una diferencia de presión a través de la membrana impulsa el proceso de permeación.

La economía de un proceso de membrana de separación de gas está determinada en gran medida por las propiedades de transporte de la membrana, es decir, su permeabilidad y selectividad para un gas específico en una mezcla. Idealmente, las membranas deben exhibir una alta selectividad y alta permeabilidad. Para la mayoría de las membranas, sin embargo, a medida que aumenta la selectividad, disminuye la permeabilidad, y viceversa. Esa es la disyuntiva.

Una membrana semipermeable es una barrera selectiva que permite a los diferentes gases, vapores o líquidos que se mueven a través de él a un ritmo diferente, explica Richard D. Noble, profesor de Ingeniería Química en la Universidad de Colorado, Boulder. "Una membrana se define por lo que hace y no lo que es," él dice. "La membrana restringe el movimiento de las moléculas que pasan a través de ella de manera que algunas moléculas se mueven más lentamente que otras o se excluyen. Una amplia gama de mecanismos están disponibles para esta restricción; por ejemplo, el tamaño de la variabilidad de las moléculas, afinidad por el material de la membrana, y la permeabilidad fuerzas de conducción - por lo general la concentración o la diferencia de presión."

Cada componente de gas en una mezcla de alimentación tiene una velocidad de permeación característico a través de la membrana. La tasa se determina por la capacidad del componente para disolverse en y difundirse a través del material de la membrana. Para su aplicación práctica en las membranas de separación de gases, la capa selectiva se hace generalmente lo más fina posible para tener un flujo tan alto como sea posible.

Los autores señalan que las corrientes de gas olorosas se caracterizan por bajas concentraciones de compuestos de olor, grandes volúmenes de gas y presiones de gas bajas, los Ingenieros Químicos seleccionados en la eliminación de sulfuro de hidrógeno de corrientes de gas N₂ como un ejemplo de control del olor, señalan que el H₂S - un gas altamente tóxico, corrosivo, ácido, y olorosa - es una impureza común en el gas natural, gas de refinería, gas y carbón. Estos gases se utilizan para la calefacción industrial y doméstica y para procesos químicos.

Nuestros resultados indican que el H₂S en concentraciones muy bajas pueden ser retirados de las corrientes de gas de manera eficaz y económica a altas velocidades de eliminación utilizando módulos de membrana de PVDF de fibra hueca. Los módulos también podrían potencialmente ser instaladas en equipos de aire acondicionado para la purificación del aire interior.

Los materiales utilizados o que se están desarrollando para membranas de separación de gas abarcan todo el espectro orgánico-inorgánico a partir de polímeros en un extremo a la cerámica, metales, y otros materiales inorgánicos en el otro. Las membranas inorgánicas generalmente exhiben mucha mejor química, y estabilidad de la presión mecánica, térmica que las membranas de polímero.

Estos no se hinchan, por ejemplo: la belleza de las membranas inorgánicas tales como membranas cerámicas es que muestran una selectividad para la separación absoluta, un producto altamente purificado, oxígeno o hidrógeno, por lo tanto, se puede obtener en una sola operación, las membranas inorgánicas podrían desempeñar un papel importante en la economía del hidrógeno emergente.

En un trabajo reciente se investigó el hidrógeno, tanto la permeabilidad y selectividad de la estabilidad de hidrogeno de un bajo contenido de cobre en la membrana Pd-Cu con un espesor de menos de 10 micras soportado sobre un sustrato de acero inoxidable poroso. Soportes de acero inoxidable porosos, a diferencia de los soportes de cerámica o de vidrio poroso, resisten el agrietamiento. Membranas de acero inoxidable Palladium poroso también se

ensamblan con facilidad, y el coeficiente de expansión térmica del acero inoxidable es muy cercano a la de paladio, asegurando buenas propiedades mecánicas de la membrana de material compuesto durante los ciclos de temperatura.

Compuestos de aleaciones de Pd-Cu tienen la ventaja sobre otros tipos de membranas de paladio de ser mecánicamente estables y resistentes de azufre. Aleaciones de Pd-Cu con un contenido relativamente alto de cobre tienen una mayor permeabilidad frente al hidrógeno, pero pierden sus propiedades de transporte de hidrógeno a temperaturas superiores a 450 ° C, debido a una transformación de fase de la aleación a altas temperaturas.

Se midió la velocidad de permeación de hidrógeno de un acero inoxidable-apoyado, de 10 micras de espesor de membrana de Pd-Cu poroso que contiene alrededor de 10% de cobre en peso y observó ninguna disminución en la velocidad a 450 ° C durante 500 horas.

Por esta razón en otras investigaciones se ha trabajado con membranas de cerámicas de alúmina-sílice altamente permeables y selectivas para la separación de hidrógeno. Estas membranas de permeabilidad selectiva son inorgánicas y, por tanto, se puede utilizar a altas temperaturas y presiones, tienen mayor permeabilidad de paladio, sin embargo, están compuestas de materiales de bajo costo: alúmina y sílice.

Las membranas se preparan mediante deposición de vapor químico de una capa de SiO₂ delgada sobre un substrato de alúmina porosa. El soporte se prepara mediante recubrimiento por inmersión de un tubo de alúmina macro porosa comercial con una serie de bohemita (AlOOH) soles de la disminución de tamaños de partículas. Las membranas tienen estructuras de múltiples capas, con capas de tamaño-graduada de alúmina depositada sobre un soporte poroso.

La capa superior es una capa de 2.030 nm de espesor de sílice de permeabilidad selectiva, el tamaño de graduación permite que la estructura sea delgada inferior a 1 micra y libre de defectos; la membrana compuesta de sílice sobre alúmina

resultante tiene una excelente permeabilidad para el hidrógeno más de CO_2 , N_2 , CO , y CH_4 .

La membrana no tiene poros continuos, sino que consiste en una red de sitios de solubilidad, el mecanismo de penetración es diferente de todas las otras membranas, las moléculas que permean saltan entre los sitios adyacentes de solubilidad.

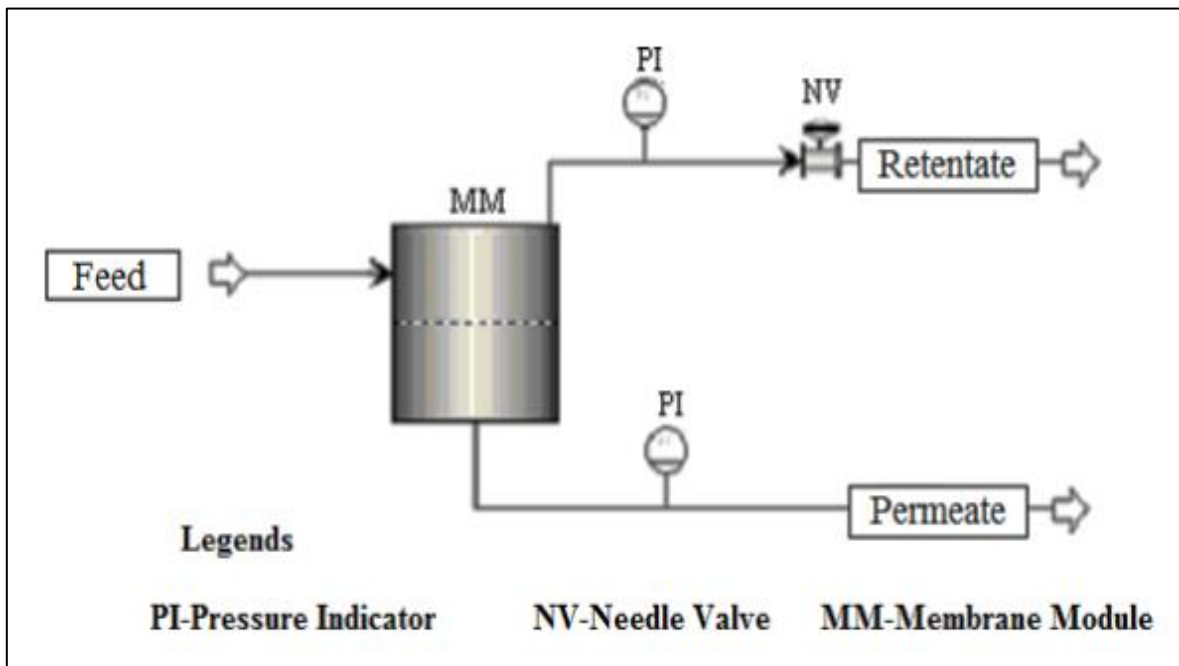


Imagen 2. Esquemática de la membrana para procesos de separación de gases.

Un simple esbozo de separación de gas por la membrana se proporciona en la imagen anterior donde la alimentación se divide en corriente de permeado y una corriente de impermeado también conocido como retenido. Dependiendo de la aplicación, ya sea permeado o de retenido podría ser el producto final.

La membrana preferiblemente permite un componente de la corriente de alimentación pase a través de ella debido a la interacción preferencial y sorción combina con mayor difusividad del mismo componente debido a las diferencias en

tamaño molecular. Los diámetros cinéticos de algunos de los gases comunes junto con sus otras propiedades, cuanto menor sea el diámetro cinético, mayor es la difusividad.

El desarrollo de un polímero potencial es el área clave de la investigación en la tecnología de las membranas. El objetivo en el desarrollo de nuevas membranas es aumentar la permeabilidad y selectividad o el aumento de la permeabilidad sin comprometer la selectividad o la mejora de la selectividad en la permeabilidad constante.

Varios investigadores han estado trabajando para sintetizar y usar diferentes variedades de membranas para la separación de aire O_2 / N_2 , CO_2 / CH_4 de los vertederos, el biogás o gas natural, CO_2 / N_2 en plantas de energía, recuperación de H_2 en la fabricación de amoníaco o de desplazamiento del gas de agua reacción e incluso la separación de olefina-parafina en la refinería. Las membranas pueden prepararse a partir de diferentes polímeros tales como policarbonatos, polímidas, poliamidas, polieterimidias, o polisulfonas por diversas técnicas.

2.2 Transferencia de masa a través de membranas porosas.

La difusión Knudsen se produce en una membrana porosa, cuyos tamaños de poros son más pequeños que el medio camino libre de las moléculas de gas. Higo. revela que el transporte de gases a través de membranas porosas es por el mecanismo de difusión Knudsen. Las moléculas de gas interactúan con las paredes de los poros con mucha más frecuencia que chocan uno con el otro, lo cual permite a las moléculas más ligeras difundirse a través de los poros. La difusión de Knudsen se lleva principalmente a cabo en membranas con un poro de diámetro en el rango de 50-100Å tamizado. Molecularmente se basa principalmente en la exclusión de tamaño preciso y la discriminación entre los diversos forma moléculas de gas por parte de los microporos de <7 Å d1 diámetro.

2.3 Mecanismos de permeación en membranas no porosas.

El transporte de gases a través de membranas poliméricas porosas se describe generalmente por el mecanismo de solución-difusión, que consta de tres pasos, (a) la sorción de permeado preferencial (solubilidad) en la superficie, agua arriba de la membrana,

(b) difusión activa a través de la membrana y

(c) de desorción en el lado de agua abajo.

Solución de difusión, el mecanismo es accionado por una diferencia en las actividades termodinámicas existentes través de la membrana y la interacción entre las fuerzas de trabajo material de la membrana y las moléculas que permean. La diferencia de actividad provoca un gradiente de concentración que conduce a la difusión en la dirección de actividad decreciente.

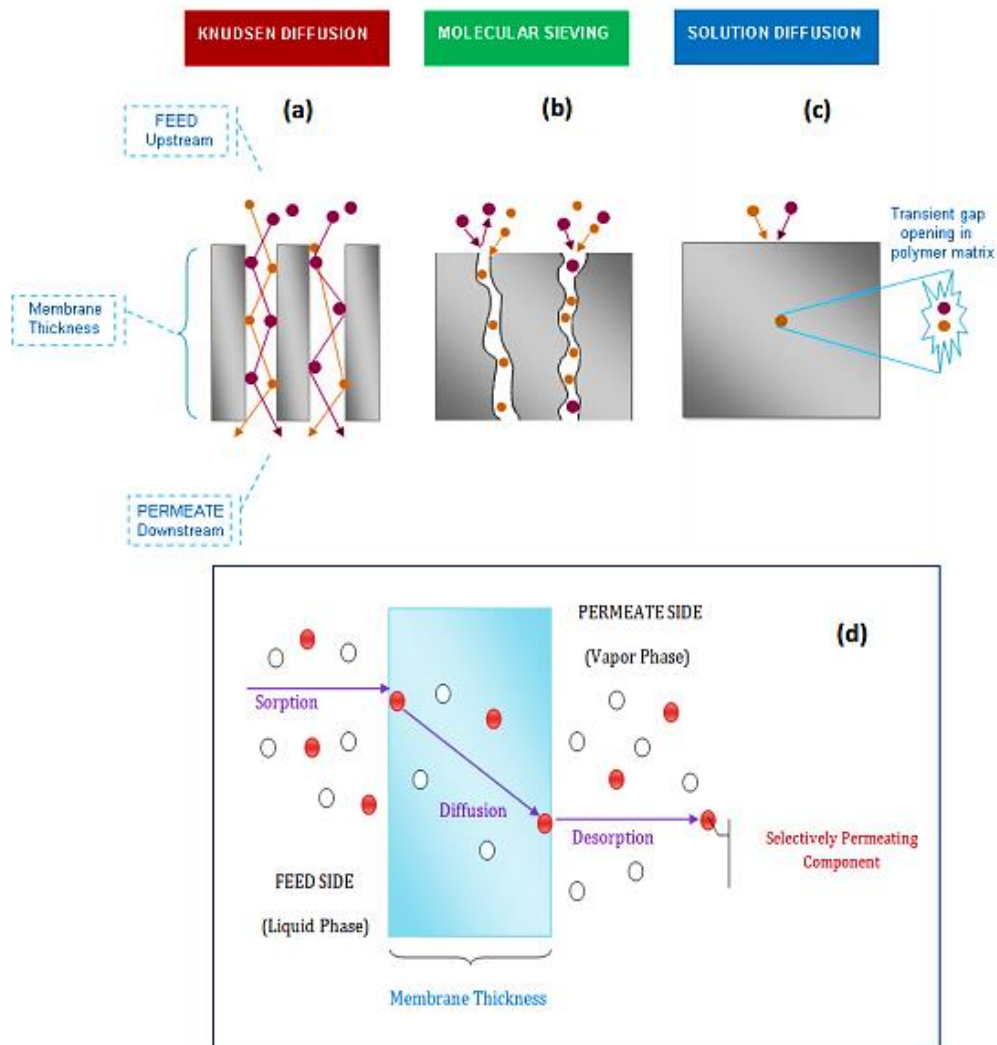


Imagen 3. Mecanismo de permeación de membranas no porosas.

El tamiz molecular de carbón (CMS) y membranas zeolitas son las membranas típicas dominadas por el mecanismo de tamizado molecular y dan de alta rendimiento de separación.

La relación entre el tamaño molecular gas a diámetro de microporos controla la velocidad de permeación. La permeabilidad (P) es la capacidad de una membrana para permear las moléculas de gas:

$$P = DxS \quad (1.1)$$

La capacidad de una membrana para separar dos moléculas, de A a B, es la relación de su permeabilidad, llamada como la selectividad de la membrana α :

$$\alpha = \frac{PA}{PB} \quad (1.2)$$

Para una mezcla de gas binario la selectividad también puede determinarse a partir de una concentración molar de los dos gases en la alimentación y permeado:

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (1.3)$$

Donde y es la concentración del permeado de la gas permeado rápido y x es su concentración de alimentación.

La permea-selectividad gas de una membrana se puede mejorar por transporte facilitado que implica la formación de complejos reversibles y el transporte de moléculas permeantes a través de una membrana y a través de la utilización de una especie de soporte. El vehículo reacciona con una molécula permeante para formar una de complejo débil. Dentro de la membrana, el soporte de lanzaderas permeante a través de la membrana de límites del lado bajo agua, donde se rompe la molécula de complejo-gas portador permitiendo que al gas fluir en la corriente de permeado. Cuando una mezcla de alimentación contiene sólo una especie con la que el portador va a reaccionar, el transporte de esa especie en particular se "facilitó" o mediada por portador a través de la membrana.

La fuerza motriz de transporte facilitado es un gradiente de concentración de los complejos de permeante de portador a través de la membrana. Se ha encontrado que el transporte de olefina puede ser facilitada por los iones de metales de transición tales como iones de plata y cuproso que poseen vacantes orbitales debido a la formación de un complejo de unión.

La separación de gas mediante transporte facilitado con mayor frecuencia se hace con "membranas inmovilizadas líquidas", preparadas disolviendo el portador en un disolvente apropiado para impregnar una matriz polimérica microporosa

eléctricamente neutra, pero rígida. Una vez realizado esto las fuerzas de tensión superficial formadas sirven para mantener las moléculas portadoras dentro de la membrana.

2.4 Desarrollo de las membranas.

- Selección de polímero.

Criterios preliminares para la selección del material polimérico para la separación de gas se basan en la química como: resistencia, capacidad de absorción y buena resistencia mecánica. Sin embargo, los factores claves importantes son:

- la permeabilidad de la membrana intrínseca.
- la capacidad del polímero para resistir la inflamación inducida plastificación y la capacidad.
- para procesar el polímero en una película delgada asimétrica o de útil morfología compuesta.

El polímero debe tener una buena interacción, preferiblemente con una de los componentes de la mezcla, para inducir una separación efectiva. Estructura molecular específica y naturaleza del material, la cristalinidad y la polaridad de la membrana también son algunos de los factores importantes, que afectan al rendimiento de la membrana. La estabilidad a temperaturas moderadas de la naturaleza específica de alimentos y componentes de alimentación de gas, además de la naturaleza gomosa o vítreo de polímeros también decide la elección de material de la membrana.

Materiales gomosos tienen altas selectividades de permeabilidad, pero pobres debido a la escasez de grupos polares, la ausencia de cristalinidad y bajo grado de reticulación. Polímeros vítreos muestran una mayor selectividad permeable y por tanto son adecuados para estudios de separación de gases.

La densidad del polímero vítreo aumenta por recocido o plastificación, por lo tanto, la alta selectividad permeable sólo puede obtenerse con polímeros que tienen cadenas principales, estructuras rígidas y pequeños espacios inter-

segmentaria es decir, Tg alta y resistencia a la plastificación, en general, cualquier polímero vítreo es una combinación de fases amorfas y cristalinas en conocimientos sobre cómo influye la separación de la cristalinidad y si sería esencial en la elección del material de la membrana. Los polímeros también deben ser de bajo costo para el desarrollo de plantas piloto de bajo coste. El acetato de celulosa, polisulfona, Pebax, PVDF y polímidas se han usado ampliamente para diversas aplicaciones comerciales.

2.5 Síntesis de las membranas

Las membranas pueden ser sintetizadas por la solución colada seguido de

1. la evaporación controlada de disolvente para obtener una membrana densa (no porosa).
2. la evaporación del disolvente y la fase parcial de inversión en un baño no disolvente para obtener una película asimétrica y,
3. de inversión de fase inmediata para obtener una película ultra porosa.

Una membrana densa se prepara echando una burbuja libre y una solución de polímero suficientemente viscoso sobre una superficie adecuada, tal como un sustrato de polímero ultra poroso o directamente sobre una placa de vidrio usando una cuchilla rascadora a un espesor predeterminado. La paleta consiste en una barra metálica ajustable que descansa sobre soportes metálicos a cada lado para formar una distancia exacta entre la barra y la placa en la que se lanzó la película.

Después de la colada, la solución se deja para someterse a evaporación controlada de disolvente que va detrás de una delgada película de polímero uniforme. La placa de vidrio se cubre con una cubierta de metal o de vidrio y el disolvente se deja escapar al hacer una pequeña abertura en el borde de la cúpula con hojas delgadas de papel.

Membranas de material compuesto se preparan mediante solución de moldeo de una película delgada del polímero crítico en un soporte ultra poroso seguido por

evaporación del disolvente inicialmente a temperatura ambiente y más tarde a temperatura elevada (60-80°C).

Membranas asimétricas, es decir, polímero de acetato de celulosa se prepara a una alta volatilidad de disolvente tal como acetona. Después de la colada, directamente sobre una tela no tejida macro porosa o placa de vidrio, el disolvente se evapora por un período de tiempo de 0 a 60 segundos después de lo cual se sumerge en un baño de agua no disolvente por 5 min para obtener una membrana que posee una capa de piel densa apoyada sobre una capa porosa del mismo polímero.

La piel no porosa se forma debido a la casi total evaporación del disolvente desde la superficie superior de la película colada mientras el disolvente residual presente en menores capas es reemplazado por moléculas de agua para producir poros durante el proceso de precipitación.

CAPITULO III.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACION **DE MATERIALES**

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Hoy en día, muchos investigadores están trabajando en el desarrollo de las membranas, ya sea para tratamiento de aguas o de separación de gases y líquidos, y todos ellos intentan encontrar la causa y afectan a la relación entre la membrana de fabricación de la membrana actuaciones morfología de la membrana. La fuerza principal de la tecnología de membranas es el hecho de que funciona sin la adición de productos químicos, con un consumo relativamente bajo de energía y conducciones fáciles y un bien organizado proceso en un diseño compacto. El último objetivo de la investigación es poder elegir condiciones de fabricación para lograr la morfología de la membrana, que está diseñado para permitir que el rendimiento de separación sea el deseado. A este respecto, la morfología de la membrana y la caracterización es uno de los componentes indispensables de la investigación de la membrana.

Hay una serie de métodos para especificar la morfología de la membrana. La forma clásica de la caracterización de la membrana es para determinar el tamaño de poro y tamaño de poro distribución de la membrana. Los tamaños de los poros determinados por diferentes métodos no necesariamente están de acuerdo entre sí, pero por lo general muestran algunas tendencias comunes. Actualmente, con el avance de instrumentos físicos sofisticados, los investigadores tienden a identificar el entorno de las moléculas que permean más en un nivel molecular. Como en cuantificación digital el instrumento progresa en escala sub-nano, la diferencia entre medición de tamaño de poro y la especificación de la distancia segmental en macromoléculas está desapareciendo. En otras palabras, la medición de la escala sub-nano en tamaño de los poros es generalmente aceptado.

Otra tendencia importante en la caracterización de la membrana es que el énfasis está más en la caracterización de la morfológica de superficies de la membrana. Es de una manera natural desde la separación de membrana ya que es fundamentalmente el reflejo de los fenómenos de superficie, como manifestada

por la estructura de las membranas asimétricas de piel integral y de película delgada en membranas de material compuesto.

Esta tendencia también se ha mejorado por el avance de instrumentos de física moderna, como la microscopía de fuerza atómica (AFM) y de rayos X microscopía de fotoelectrones (XPS).

Sin embargo, la caracterización de las propiedades de la membrana a granel mediante métodos convencionales no debe ser ignorada. Las propiedades térmicas, mecánicas y químicas son ejemplos de aquellos. El objetivo de este capítulo es hacer una descripción comprensiva de los diferentes métodos de caracterización de la membrana. Para cada método instrumental hay ejemplos que son particularmente relevantes para la caracterización de la membrana.

3.1. Conceptos básicos. Textura de los sólidos, determinación de áreas superficiales y distribución de poros.

-Análisis de la textura porosa de los sólidos.

La textura porosa de sólidos de todo tipo puede estudiarse mediante diversas técnicas como por ejemplo porosimetría de mercurio, adsorción física, técnicas calorimétricas, difracción de rayos-X, microscopía electrónica, etc. Cada una de ellas permite el estudio de la porosidad en un intervalo de tamaños determinado.

Los poros se clasifican, de acuerdo con la IUPAC, en:

- Microporos, con diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Existen tres tipos de mediciones básicas para obtener un análisis de la textura porosa que mencionaremos brevemente y que se explicara con más detalle más adelante:

- ❖ Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica de análisis textural de sólidos basada en la intrusión de mercurio, un material que no “moja” la superficie de un sólido, en su estructura porosa mediante la aplicación de presión isostática. La técnica se basa en la ecuación de Washburn que relaciona la presión aplicada con el diámetro del poro en el que se introduce el mercurio.

Mediante la intrusión de mercurio de alta presión se puede obtener información de la porosidad de un material desde 900 mm a prácticamente 4 nm de diámetro.

❖ Picnometría de He

La picnometría de He es capaz de conocer mediante un método volumétrico en el que un gas (He) se expande a una celda de volumen conocido, el volumen que ocupa la muestra analizada dentro de esa celda, de modo que es fácil conocer la densidad real de la muestra.

❖ Adsorción física de gases

La adsorción física (o fisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para N_2 77K, para CO_2 273K, etc.), obteniéndose así la isoterma de adsorción.

Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción).

El área superficial, así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo

cual se han desarrollado diversos métodos. Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información de poros desde 3,5 nm hasta 400 nm, mientras que con la isoterma de CO₂ se obtiene información de la micro porosidad más estrecha.

3.2 Fisisorción.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, tal y como se demuestra en la misma figura, que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos.

La fisisorción es un tipo de adsorción donde la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química esto da paso a que, en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas la fisisorción es más débil y siempre exotérmica). Debido a esto la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas, la fisisorción es un fenómeno más general y menos específico, esta no necesita una energía de activación, por lo que suele ocurrir a temperaturas menores.

3.3 Caracterización de la membrana

Membranas de gas generalmente se caracterizan por:

1. **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)** para el estudio de la microestructura, superficie / morfología de la sección transversal y el espesor de la membrana.
2. **Rayos X Difracción (DRX)** para la identificación de fases de zeolita en las membranas de matriz mixta, marco la estructura y la orientación, la cristalinidad y la intersegmental de espaciado.

3. **Transformada de Fourier Radiación Infrarroja (FTIR)** para la determinación de los grupos funcionales presentes en la sustancia, interacciones intermoleculares y extensión de la modificación inducida.
4. **Exploración diferencial en calorimetría de barrido (DSC)** para la determinación del comportamiento térmico y Tg.
5. **Análisis termo gravimétrico (TGA)** para medir la cantidad y la tasa de cambio en el peso de un material como una función de la temperatura.
6. **Máquina de prueba universal (UTM)** para evaluar la resistencia a la tracción.

3.4. Medición de Distribución de Tamaño de poro.

3.4.1. Método de burbuja en el transporte de gas.

Este método se basa en la medición de la presión necesaria para soplar aire a través una membrana porosa llena de agua. El método desarrollado por lo que ha sido completamente utilizado para caracterizar las membranas y también se conoce como el método del punto de burbuja. Este método sólo es capaz de discriminar el tamaño máximo de poro presente en la distribución de los poros correspondiente a la presión mínima necesaria para soplar el aire en primer lugar observado la burbuja.

La Figura 4 muestra un dibujo esquemático del aparato de prueba y el principio del método punto de burbuja, se representa esquemáticamente en la Figura 5, de la que se puede ver que el líquido en la parte superior de la membrana moja la última. La parte inferior de la membrana está en contacto con el aire y la presión del aire se incrementa gradualmente hasta que las burbujas de aire penetran a través de la membrana a una cierta presión.

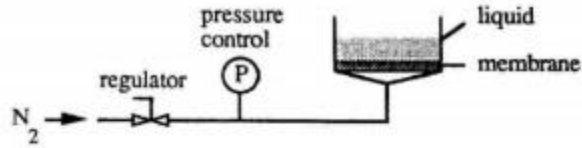


Figure1. Schematic drawing of a bubble-point test apparatus

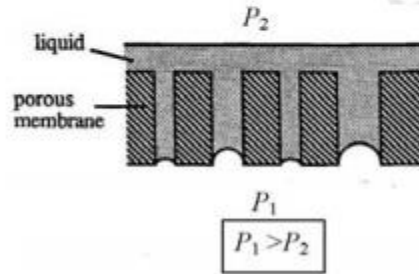


Figure2. The principle of the bubble-point method

Imagen 4 y 5. Dibujo esquemático de un aparato en prueba y el principio del método punto de burbuja.

Una burbuja de aire puede penetrar a través de un poro de radio r_p cuando la trans-membrana en la diferencia de presión $\Delta P = P_1 - P_2$, dada por la siguiente ecuación de Laplace, se alcanza:

$$r_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{\Delta P} \quad (1)$$

En la ecuación (1), γ es la tensión superficial en la interface líquido / aire y θ es el ángulo de contacto. Cuando se utiliza un Galwick™ fluido humectante comercial (Porous Materials Inc. EE.UU.), el poro se humedece de forma espontánea y el ángulo de contacto de 0° puede ser asumido. La superficie en la tensión del líquido es $15.9 \times 10^{-3} \text{N/m}$.

Cuando $\theta = 0^\circ$ la ecuación de Laplace es reducida a:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (2)$$

Que se llama la ecuación de Cantor.

La penetración en primer lugar se produce a través de los poros más grandes y puesto que la diferencia de presión es conocida, el radio de poro se puede calcular con la ecuación (1). También es posible obtener la distribución de tamaño del poro mediante la realización de esta técnica por un aumento gradual de la presión.

El uso de agua como fluido humectante, la presión que corresponde al radio de poro de 0.01 micras, se convertirá en 145 bar porque la tensión superficial del agua es tan alta como $72.3 \times 10^{-3} \text{ N / m}$ (asumiendo Θ° ángulo de contacto). Para evitar estas altas presiones, Bechhold y Erbe han utilizado dos líquidos diferentes, en lugar de una interface aire-líquido, lo que reduce sensiblemente la tensión superficial.

Por ejemplo, utilizando la interfaz de alcohol-agua isobutilo, la medición de tamaños de poro disminuye 40 veces que se consigue, en comparación con la interface aire-agua. (Este método se explica más en detalle como método de desplazamiento de líquido más adelante). El método se ha mejorado para ambas interfaces líquido-gas y líquido-líquido, lo que permite la evaluación de los tamaños de poro que corresponde a una gama de material poroso, y se ha comercializado muy bien. El método del punto de burbuja es una forma fácil, rápida y económica para determinar el tamaño máximo de los poros y distribución de poros del tamaño de membranas.

3.4.2. Poro-simetría de intrusión de mercurio.

La poro-simetría de intrusión de mercurio se utiliza ampliamente para la caracterización de diversos aspectos de los medios porosos, incluyendo membranas porosas y polvos, la poro-simetría de mercurio es aplicable a los poros de 30 Å hasta 900 Å de diámetro.

Está bien comercializada la poro-simetría de intrusión de mercurio que consiste en colocar la muestra en una copa especial de muestra (penetrómetro), que rodea la muestra con mercurio. El mercurio es un líquido no humectante para la mayoría de

los materiales y se resiste a entrar en los huecos, solo lo hace cuando se le aplica presión.

La presión a la que el mercurio entra en un poro es inversamente proporcional a la del tamaño de la abertura al vacío. A medida que el mercurio se ve obligado a entrar en los poros dentro de la muestra, se agota un depósito del tallo capilar conectado a la copa de muestra.

El incremento en el volumen agotado después de cada cambio de presión se determina mediante la medición de cambio en la capacitancia del tallo. Este volumen de intrusión se graba con la presión correspondiente o el tamaño de los poros. Mediante esta técnica, tanto tamaño del poro y la distribución de este se puede determinar.

La relación de tamaño de poro y la presión está dada por la ecuación de Laplace (1). Como el mercurio no moja la membrana (desde su ángulo de contacto que es mayor que 90° y $\cos \theta$ tendrá un valor negativo), la ecuación (1) se modifica de la siguiente manera:

$$r_p = \frac{2\gamma \cos\theta}{P} \quad (3)$$

El ángulo de contacto del mercurio con el material polimérico es a menudo de 141.3° y la tensión de superficie en la interface aire / Hg es de 0.48 N/m. Por lo tanto, la ecuación. (3) será:

$$r_p = \frac{7492}{P} \quad (4)$$

Donde r_p es expresada en nm y P en bar.

Dado que el volumen del mercurio se puede determinar con mucha precisión, la distribución del tamaño del poro también se puede determinar con bastante precisión. En la ecuación. (4), se supone que las membranas tienen poros capilares como, en general, no siempre es correcto, la morfología debe ser constante introducida, además, presiones muy altas deben ser evitadas ya que

éstas pueden dañar la estructura porosa y dar lugar a una distribución de tamaño de poro errónea.

3.4.3. Poro-simetría de desplazamiento de líquido-líquido.

La poro-simetría de líquido-líquido (LLDP) es un método que se puede utilizar para proporcionar información sobre la distribución del tamaño de poro de las membranas con poros pequeños, los procedimientos se basan en los mismos principios del desplazamiento aire-líquido o la técnica del punto de burbuja extendido, ambos métodos utilizando la correlación entre la presión aplicada y el radio de los poros r_p abierto al flujo dada por Washburn:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_p} \quad (5)$$

γ es la tensión superficial y θ el ángulo de contacto entre la interfaz y el material que impregna los poros. La alta potencialidad de esta técnica con el fin de evaluar los poros activos en el rango nano y sub-nanómetro (por lo general $d_p > 1$ nm) lo convierte en una muy prometedora técnica para estudiar la distribución del tamaño de poro de ultrafiltración (UF) y las membranas de nano filtración (NF) a causa de las presiones aplicadas relativamente bajas que no causan compactación de la membrana. Los resultados con membranas de polímero con tamaños de poro de 0,4 micras a 8 nm han demostrado la utilidad del método de LLDP optimizan las condiciones de fabricación de la membrana y precisa estimación de capacidades relacionadas con el rendimiento. Las ventajas de LLDP se pueden ver en varias direcciones:

- pone a prueba la membrana en estado húmedo, por lo que puede dar información muy cerca de las condiciones normales de funcionamiento de la membrana
- también evalúa sólo los poros abiertos, no cualquier poro cerrado.

- que no utiliza presiones demasiado altas, evitando así mecánica sobretensión de la membrana durante la prueba que podría resultar en daño de la membrana o estructura colapsada
- opera rápidamente, lo que hace que el análisis sea simple y fácilmente manejable.

Un par de líquidos inmiscibles con baja interfacial, se utiliza la tensión lo que significa que los tamaños de poro pueden ser medidos a presiones relativamente bajas. El procedimiento consiste en el llenado de la membrana con el líquido humectante, y desplazando luego con la otra.

Con el monitoreo de la presión y el flujo a través de la membrana, la radio de poro correspondientemente abierta en una dada aplicada la presión se puede calcular usando la ecuación de Cantor, siempre y cuando el ángulo de contacto entre el líquido-líquido interfaz y el material de la membrana se pueda suponer a ser cero:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

Al aumentar la presión trans-membrana aplicada paso a paso, los valores de radio de los poros y de flujo correspondiente, representado como la permeabilidad de la membrana, son adquiridos.

Por lo tanto, una distribución de tamaño de poro de contribuciones de permeabilidad puede ser evaluados suponiendo poros cilíndricos, la ecuación de Hagen-Poiseuille se puede utilizar para correlacionar el flujo de volumen, J_v , y el número de poros por unidad de superficie, N , que tiene un radio de poro dado, r . por cada etapa de presión, Δp_i , el flujo de volumen correspondiente medido se correlaciona con el número de poros por lo tanto abierto por:

$$J_{v1} = \sum_{k=i}^i \frac{N_k \pi r_k^4 \Delta p_1}{8\eta\delta} \quad (7)$$

Donde:

η es la viscosidad dinámica del desplazamiento del fluido

N_i es el número de poros en la k^{th} clase por superficie de la membrana unidad y

δ es la longitud del poro

Esta podría ser utilizada para estimar la distribución de tamaño en número de los poros. Hay que recordar que Hagen Poiseuille's a este sencillo formulario sólo es válido para fluir a través de poros rectos de forma cilíndrica. Así, las distribuciones de tamaño de poros obtenidos deben ser más dependientes del modelo.

3.5. Líquido y la Permeabilidad al Aire.

La permeabilidad de una membrana para un determinado líquido se puede considerar como un parámetro característico; a menudo el denominado radio hidráulico se calcula a partir de los flujos medidos. En este análisis, la permeabilidad se determina por, la porosidad, la tortuosidad y el espesor de la membrana, se determinan y, posteriormente, el tamaño de poro se puede calcular con la ecuación de Hagen-Poiseuille. Es evidente que este enfoque depende en gran parte en el modelo, así como en los valores estimados utilizados. Además, el modelo no puede discriminar entre un sistema con pocos poros grandes y una con un gran número de poros pequeños.

El método se puede mejorar mediante el uso de gas como impregnando medio en lugar del líquido. Como el mecanismo de transporte para gases es dependiente de la presión general en el sistema de la discriminación de tamaño de poro entre fino y grueso medio poroso es posible cuando la permeabilidad a diferentes presiones se mide.

Ambas técnicas de permeación soluto gas tienen y han sido utilizado para la determinación de tamaño de poro en poliméricos de fibras huecas, que dan tendencias similares en el tamaño medio de poro, pero la permeación de gas tiene ventajas teniendo en cuenta la influencia de la concentración de polímero.

Este último se reduce en gran medida al flujo de solución de agua, pero tiene poca influencia en la permeabilidad de gas y el valor de la porosidad medida de la superficie efectiva sobre el valor de la longitud de los poros. Técnicas de permeación de gas han demostrado ser útiles en la caracterización de la capa delgada en membranas asimétricas, pero no dan ninguna idea de la estructura restante del tamaño de poro de la membrana.

3.6. Adsorción / Desorción de Nitrógeno (distribución de tamaño de poro).

En este método se determina la distribución del tamaño de poro por las isothermas de adsorción / desorción de un gas (Generalmente nitrógeno) sometido a adsorción y condensación capilar en los poros. La adsorción de nitrógeno por análisis BET es muy útil para la determinación de la superficie área y tamaño de distribución de poros de las membranas cerámicas, usualmente en el rango de micro y meso tamaño del poro.

Por membranas de polímero densos convencionales (considerados como "porosa") rara vez se utiliza el análisis BET. Tiene encontradas aplicaciones en estructuras como polímeros vítreos (Ejemplos son conocidos en el estudio de polímeros PIOFG, la caracterización de la membrana de soporte en caso membranas de material compuesto de películas delgadas OSN, así como en la caracterización de materiales micro y mesoporos como un compuesto amorfo (Pe $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Organico}$) o polímero semi-cristalino (ex. poli (éter cetona éter) membranas PEEK).

Permporometry (distribución de tamaño de poro)

Esta técnica fue iniciada por Eyraud y modificado por Katz et al. El método se basa en el hecho de que la presión de vapor en la superficie de un líquido depende en su curvatura. El vapor se condensa-capilarmente en poros de la membrana bloqueando así la permeación del gas no condensable en la alimentación. El llenado de los poros se produce de acuerdo con la ecuación de Kelvin:

$$dk = \frac{-4v\sigma \cos\theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \quad (8)$$

En poros más pequeños que el diámetro Kelvin dk . El último es proporcional a la presión de vapor (P) del gas condensable y en relación con el verdadero dp diámetro de poro por el espesor t de la capa adsorbida (t): $d_p = d_k + t$. El resto de los parámetros de la ecuación. (8) son el ángulo de contacto (θ), la superficie de tensión (S), el volumen molar (V) y la temperatura (T).

Mediante la medición de la permeabilidad del gas no condensable como una función de la presión relativa, P / P_s (0-1), se es posible estimar la distribución de tamaño de poro. Usando este método, los poros cerrados se dice que son excluidos, y la distribución del tamaño de poro de sólo el activo poroso se determina. Por lo tanto, se considera permoporometry como un método capaz de determinar con precisión el poro activo en la distribución de tamaño. El nano-permporometry, basado en la condensación capilar de vapor (agua o hexano) y el bloqueo de la penetración de un gas no condensable (N_2), ha encontrado numerosas aplicaciones para la caracterización de las membranas híbridos orgánicos / inorgánicos con poros que van desde 1 a varios nanómetros y utilizada para nano-filtración de soluciones orgánicas.

3.7. Microscopio de Electrones.

El objetivo de este método es para adquirir información visual de la estructura de la membrana y de la porosidad a través de la ampliación por microscopio electrónico de barrido (SEM) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Sin embargo, la energía del haz de electrones de alta intensidad se utiliza para observar el objeto con el máximo aumento posible para no dañar la superficie de una membrana polimérica. Los procedimientos para la preparación de la muestra son relativamente simples. Las superficies de las membranas pueden ser

observadas directamente mientras que las secciones transversales se obtienen mediante un simple resfriado (N_2 líquido). La observación SEM nos da una visión más profunda de la porosidad más fina, ya que tiene una menor resolución (≈ 10 - 20 nm) que TEM.

El TEM tiene una resolución mucho más alta ($0,2$ nm) por lo tanto, SEM y es particularmente útil para el estudio de la capa de piel muy delgada de membranas asimétricas. Los procedimientos para la preparación de TEM en secciones transversales es difícil y tedioso (secado, la incrustación en epoxi y ultramicrotomía) ya que las muestras son lo suficientemente delgadas (50 nm o menos) para que los electrones penetren debe estar preparados.

Caracterización de la membrana mediante SEM es una técnica común de análisis, que se utiliza para fibras hueca poliméricas con el fin de caracterizar la predominante la morfología de la matriz asimétrica y se mezcla con membranas polimérica que utilizan un disolvente orgánico de nano-filtración, para medir el espesor de las láminas superiores y las capas de soporte y su papel en el control de las tasas de transporte de masa de la membrana, así como cambios eventuales en la membrana antes y después de la nano-filtración. Los límites de las técnicas de microscopía tradicionales se ampliaron en la caracterización de dirección en 3D de membranas porosas mediante la incorporación de otras modificaciones.

Un ejemplo es la ultramicroscopía de rayos X, sobre la base de integración con TEM, con una resolución de 100 nm y capacidad para caracterizar muestras de membrana, tanto estados seco y húmedo.

3.8 Patrones de difracción de rayos x (XRD).

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos Å). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la XRD sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas.

En la caracterización de materiales la interacción materia-radiación representa, por mucho, la más importante contribución al entendimiento de las propiedades de los sólidos. Los patrones de difracción de rayos X y su interpretación son la herramienta de entrada para todos los estudios en química del estado sólido.

Generación de rayos X. La mayor parte de las fuentes de estos son lámparas que operan con altos voltajes para que los electrones emitidos por un filamento de tungsteno provoquen huecos y descenso en cascada hacia los niveles electrónicos más profundos del blanco (anticátodo).

Principio de la difracción de los rayos-x.

- Los rayos X interactúan con los electrones y son dispersados en varias direcciones por las nubes electrónicas.
- La radiación dispersada mostrará interferencia
- La radiación X para experimentos de difracción tiene λ entre 0.6 y 1.9 Å.
- Rayos X para difracción: Se selecciona una o dos λ con un monocromador hecho con base en un monocristal de la que se toman, generalmente $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, luego de que este haz es colimado se hace incidir en la muestra.

- Se debe tener consideración con los rayos x ya que al no ser visibles pueden causar daños irreversibles.

3.8.1. Difracción de rayos x.

La difracción de rayos X es una de las herramientas más utilizadas para el estudio de la estructura atómica de la materia. También son muy usadas la difracción de electrones y de neutrones. La teoría de la difracción, es decir, la relación entre el diagrama de difracción y la distribución espacial de los átomos es la misma para los tres tipos de radiación. Si un haz de rayos X pasa a través de un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de los átomos interactúan con la onda incidente dispersándola mediante procesos elásticos e inelásticos. La mayor parte de la radiación es dispersada elásticamente formando el diagrama de difracción, cuyo estudio permite conocer la distribución de los átomos dispersores.

En general, el tipo de diagrama de difracción depende del tipo de estructura del compuesto (monoclínico, ortorrómbico). Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir, de la posición de los átomos en la celda unidad y las intensidades de los máximos de difracción dependen de la naturaleza química de los átomos (o número de electrones en la corteza).

3.9 Análisis termogravimétrico (TGA)

La TG (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de T puede ser mantener a T cte(isotermo), calentamiento a velocidad cte (el más habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso, pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación

de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

3.9.1 Equipo: termobalanza.

El equipo utilizado en TG es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
2. Un horno y los sensores de T, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra, pero no en contacto con ella.
3. Un programador de T.
4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal).
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y T fundamentalmente.

El primer componente de una termobalanza es una microbalanza. El segundo componente fundamental en una termobalanza es el horno, normalmente se emplea una resistencia eléctrica (de Pt, Rh o W) enrollada de manera que se eviten las interacciones magnéticas con la muestra y según el material se consiguen diferentes T máximas. También hay equipos en los que se calienta por IR o MW.

Las características más importantes que debe cumplir un horno son las siguientes:

1. Debe tener una zona de T uniforme que debe ser mayor que la muestra y el soporte en el que se coloca.
2. El calor del horno no debe afectar el mecanismo de la balanza.
3. Debe ser capaz de una rápida respuesta y de calentar/enfriar con un amplio rango de velocidades.
4. Para la realización de una serie de experimentos es muy útil que sea posible un enfriamiento rápido (p. ej. si se calienta hasta 1200°C para volver a realizar medidas a partir de T ambiente es necesario un enfriamiento rápido).
5. Las paredes del horno deben ser inertes tanto al gas utilizado como a productos desprendidos del producto en todas las T usadas. Para ello se suele utilizar un revestimiento de alúmina o de mullita, o de sílice para T más bajas.

Es importante tener presente que los experimentos de Análisis Térmico se realizan en condiciones de no-equilibrio, las temperaturas de transición observadas para los diferentes procesos no son las T de transición de equilibrio. Ya se ha comentado que no se conoce de forma precisa la T de la muestra durante los experimentos de la misma forma que no se conoce el gradiente de T dentro de la muestra. En la definición ya se comentó que en la TGA los análisis se realizan en una atmósfera controlada. Aunque se pueden emplear condiciones de presión reducida lo habitual es rodear la muestra de una atmósfera inerte o reactiva. Los gases más utilizados son N₂, Ar, aire, CO₂ y O₂, también se emplea Cl₂, HCN y SO₂.

Los gases empleados pueden clasificarse de la siguiente forma:

- atmósfera oxidante: O₂, aire
- atmósfera reductora: H₂, CO
- atmósfera inerte: N₂, He, Ar
- atmósfera corrosiva: Cl₂, F₂, SO₂, HCN
- atmósfera autogenerada, o gases producidos por reacción de la muestra con la atmósfera.

En la definición se hablaba de un programa de T controlado. Este puede consistir en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isoterma), también se utiliza un calentamiento lineal a velocidad constante que puede oscilar entre decimas de grado/min hasta 200 °/min; las velocidades habituales oscilan entre 5-20 °/min. También se utiliza un programa que consiste en diferentes etapas isotermas conectadas por calentamiento y enfriamiento rápido. Respecto al calibrado de la termobalanza, ésta se puede hacer mediante patrones con pérdida de peso que se produce a T conocida como el oxalato de Ca. Para realizar el calibrado de forma más precisa se usa el punto de Curie. El punto de Curie de un material ferromagnético se define como la T a la que un material ferromagnético se transforma en paramagnético, entonces la fuerza de interacción con un campo magnético se hace cero.

Cuando se calienta un material de este tipo (Ni, aleaciones metálicas y en general materiales suministrados por los organismos reconocidos como suministradores de estándar como el NIST). Cuando un material ferromagnético se coloca en el crisol de una termobalanza que además está situado en el seno de un campo magnético constante, la termobalanza registra un peso que es la suma del verdadero peso más un peso adicional debido a la interacción del material con el campo magnético; al calentar la muestra cuando se alcanza la T de Curie la interacción con el campo magnético se hace cero y se registra una variación brusca de peso; si se colocan varios estándares ferromagnéticos es posible realizar un calibrado de varios puntos sobre un amplio rango de T.

Existen una amplia variedad de tamaños, formas y materiales para los crisoles. Es importante que no haya reacción química entre el crisol y la muestra. Los materiales más frecuentes de los que están hechos los crisoles son Pt, Al o alúmina. El rango de temperatura que se puede utilizar y conductividad térmica son diferentes para cada material como es lógico. La temperatura máxima del análisis debe estar siempre por debajo de la T de seguridad del material (p. ej. el Al tiene como máxima T recomendada 560 °C mientras que uno de Pt tiene 1630 °C). Si es posible, es recomendable utilizar un crisol en forma de platillo, pequeño y poco profundo ya que favorece la difusión de los gases liberados, la transferencia de calor y un calentamiento homogéneo.

CAPITULO IV.

OBTENCIÓN DE **MEMBRANAS**

CAPÍTULO 4. SÍNTESIS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE SiO₂-TiO₂-NiO SOPORTADAS EN TUBOS DE α-ALÚMINA.

Síntesis de membranas. Puntos importantes que considerar.

Cada aplicación exitosa de membranas de separación de gas es el resultado de toda una serie de exitosas actividades técnicas y comerciales. Los pasos incluidos en esta serie incluyen lo siguiente:

1. Selección de material de membrana - ¿Existe un material con permeabilidad y selectividad adecuadas para separar los componentes involucrados?
2. Forma de la membrana - ¿Se puede formar o aplicar el material de membrana seleccionado en una película o forma de fibra hueca adecuada para la aplicación?
3. Geometría del módulo de membrana - ¿Se puede incorporar la membrana formada en una geometría de módulo que acomode los conductos para los gases de alimentación y de producto, la fuerza motriz óptima para la separación, la densidad de área de la membrana eficiente y la mínima pérdida de carga?
4. Materiales de sellado compatibles - ¿Existen materiales de sellado y material de tubo compatibles con los gases y flujos de proceso involucrados en la aplicación prevista y con el proceso de fabricación del módulo?
5. Fabricación del módulo - ¿Se puede fabricar un módulo de membrana confiable de una manera rentable?
6. Demostración piloto o de campo - ¿El módulo de membrana cumplirá con las expectativas en el entorno previsto?
7. Diseño del proceso - ¿Se puede incorporar el módulo de membrana en un diagrama de flujo con controles y salvaguardas adecuados para una operación óptima y acomodar eventos no rutinarios como arranque y apagado?
8. Sistema de membrana - ¿Se puede empaquetar el conjunto de membrana en un sistema suministrado que funcionará de forma concertada con el equipo periférico en el entorno previsto?

9. Sitio Beta - ¿Se puede identificar un cliente o socio que acepte los riesgos asociados con la nueva tecnología y la instalación inicial en una escala de operación significativa y aceptable?

10. Costo / rendimiento - ¿Se aplica la aplicación de membrana contra alternativas y reúne desafíos competitivos?

Selección de Membrana

La selección de materiales para membranas de separación de gas requiere la adaptación de las características de rendimiento o de los materiales disponibles con la aplicación. La mayor parte del proceso de selección ha sido históricamente un proceso de ensayo y error en muchos de los pasos de la serie esbozada anteriormente.

4.1 Características Generales de las Membranas Inorgánicas

La eficiencia de separación (por ejemplo, permeabilidad y selectividad) de las membranas inorgánicas depende en gran medida de las características microestructurales de los compuestos de membrana / soporte tales como el tamaño de poro y su distribución, forma de poro, porosidad y tortuosidad. Las microestructuras (como resultado de los diversos métodos de preparación y las condiciones de procesamiento) y la geometría de membrana / soporte se describirán con cierto detalle, particularmente para membranas inorgánicas comerciales.

Otras propiedades de la membrana relacionadas con el material se tomarán en consideración para aplicaciones de separación específicas. Se deberán tener en cuenta las cuestiones de resistencia química e interacción superficial del material de membrana y la naturaleza física de los materiales de empaque del módulo en relación con las membranas.

4.2 Membranas Inorgánicas Comerciales.

Las membranas inorgánicas comercialmente disponibles en la actualidad están dominadas por membranas porosas, particularmente membranas cerámicas porosas que son esencialmente los productos secundarios de los desarrollos técnicos anteriores en difusión gaseosa para separar isótopos de uranio en los Estados Unidos y Francia.

Para ayudar a entender el funcionamiento de las membranas, las explicaciones breves de algunas terminologías están en orden. La permeabilidad de una membrana se determina dividiendo el flujo de permeado por la presión transmembrana e indica el rendimiento de la membrana por unidad de área (flujo) por unidad de diferencia de presión.

Un factor importante que afecta la capacidad de flujo y retención de la membrana es la dirección del flujo de alimentación con relación a la superficie de la membrana. En la configuración de flujo continuo, el flujo de alimentación es perpendicular a la superficie de la membrana. En la configuración de flujo cruzado, la corriente de alimentación fluye paralela a la membrana. Superficie y la velocidad de flujo cruzado pueden tener una influencia significativa en el flujo, así como las características de retención.

4.3 Membranas Inorgánicas Comerciables de Zirconio y Alúmina.

Entre las membranas inorgánicas comercialmente disponibles, las membranas basadas en zirconio y alúmina se utilizan en aplicaciones a gran escala en una amplia variedad de áreas.

Muchos sistemas de membrana de zirconio vienen en la configuración tubular múltiple y pueden contener más de mil tubos en un módulo (Gaston County Filtration Systems 1980).

Sus materiales de soporte son de carbono, acero inoxidable o alúmina. Se afirma que las membranas son utilizables en un intervalo de pH de 0 a 14, aunque el intervalo de funcionamiento preferido es más estrecho.

La permeabilidad al agua para las membranas de zirconio tipo Ucarsep con un diámetro de poro en el intervalo de 4-20 nm se ha dado como aproximadamente 45-250 L / h-m²-bar a temperaturas ambiente bajo una velocidad de flujo cruzado recomendada de 2,5-7 m / s (Bansal 1976, Gerster y Veyre 1985).

Para membranas de zirconia más abiertas (Membralox8 de Alcoa / SCT) con diámetros de poro 50-100 nm, la permeabilidad al agua es de aproximadamente 800-1500 L / h-m²-bar (Gillot, Soria y Garcera 1990). Aunque la propia membrana se puede utilizar a altas temperaturas, los sistemas que incluyen juntas (compuestos de encapsulado) y materiales de sellado final se recomiendan generalmente para funcionamiento por debajo de 150 ° C.

Las membranas de alúmina comercial son la extensión de los desarrollos tecnológicos sobre la difusión de gas en la industria nuclear. Desde su introducción por Alcoa / SCT y Norton en la década de 1980, las membranas de alúmina se han utilizado en muchas aplicaciones. Hsieh, Bhave y Fleming (1988) han revisado exhaustivamente las membranas de alúmina, desde los métodos de preparación hasta las aplicaciones y las directrices operativas.

Las membranas de alúmina de microfiltración que están hechas de α -alúmina pueden soportar una temperatura muy alta (> 1000 ° C). Sin embargo, los sistemas que contienen otros materiales auxiliares tales como juntas y sellos finales, se recomiendan para temperaturas de hasta 130 ° C cuando se realiza la esterilización con vapor (Gillot y Garcera 1984). Se recomienda una velocidad de flujo cruzado de 5 m / s para el control de incrustaciones. La permeabilidad al agua es de aproximadamente 2000 L / h-m²-bar para membranas de 0,2 micras. Las membranas de alúmina de ultrafiltración tienen una permeabilidad mucho menor, por ejemplo, 10 L / h-m²-bar para membranas de 4 nm (Alcoa 1987) y están hechas de alúmina en fase de transición. No tienen una resistencia tan buena a ácidos fuertes o bases fuertes como la α -alúmina.

Otra clase de membranas de alúmina hechas por un proceso totalmente diferente (oxidación anódica) son comercializadas por Alcan / Anotec y utilizadas exclusivamente para aplicaciones de laboratorio, ya que actualmente sólo están disponibles en forma de disco.

Las estructuras de vidrio poroso no se han comercializado hasta ahora para aplicaciones de separación de membrana, a pesar de haber sido estudiadas como material de membrana durante mucho tiempo. Varias compañías de vidrio como Asahi Glass y Schott Glass han introducido vidrio poroso en forma de capilaridad

Haces, tubos y placas para separaciones líquidas de membrana como en aplicaciones médicas y biotecnológicas. Ciertas propiedades de las membranas de vidrio son similares a las de las membranas de alúmina y zirconia.

Ambos tipos de membranas son esterilizables por vapor, mecánicamente y químicamente estables en el proceso de limpieza, biológicamente inertes y resistentes al ataque de microorganismos. Debe observarse, sin embargo, que se ha sabido que la disolución de sílice a partir de membranas de vidrio en soluciones acuosas tiene lugar en un grado variable y se dispone de algunos tratamientos químicos para retardar dicho proceso de disolución.

Tales tratamientos incluyen la adición de cloruro de aluminio en la corriente de alimentación (Ballou, Leban y Wydeven 1973) y la modificación superficial de las membranas (Schnabel y Vaulont 1978). Las membranas de vidrio tienen generalmente una temperatura máxima de trabajo de 700-800 ° C (Kameyama et al., 1981). Se indica que su permeabilidad al agua está en el intervalo de 1-1,5 L / h-m²-bar para las membranas de ultrafiltración que tienen un diámetro de poro de 3-4 nm. Como era de esperar, la permeabilidad al agua de las membranas de vidrio del tipo de ósmosis inversa es significativamente menor en el intervalo de 0,01-0,1 L / h-m²-bar (Schnabel y Vaulont 1978).

Los metales porosos han estado disponibles comercialmente para la filtración de partículas. Se han utilizado en algunos casos como membranas de microfiltración que pueden soportar ambientes hostiles o como soportes porosos para

membranas dinámicas. El acero inoxidable es de lejos la membrana de metal poroso más ampliamente utilizada. Otros materiales incluyen plata, níquel, Monet, Hastelloy e Inconel.

Sus temperaturas operativas máximas recomendadas oscilan entre 200 y 650 ° C. Dependiendo del diámetro de poro que varía de 0,2 a 5 micrómetros, la permeabilidad al agua de estas membranas simétricas puede superar los 3000 L / h-m²-bar y es similar a la obtenida con membranas de microfiltración cerámica asimétrica. Debido a los costes relativamente elevados de estas membranas, su uso para la microfiltración no ha sido generalizado.

4.4 Membranas de Titanio.

Los resultados de las membranas de titanio reportados por Cot, Guizard y Labort (1988) se obtuvieron de la misma manera que se describe para la zirconia. Los diámetros de partícula que van desde 20-170nm son reportados dependiendo de las condiciones de preparación y el mismo tipo de distribución amplio en el tamaño de poro que se informó para zirconia. Hasta 500°C el material está presente en la “fase anatasa”, por encima de la cual se transforma en la fase de rutilo. El diámetro de los poros aumentó gradualmente con el aumento de la temperatura a partir de 6nm(500°C) a 180nm(1100°C).

Los resultados obtenidos por Burggraaf, Keizer and van Hassel (1989^{a,b}) difieren muy marcadamente sobre lo reportado por Cot, Guizard and Labort (1988). La preparación de membranas de titanio era mucho más difícil que la membrana de alúmina. Fue necesario utilizar aglutinantes / plastificantes y se obtuvieron mejores resultados con superficies de soporte muy lisas. Los soles se obtuvieron por hidrólisis de ti-tetraisopropóxido disuelto en isopropanol (0.45M) a temperatura ambiente en un exceso de una mezcla agua / isopropanol (4.5M agua en isopropanol) a la que se añade una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.

La peptización del precipitado se obtuvo con ácido nítrico a un pH de 1.5 a 70°C en condiciones de reflujo. En el pH superior a 3 no se obtuvo peptización. Los soles peptizados consistían en una dispersión coloidal estable.

Utilizando técnicas de dispersión de luz se observaron tamaños de aglomerado de aproximadamente 26nm que después de pasar el tiempo durante dos meses aumentaron a aproximadamente 46nm. Al someter la solución a ultrasonidos, el tamaño del aglomerado disminuyó a aproximadamente 9nm.

La microscopia de electrones de transmisión mostró tamaños de partícula primaria de 4-5 nm (van Praag et al.1990).

Membranas de Titanio que se produjeron sobre soportes de alúmina a partir de suspensiones coloidales que contenían 0.1-0.2 mol/L TiO₂ después se añadió PVA (polyvinylalcohol) o una combinación de PVA con HPC (hydroxypropylcellulose). Se depositó un espesor de capa de aproximadamente 1µm, seguido por secado y calcinación controlados a 450°C.

Este procedimiento se repite hasta que se obtiene el grosor requerido, tal como se indica mediante mediciones de permeación de gas. Las membranas no soportadas pueden ser producidas de esta manera con un espesor de hasta 50µm. La adición de iones SO₂⁴⁻ era necesaria para estabilizar la fase de anatasa hasta una temperatura de 600°C.

3.4.1 Características Micro-estructurales.

Propiedades de TiO₂, las membranas producidas de esta manera tienen diámetro medio de los poros de 4-5nm y fueron obtenidas después de un tratamiento de calor a T<500°C. El tamaño de distribución del poro fue estrecho en este caso y el tamaño de la partícula en la capa de la membrana fue cerca de 5nm. Anderson et al (1988) en sus discusiones sobre la química del sol-gel y la formación de las membranas de titanio no soportadas usando la síntesis de coloides en suspensión. El tamaño de la partícula en la dispersión coloidal aumento con el

H/Ti proporción de 80nm ($H^+/Ti_4^+= 0.4$, volumen de gelación mínima a 140 nm ($H^+/Ti_4^+=1.0$). Algunos problemas considerables fueron encontrados en la síntesis de membranas con la ruta del gel polímero. Anderson et.al (1988) reportan que soles poliméricos transparentes sin precipitados pueden producirse usando concentraciones de agua iniciando de 16 moles por moles de Ti.

Los geles transparentes pueden obtenerse solo cuando la proporción molar de H_2O a Ti_4^+ es ≤ 4 . Geles de hasta 12wt% TiO_2 podían producirse un bajo pH si se usa ($H^+/Ti_4^+\leq 0.025$).

4.5 Membranas de Sílice.

La síntesis de membranas de sílice han sido recientemente descritas. El sílice forma geles y soles muy fácilmente por los coloides en suspensión y por la ruta de gel polimérico. Su resistencia química y su estabilidad térmica en la presencia de vapor de agua o de impurezas metálicas no son muy buenas sin embargo, Larbot et al. (1989) han descrito la síntesis de membranas de sílice comenzando con un producto comercialmente disponible el sol de sílice en una solución acuosa a un pH=8.

Se usó una mezcla de agua de sílice coloidal (20wt% SiO_2) y aditivos orgánicos / tipo celulósico como aglutinante, con glicol como plastificante para depositar una película de SiO_2 sobre sustratos porosos de alúmina (poros de 0.2 μm). Las películas depositadas se secaron.

Este paso determina el espesor, el tamaño de la partícula, el tamaño del poro y la porosidad de las membranas resultantes. Los aditivos orgánicos se eliminaron mediante tratamiento térmico en aire al 200°C. Finalmente se aplicó tratamiento térmico a 400°C - 800°C. Sorprendentemente Larbot informa que el espesor inicial de la membrana influye en gran medida el tamaño de partícula final. Para una membrana de 5 μm de espesor, el diámetro de poro podría variar entre 6.0 y 10.0 dependiendo principalmente de la temperatura de secado.

Esto se explicó por la concentración residual de agua (vapor) presente en la etapa de calcinación subsiguiente. Una mayor concentración de agua da como resultado una sinterización más fuerte (pérdida de superficie). La temperatura de calcinación no afectó el tamaño de poro de manera importante hasta una temperatura de 700 - 800°C pero un tratamiento térmico prolongado (10h) a 900°C produjo un recubrimiento sinterizado con poro cerrado. La concentración de grupos hidroxilo en la superficie disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación.

Kaiser y Schmidt (1984) sintetizaron membranas de sílice con un espesor de 3-10µm por reacción de un soporte de fibra de vidrio poroso relleno de agua y un catalizador (2-6 mol HCl / L) con vapor de alcoxilano ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) a 45°C. Reportaron un resultado de un diámetro medio de poro inferior a 2,5 nm sin más discusión de los resultados.

Por último Klein y Gallagher (1988) informan de la síntesis de hojas gruesas (100µm) de sílice no soportadas con grandes poros (30 µm). Se han obtenido resultados interesantes con sílice en procesos de modificación de membranas.

4.6 Membranas compuestas binarias

$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, Guizard et.al. (1986-1989). Reportan que la síntesis de membranas eléctricamente conductoras $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sobre soportes de alúmina tanto por la suspensión coloidal como por la ruta polimérica de gel. Los precursores fueron $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ y RuCl_4 disueltos en propanol (2-10%). Sólo se dan algunos detalles. En la ruta polimérica de gel, la reacción de hidrólisis se controló mediante esterificación del alcohol apropiado.

Después de la peptización de 5 - 10% de suspensión en polvo en agua con ácido nítrico a 80 - 90°C se añadieron aglutinantes y se formó una capa de gel sobre el soporte. Los productos orgánicos se eliminaron a 380°C.

En la región 400-700°C la cristalinidad se desarrolla más rápidamente en el gel de suspensión coloidal en comparación con la observada en el gel polimérico.

Inicialmente (400°C) está presente un cuadro de RuO₂ y anatasa (TiO₂) tetragonal, este último siendo gradualmente convertido a la fase rutilo a temperatura más alta.

Se informaron diámetros medios de poros de 10-20 nm para geles coloidales y de 5 nm para geles poliméricos. La distribución del tamaño de poro mostró un pico estrecho con una gran "cola" hacia tamaños de poro más grandes.

CAPITULO V.

SINTESIS EXPERIMENTAL

DE UNA

MEMBRANA POLIMÉRICA

5. Proceso Experimental para Obtener la Membrana Polimérica de

SiO₂-TiO₂-NiO.

Se preparó un Sol de Si (Sol Stock) que es una solución de TEOS, EtOH, H₂O y HCl (la concentración del HCl fue 1.0 molar), la relación molar (TEOS: EtOH: H₂O: HCl) fue 0.2691:1.031:0.2611:0.00019, respectivamente.

Materiales

- Matraz de tres bocas
- Tapones para el matraz
- Soporte universal
- Pinzas de tres dedos
- Agitador magnético
- Pipeta Graduada
- Probeta Graduada
- Embudo
- Termómetro
- Papel filtro

Equipo

- Reóstato
- Canasta de calentamiento
- Parrilla eléctrica con agitación
- Balanza Analítica
- Estufa

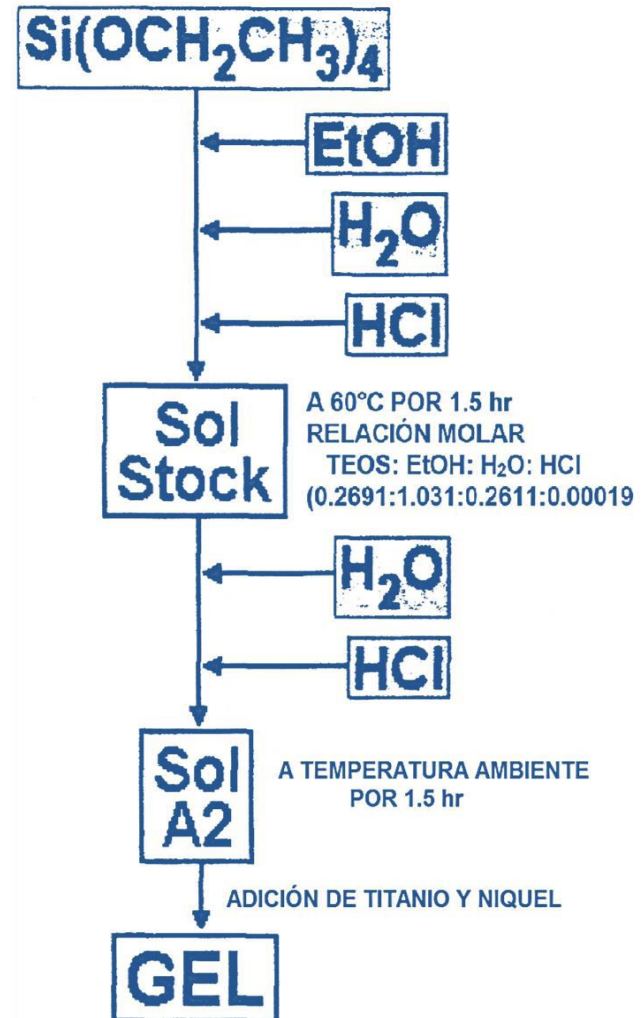


Imagen 6. Proceso sol-gel

La síntesis se lleva a cabo de la siguiente manera:

5.1 Síntesis de Sol Stock y Sol A2

De acuerdo con los cálculos realizados, en un matraz con agitación se agregaron las siguientes cantidades de reactivos: TEOS-60ml, EtOH-60ml, H₂O-4.7ml, HCl-0.19ml.

Se dejó agitando la solución, hasta que esta alcanzará una temperatura de 60°C (se toma de referencia esta temperatura ya que de todos los disolventes la temperatura del EtOH es la más baja). Llegando a este punto, se mantuvo la temperatura constante durante una hora y media (Imagen 1).

Se adicionaron: H₂O- 6.129ml, HCl-3ml, y se dejó agitando la mezcla durante dos horas, con el objetivo de dejar enfriar la mezcla.

Se agregaron dos gramos de caolín durante 10 minutos con el propósito de que este mineral retirara un poco de H₂O de la mezcla. Se filtró la solución, obteniendo el Sol-A2.



Fotografías 1 y 2. Sistema de Reacción y Filtrado del Sol A2

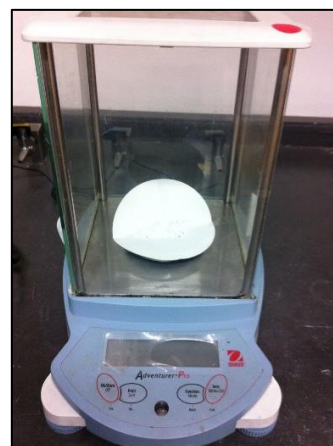
5.2 Síntesis del Sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$

En un matraz se agregaron las siguientes cantidades de reactivos: EtOH-5ml, con el precursor de Ti (OPri)₄ (disolución I), se dejó agitando durante cinco minutos.

Se adicionaron EtOH-3ml, con el agente quelante AcacH (disolución II) y se dejó agitando cinco minutos, esta disolución se agregó a la disolución I. Se dejó agitando cinco minutos. Se obtuvo el Sol de Ti quelado con AcacH (disolución III). (En esta fase se observa el cambio de coloración de color blanco a amarillo verde).

Se agregaron 25.15ml-Sol A2, a la disolución III, se dejó agitando cinco minutos.

Finalmente se agregaron los gramos correspondientes a la estequiometría de Ni ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), se deja en constante agitación, hasta observar que la disolución está totalmente transparente (Imagen 3). Se obtiene el Sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$.



Fotografía 3. Medición del peso de Níquel en balanza analítica.



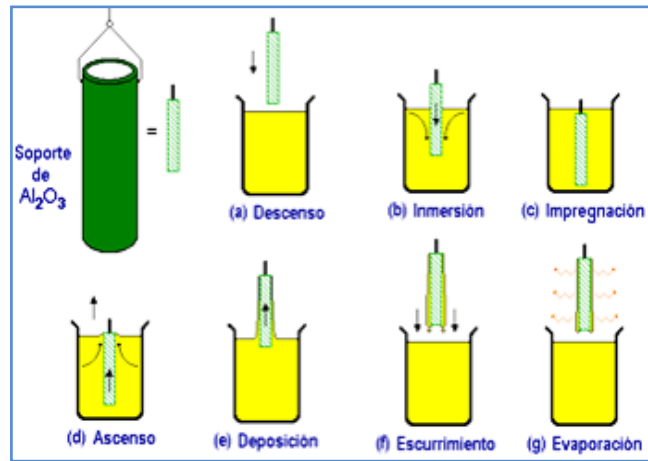
Fotografía 4. Muestra de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ que actuara como membrana.

Se realizaron estudios por espectroscopia de UV Vis y espectroscopia de Infrarrojos desde el primer día de preparación hasta la gelificación de la membrana, así como también un estudio de análisis termogravimétrico con el objetivo de determinar la temperatura máxima con la que puede actuar la membrana, para lo cual la muestra se trituro la ya mencionada, dejando un polvo fino para la realización de dicho análisis.



Fotografía 5. Xerogel triturado de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$.

Una vez determinado el tiempo de gelificación de la muestra, el cual fue de 7 días, se procedió a realizar la deposición de la membrana en un soporte de α -alúmina, ya que de acuerdo con el procedimiento esta operación tiene que realizarse cuando la solución lleva un 80% de Gelificación, para lo cual en el 5° día se llevó a cabo aplicando como inertizado el Nitrógeno en la caja de guantes, se siguió el procedimiento de acuerdo con el esquema que se muestra a continuación.



Esquema 1. Proceso de Inmersión en el soporte.



Fotografía 6. Muestra del sol-gel y el soporte de α -alúmina.

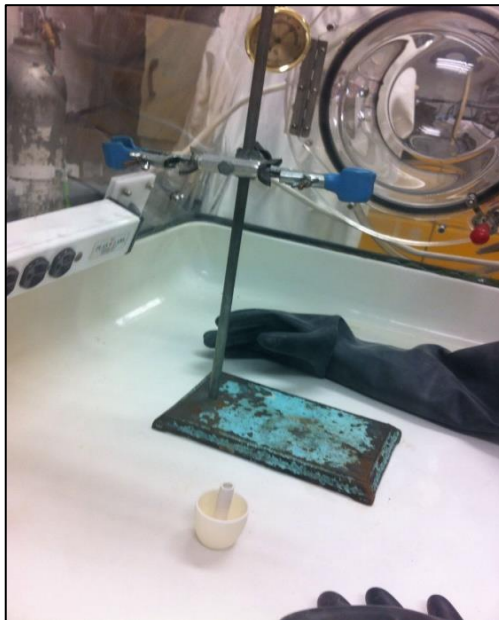
5.3 Procedimiento para la deposición de la membrana de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ en el soporte de α -alúmina.

1. Llegado a un 80% de gelación, en la caja de guantes se debe inyectar N_2 , para que este desplace el aire y así obtener una atmosfera inerte.
2. Con ayuda de un soporte universal y unas pinzas colocar el tubo de ensaye, dentro de la cámara de guantes impregnar el soporte alfa-lumina del sol-gel durante 5 minutos dentro del tubo de ensaye.



Fotografía 7. Impregnación del sol-gel en el tubo de α -alúmina

3. Sacar el soporte α -alúmina y dejar en un crisol con el soporte en posición vertical durante 30 minutos en atmosfera inerte.



Fotografía 8. Soporte de α -alúmina impregnado de sol-gel en ambiente inerte.

4. Pasado el tiempo meter a la mufla durante 11 horas para que de esta manera llegue a los 500°C ya que incrementará 1°C por 1 minuto.



Fotografía 9. Último paso de la muestra. Colocación en la mufla.

5. Se repite este proceso 2 veces más para asegurar la impregnación de la membrana en el soporte.

CAPITULO VI.

CARACTERIZACIÓN DE LA **MEMBRANA POLIMÉRICA** **de SiO₂-TiO₂-NiO**

CAPÍTULO 6. Caracterización de la membrana polimérica de SiO₂-TiO₂-NiO.

6.1 Caracterización UV Vis y FTIR.

La caracterización nos permite conocer e identificar propiedades y características de los materiales en estudio principalmente de manera cualitativa, permitiendo tener la ventaja de seguir el comportamiento o los cambios que suceden durante una reacción química.

Para ello se usa la espectroscopia UV-Vis para determinar grupos funcionales de las muestras y la espectroscopia FTIR para determinar los enlaces que se forman a nivel molecular. Estas herramientas se implementan en el catalizador de SiO₂-TiO₂-NiO en sus distintas concentraciones de Titanio y Níquel, para evaluar la calidad del producto en forma de sol y polvo.

La caracterización en UV-Vis es usada para las muestras en sol, la espectroscopia FTIR son para muestras en sol y polvo, para lo cual se lleva un seguimiento continuo para evaluar su comportamiento a través del tiempo.

Las muestras de SiO₂-TiO₂-NiO en estudio tienen variaciones en la concentración de Titanio y Níquel. Por medio de los espectros, se observarán las propiedades de cada uno de ellos dando a conocer las especies químicas que se encuentran presentes.



Fotografía 10. Equipo UV-Vis Perkin Elmer lambda 10

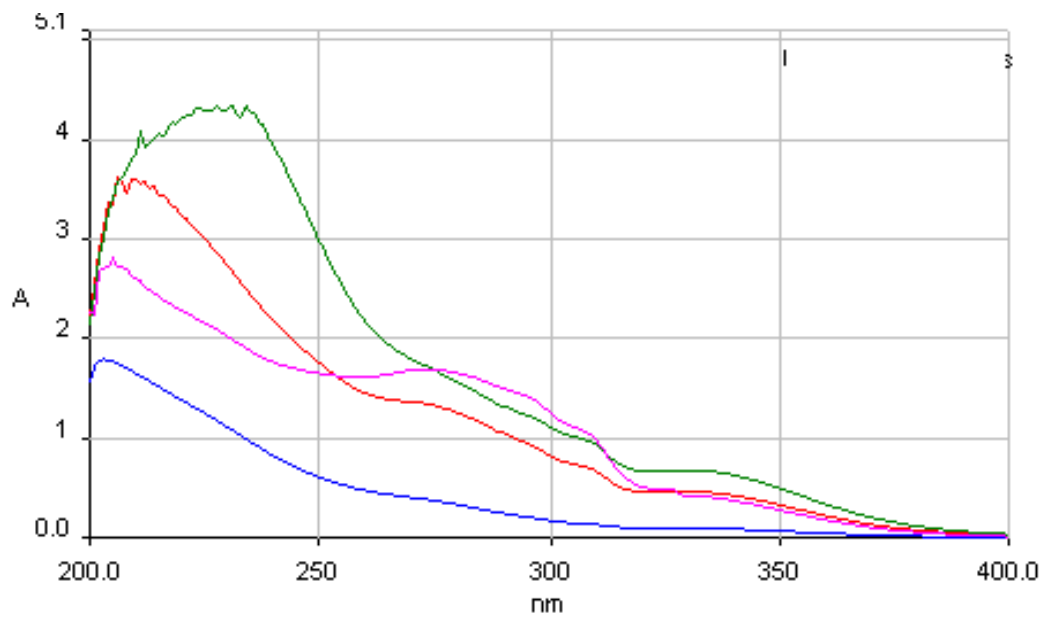


Figura 1. Espectros de UV Vis

Los soles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ presentan un color amarillo, el color se debe a la absorción e radiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético (200-400 nm). Generalmente, la absorción alcanza hasta las regiones del infrarrojo cercano y el ultravioleta próximo y se asocia con la excitación de electrones del complejo, desde niveles bajos de energía a otros de mayor contenido.



Fotografía 11. Equipo FT-IR, Varian 640/IR

Los espectros de infrarrojo de los soles se obtuvieron en la región de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$. En la Figura 2 aparecen los espectros de IR de los soles, las bandas a 3360 cm^{-1} corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH_3 [73]. Las bandas a 1530 cm^{-1} corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos AcacH- enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455 cm^{-1} . Unas bandas a

1380 cm^{-1} corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1154 cm^{-1} corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas a 1068 cm^{-1} se deben al Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas muy agudas a 1053 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]. Las bandas a 910 cm^{-1} corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 881 cm^{-1} se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm^{-1} corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

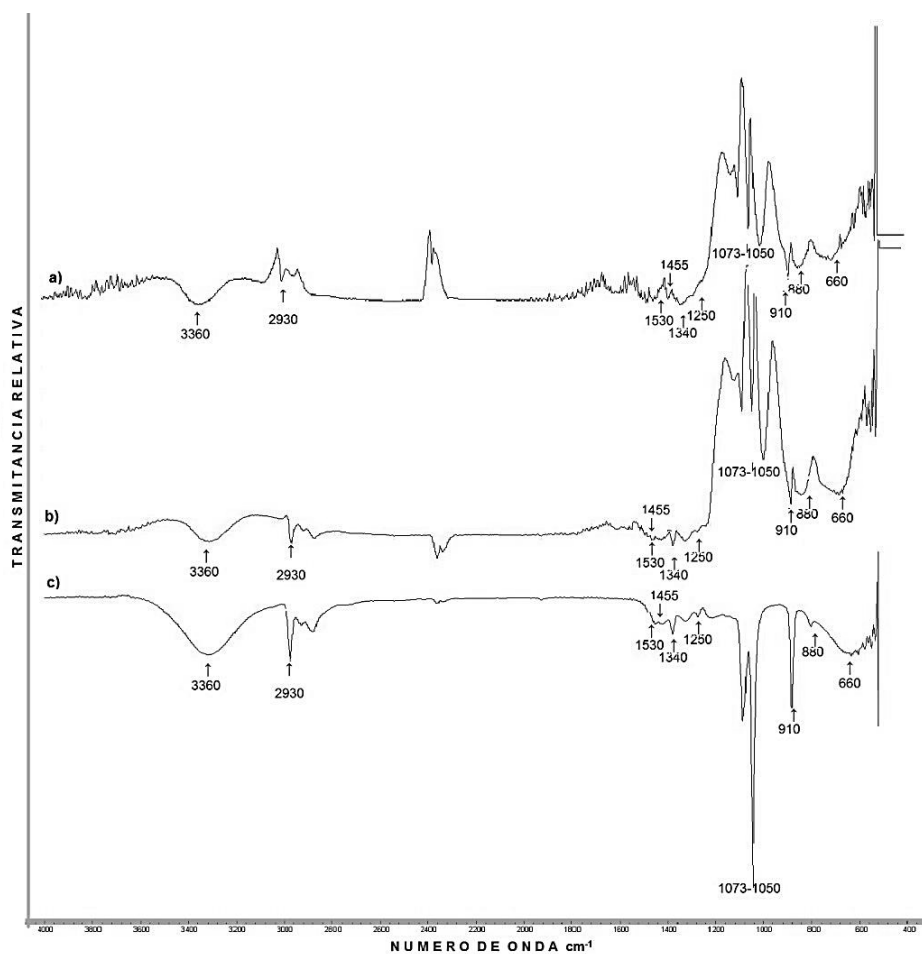


Figura 2. Espectros de FT

6.2 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura 3 se observa que la muestra analizada es estable térmicamente y se mantiene amorfa aún a 873 K. Estos resultados concuerdan con el estudio termogravimétrico que se presenta a continuación.

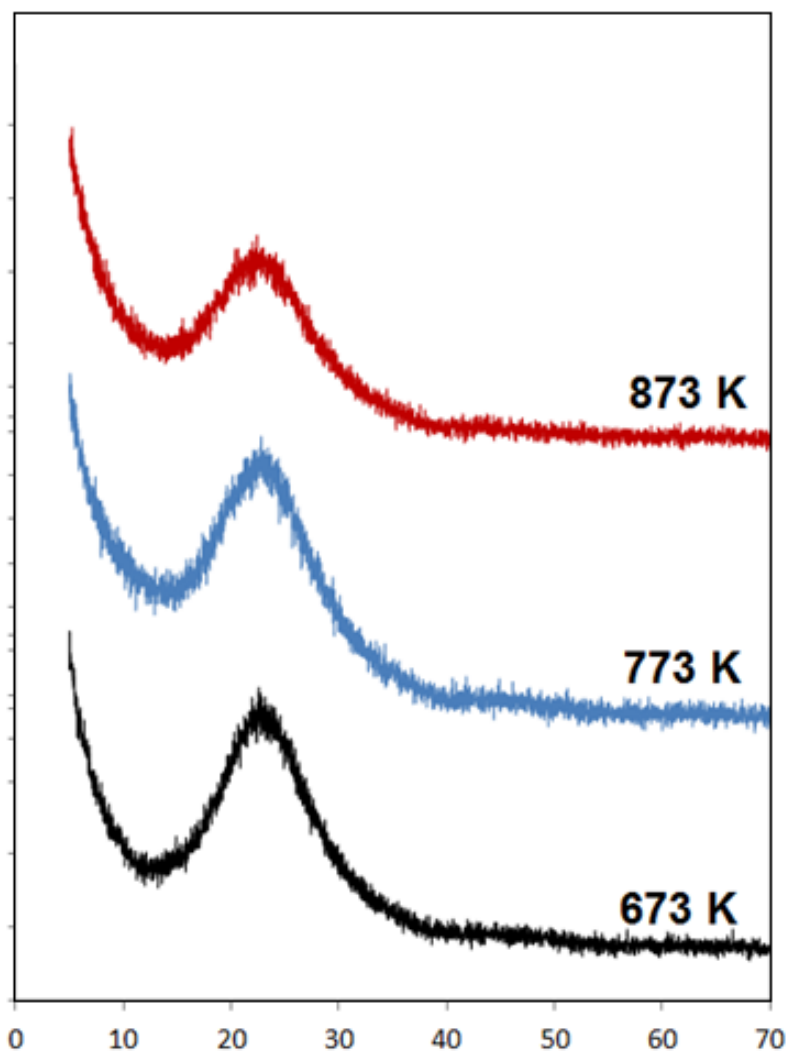
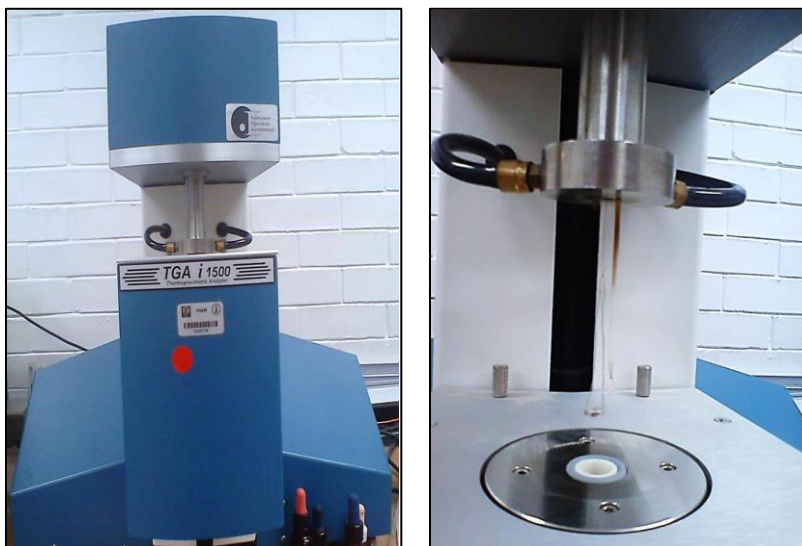


Figura 3.- Patrones de Difracción de Rayos X de la muestra calcinada a 673, 773 y 873 K.

6.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).



Fotografía 12. Equipo TGA i-1500

El Termograma se presenta en la Figura 4, las líneas punteadas permiten determinar, a partir de la pérdida de masa total, la temperatura a partir de la cual se presenta el sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$.

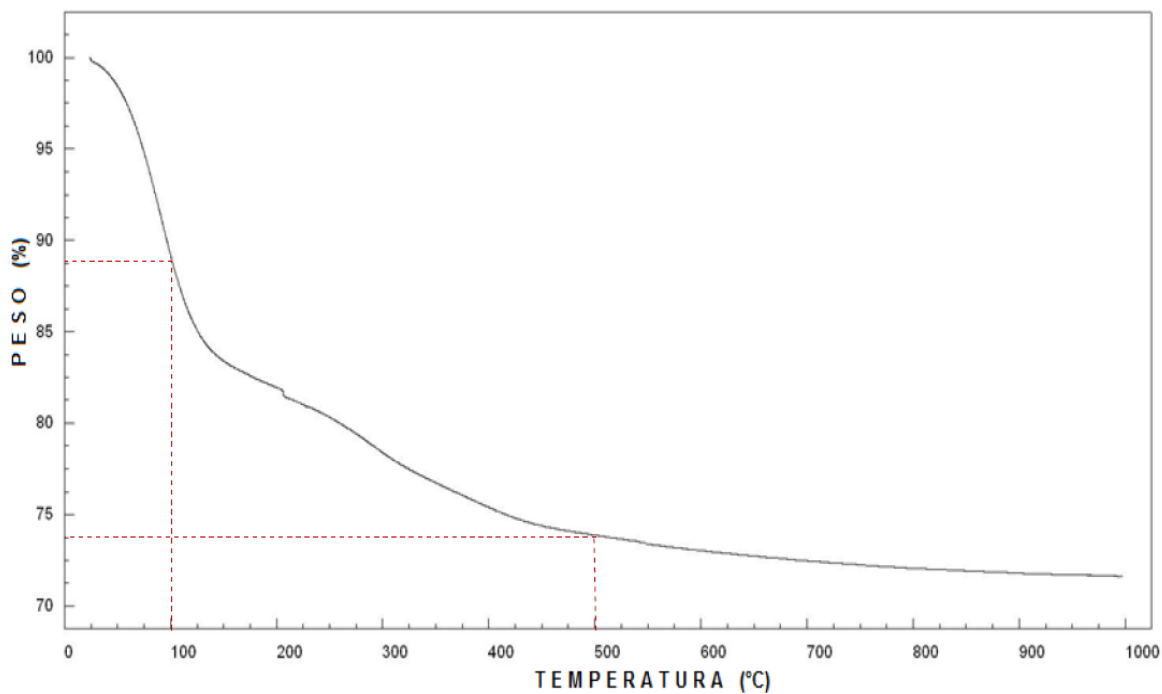


Figura 4. Termograma de la Membrana de Níquel.

En la muestra la primera pérdida de masa ocurre en el intervalo de 25-100°C y está asociada a un pico endotérmico. Estos cambios son debido a la eliminación del disolvente y H₂O. La segunda pérdida de masa fue observada en el intervalo 100-500°C y está asociada a un pico exotérmico. Corresponde a la calcinación de residuos orgánicos y a la evaporación de agua liberada por la policondensación de los grupos silanol.

A partir del estudio termogravimétrico se aprecian cambios mínimos en los contenidos de agua, disolvente y material orgánico.

Esto coincide con la estrategia experimental, ya que los cambios en composición de los precursores son los que influyen en la temperatura a partir de la cual se obtienen los óxidos deseados. Esto nos permite asegurar la estabilidad térmica de la muestra analizada.

CAPITULO VII.

ANALISIS Y DISCUSIÓN DE **RESULTADOS.**

Análisis y discusión de los resultados.

A continuación, presentaremos brevemente la discusión de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de análisis que se utilizaron para el sistema de SiO₂-TiO₂-NiO.

Observamos que al emplear una estrategia experimental diseñada con anterioridad permitió que no se realizaran tantos intentos al momento de utilizar la relación molar de los precursores metálicos participantes, de esta forma iniciamos inmediatamente con la creación de nuestro sol-gel, el cual logramos obtener homogéneamente a una escala macroscópica, es decir, a simple vista no se aprecia una separación de fases.

Por espectroscopia de Ultravioleta Visible se logró observar el avance de la polimerización y los grupos funcionales de la muestra ya que con el paso del tiempo en las diferentes etapas del sol-gel existe una aparición y desaparición de estas especies químicas.

Por espectroscopia FTIR se logró determinar los enlaces químicos deseados en el sistema, es decir, los enlaces Si-O-Ti y Si-O-Ni lo cual es una evidencia de la homogeneidad del sistema a escala micro, incluso esta homogeneidad prevalece aún después del tratamiento térmico ya que los enlaces se mantienen e incluso se intensifican en 200, 400 y 600°C.

El patrón de difracción de rayos x (XRD) muestra que la muestra calcinada a diferentes temperaturas se mantiene estable térmicamente y se mantiene amorfa.

El estudio termogravimétrico confirma la estabilidad térmica de los materiales ya que los sólidos deseados se obtienen a 500°C, esto se observa en el termo grama de la muestra en las que a partir de una pérdida de peso de aproximadamente 25% se logra eliminar toda el agua, disolvente y material orgánico usados en la síntesis.

CONCLUSIONES.

Se logró el objetivo de esta Tesis, ya que se sintetizó y caracterizó por técnicas convencionales disponibles el sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$, así como su correcta deposición en el soporte de α - alúmina. Demostrando las bondades de proceso Sol-Gel en cuanto al ahorro considerable de energía que se logra mediante esta técnica en comparación con procesos convencionales como es la fusión, que también permitirían su preparación.

Los métodos de caracterización empleados resultaron ser convenientes ya que se puede concluir que la membrana del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ es térmicamente estable a temperatura ambiente, es una membrana amorfa y los enlaces obtenidos permiten que sea una membrana homogénea.

Esta tesis permite ampliar su investigación ya que aún se puede permitir realizar otras técnicas de caracterización para poder obtener datos con los cuales permitan verificar su factibilidad como membrana. Ya que su estabilidad térmica puede aplicarse en procesos de Ingeniería donde las temperaturas sean altas.

BIBLIOGRAFÍA.

1. C.J Brinker and G.W. Scherer, "The sol-gel Science; The Physics and Chemistry of sol-gel Processing", Academic Press, San Diego CA (1990) 839-870.
2. R.S.A. de Lange, "Microporous sol-gel Derived Ceramic Membranes for Gas Separation. Synthesis, Gas Transport and Separation Properties", Prescript Universiteit Twente Enschede, Netherlands (1993) 96.
3. S.J. Gregg and K.S.W.Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition, Academic Press Inc., (1982), p.25.
4. S. Lowell, J.E Shields, "Powder Surface Area and Porosity", third Edition, Ed. B Scarlett, Champan &Hall, (1991). p.72
5. Richard A. Couttenye, Marianela Hoz de Vila, Steven L. Suib. Journal of Catalysis Volume 233, Issue 2, 25 July 2005, pages 317-326.
6. K.V. Murthy, Patricia M. Patterson, Gary Jacobs, Burtron M. Davis, Mark A. Keane.; Journal of Catalysis. Volume 223, Issue 1, 1 April 2004, pages 74-86.
7. A. L. Lapidus, A. A. Slinkin, L. N. Rudakova, T. N. Mrshenkova, M. I. Loktev, T. S. Papko, Va. T. Eidus. Bulletin of the Academy of Sciences of the URSS, 1974, Volume 23, Issue 9, pages 1880-1884.
8. Mukhopadhyay, Sukanya and Jacob, KT, 1995. Metallurgical and Materials Transactions A, 26(9), pages 2311-2315.
9. J. Blanco y R. Linares, Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales, Trillas, México (1976).
10. Fuentes, S. Díaz G. Catalizadores. ¿La piedra filosofal del Siglo XX? 2° ed. Ed. Fondo de Cultura Económica, México (1997).
11. Smith, J.M. Ingeniería de la cinética química, 6° impr. Ed. Continental. México (1997).
12. Haruta, M., CATTECH 6,3 (2002), 102-109.
13. [García C.I. Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/MgO por el proceso Sol-Gel (1991).

14. S. J. Thomson and G. Webb, Heterogeneous Catalysis
15. J. R. Anderson, Structure of metallic Catalysts.
16. Mendoza, E., García C. Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. (2007) 103.
17. García-Perulero I., Murcia Mascaros S. Síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánico de APS/PDMS. Bol. Soc. Esp. Ceram. (2003) 389.
18. Morales N., Montes J. Alarcón H., Obtención de óxido de silicio por el método Sol-Gel. Revista de la facultad de Ciencias de la UNI. (2008)33.
19. Kalpakijan, S., Schmid, S.R, "Manufactura, ingeniería y Tecnología", Pearson educación, México (200)206.
20. Ehrhart, G., Cappen, B., Roobe, O., Boy, P.H., Turell, S., et al., Thin Sol. Films, 496 (2006) 227.
21. Srdic, V.V., Winterer, M. , J. Europ. Ceram.Soc., 26 (2006).
22. Aguilar D., Torres-Gonzales L., Torres-Martínez L. Estudio de la cristalización de ZrO_2 en el sistema Sol-Gel: ZrO_2-SiO_2 . Ciencia UANL. (2003) 53.
23. Aguilar D.H., Torres-Gonzales L.C., Torres-M. Chem.158, (2000) 349.
24. Comelli, R.A., Vera, G.R., Patera, J.M., J. Catal., 96 (1995) 151.
25. Castro L., Reyes P. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Cu- ZrO_2 and Fe- ZrO_2 Catalysts. Journal of Sol-Gel Science and Technology (2002) 159.
26. Haller, G.L.;Desasco, D.F. Adv. Catal. 36 (1989) 173.
27. Llano B., Marín J. Restrepo G. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos Titanio-Silicio. Scientia Et Technica (2007) 319, 320.
28. Guozhong Cao. Nanostructures and Nanomaterial Synthesis, Properties and Applications Ed.Imperial College Press.MA, USA (2004) 82.
29. H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 51-64.
30. Brinker C. J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press San Diego, CA (1990) xi.
31. H. Basch y H.B. Gray, Inorg.Chem.6 (1967) 365.
32. Bautista R., Ortiz C. Vera E. Influencia del tipo de sinterizado en el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos Sol-Gel (2008) 6.

33. Guillen L.M., Ayuar R. Soportes de Aluminia-Titania por el proceso Sol-Gel (1991) 1-4.
34. Nenartaviciene, g., Beganskiene, A., Tautkus, S., Jasaitis, D., Kareiva, A., Chem. Phys., 332, (2007) 225.
35. Hu, L., Song, H., Pan, G., Yan B., Qin R., et al., J. Lumin., 127 (2007) 371.
36. López, T., Ortiz E., Quintana P., Gonzales R.D., Colloids Surf. A, 300 (2007).
37. Pappas, G.S., Liats, P., Kartsonakis I.A., Danilidis I., Kordas G., J. Non-Crystal. Sol., 354 (2008) 755.
38. Téllez L., Rubio F., Peña-Alonso. Rubio J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio) Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 (2004) 883, 884, 887, 888.
39. M.J. Velasco, J. Rubio y J.L. Oteo. Estudio por espectroscopia infrarroja de la reacción de hidrolisis y policondensacion del IEOS en presencia de PDMS. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 Núm. 1 Enero-Febrero (2001) 37.
40. Pierre A.C. Introduction to Sol-Gel Processing Kluwer Academic Publishers.USA (1998) 6.
41. G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio. J. Non-Cryst. Solids. 63 (1984) 273.
42. [42] Santos P.L. Método de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. Revista de Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía (2004) 57.
43. [43] J.D. Mackenzie. J. Non-Cryst. Solids. 48 (1982) .
44. E. A. Pope, S., Sakka and L.C. Klein, Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions, Vol. 55, Weaterville, Ohio (1995).
45. Lambert C.K., Gonzales, R.D., Rh/SiO₂ catalysts prepared by Sol-Gel method. Microporus Materials, 8, (1997) 179-188.
46. Brenier, R., Mugnier, J., Mirica, E., Appl. Surf. Sci., 143 (1999) 85
47. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation. (2001) 2,3.

48. Skoog D., Holler F., Nieman T. Principios de analisis instrumental, 5° ed. Ed. McGraw-Hill. México (1989) 176.
49. Sekizawa K, Yano S, Eguchi K, Arai H (1998) Appl. Catal. A 169:291
50. Brands DS, Poels EK, Blik A (1999) Appl. Catal. A 184:279
51. Ermakova MA, Ermakov Yu D (2003) Appl. Catal A 245:277
52. Keane MA (2004) Appl. Catal. A 271:109
53. [Cauqui MA Rodríguez-Izquierdo JM (1992) J Non-Cryst Solids 147/148:724
54. Takanishi R, Sato S, Sodesawa T, Kato M, Yoshii T (1999) Chem. Lett. 305
55. Barrer RM (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London
56. Davis ME (2002) Nature 417:813
57. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Gómez-Lara, J., and Gaviño, R., Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 235-241 (1997).
58. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., Journal of Non-Crystalline Solids 288, 200 (2001).
59. [X. Liu, C.-M.Chun, I.A. Aksay, and W-H.Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 684 (2000).
60. Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi, and J. Zhonghong, Journal of Non-Crystalline Solids 63, 105 (1984).
61. Méndez-Vivar, J., Bosch, P., Lara, V.H., and Mendoza-Serna, R., Journal of Porous Materials 9, 231 (2002).
62. Méndez-Vivar, J. and Brinker, C.J., Journal of Sol-Gel Science and Technology 2, 393-397, (1994).
63. W.C. LA Course, S. Kim, Ceramic Engineering and Science Proceedings 8, 1128-1134 (1987).
64. F. Babonneau, "Si, O Liquid NMR and Si CP-MAS NMF Characterization of Siloxane - Oxide Materials , (CH₃)₂ SiO/TiO, (CH₃) SiO/ZrO₂ in: Better Ceramics Through Chemistry VI, vol.346, A.K. 346, Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney and C. Sanchez (Eds.), MRS Pittsburgh, PA, 1994, p. 949-960.
65. [M. Alonso y E.J. Finn, "*Física Vol. II Campos y Ondas*", Fondo Educativo Interamericano, S. A., Primera edición en español, (1967), p. 792.
66. C. F. Bell, Principles and applications of metal chelation. (Oxford University Press, UK 1977). P.120

67. D. Sutton, " Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición", Editorial Reverte, S. A., Primera edición española, (1975), p. 119
68. M. Guglielmi and G. Carturan, " Precursors for Sol-Gel Preparations", Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1988)16-30.
69. A. Yamamoto and S. Kambara, "Structures of the Reaction Products of Tetraalkoxytitanium with Acetylacetone and Ethyl Acetoacetate", Journal of the American Chemical Society, Vol. 79 Aug. 20, (1957) 4344-4348.
70. G. Yi and M. Sayer, "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II: Formation of a Water Based Solution ", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6(1996) 75-82.
71. W.C. LA Course, S. Kim, "Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Materials", Ceramic Engineering and Science Proceedings", 8 (1987) 1128-1134.
72. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M. Fernández Navarro, J. Non- Cryst. Solids 82, 69 (1986).
73. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 5th ed. (John Wiley and Sons, USA, 1997), p.356.
74. A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livaqe, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR), (OR= OPrⁱ, OEt) Modified by Acetylacetone 1. Study of the Alkoxide Modification", Chemistry of Materials, Vol. 1, No. 2, (1989) 240-247.
75. C. Sánchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leauistic, "Chemical Modifications of Titanium Alkoxide Precursors", in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley (1988), p. 77-87.
76. C.J. Pouchert (Ed.), The Aldrich Lybrary of Infrared Spectra, 3rd ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p.252.
77. T. López, J. Mendez-Vivar, T. Zamudio, and M. Villa, Mater. Chem. Phys. 30, 161 (1992).
78. C. J. Pouchert (Ed.), The Aldrich Lybrary of Infrared Spectra, 3rd ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p.246.
79. X. Liu, C.-M. Chun, I.A. Aksay, and W-H. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 684 (2000).

80. J. Méndez-Vivar, J., Bosch, P., Lara, V.H., and Mendoza-Serna, R., *Journal of Porous Materials* 9, 23 (2002).
81. J. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., *Journal of Non-Crystalline Solids* 288, 200 (2001)
82. J. Mendez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, R. Mendoza Serna, *Journal of Sol-gel Science and Technology* 25, 249-254, 2002.
83. A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort and J. P. Pirard, " Synthesis of SiO₂-TiO₂ Xerogels by Sol-Gel Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*,(1995) 179-185.
84. T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito, "Preparation of titania -silica glasses by the gel method", *Journal of Materials Science*, 18(1983) 3137-3142.
85. C. Ji-Jian and W. Doug-Wei,"Structural Transformation of the TiO₂-SiO₂ System Gel during Heat-Treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1988) 288-291.
86. A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, "Structural Considerations about SiO₂ Glasses prepared- by Sol-Gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82(1986) 69-77
87. M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, " Effect of the Method of Preparation on the Texture of TiO₂-SiO₂ Gels " , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1990) 84-89.
88. P. F. James, "The Gel to Glass Transition: Chemical and Microstructural Evolution", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 93-114.
89. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, Feb. (1938) 309-319.
90. J. Koresh and. Soffer, "Study of Molecular Sieve Carbons, Part 1 . - Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, 76(1980) 2457-2471.
91. A.F.M. Leenaars, K. Keiser, A. J. Burggraaf, "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra- fine pores, Part 1. Micro structural investigations on non-supported membranes", *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 1077-1088.

92. S. Brunauer, R.S.H. Mikhail and E.E. Bodor, "Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model", *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(1967) 451-463.
93. Quantachrome Corporation, Autosorb 1, Gas Sorption Systems, Manual 5/97, AS-1, P/N 05061, p.11-8.
94. D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", *Chemistry of Solid State Materials 1*, Eds. A.R. West and H. Baxter, Cambridge University Press, (1989), p.149.
95. R.J.R. Uhlhorn, K. Keiser and A.J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes" *Journal of Membrane Science*, 66(1992) 271-287.
96. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition, Academic Press Inc.(1982),p. 25
97. O. Glatter, "Data Evaluation in Small Angle Scattering: Calculation of the Radial Electron Density Distribution by Means of Indirect Fourier Transformation", *Acta Physica Austriaca*, 47(1977) 83-102.

LISTA DE IMÁGENES, FOTOGRAFÍAS Y FIGURAS.

❖ IMÁGENES

1. Esquemas de reacciones Sol-Gel.....	17
2. Esquemática de la membrana para procesos de separación de gases.....	37
3. Mecanismo de permeación de membranas no porosas.....	40
4. Dibujo esquemático de un aparato en prueba	51
5. Dibujo del principio del método punto de burbuja.....	51
6. Proceso sol-gel.....	77
7. Esquema 1. Proceso de inmersión en el soporte.....	81

❖ FOTOGRAFÍAS

1. Sistema de reacción.....	78
2. Filtrado del Sol A2.....	78
3. Medición del peso de Níquel en balanza analítica.....	79
4. Muestra de SiO ₂ -TiO ₂ -NiO que actuara como membrana.....	79
5. Xerogel triturado de SiO ₂ -TiO ₂ -NiO.....	80
6. Muestra del sol-gel y el soporte de α- alúmina.....	81
7. Impregnación del sol-gel en el tubo de α- alúmina.....	82
8. Soporte de α- alúmina impregnado de sol-gel en ambiente inerte....	83
9. Ultimo paso de la muestra. Colocación en la mufla.....	83
10. Equipo UV-Vis Perkin Elmer lambda 10.....	86
11. Equipo FT-IR, Varian 640/IR.....	87
12. Equipo TGA i-1500.....	90

❖ FIGURAS

1. Espectros de UV Vis.....	86
2. Espectros de FT.....	88
3. Patrones de Difracción de Rayos X de la muestra calcinada a 673, 773 y 873 K.....	89
4. Termograma de la Membrana de Níquel.....	90

❖ GLOSARIO

- ❖ **Absorción.** Es el proceso por el cual dicha radiación es captada por la materia.
- ❖ **Adsorbato.** Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente: el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.
- ❖ **Adsorción.** Es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.
- ❖ **Aerosol.** Es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede ser una llama una niebla si las partículas son líquidos y el humo si son sólidos).
- ❖ **Alcóxido.** Son aquellos compuestos del tipo **ROM**, siendo **R** un grupo alquilo, **O** un átomo de oxígeno y **M** un ion metálico u otro tipo de catión.
- ❖ **Catálisis.** Es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y las que desactivan la catálisis son denominados inhibidores.
- ❖ **Coloide.** Es un sistema formado por dos o más fases, principalmente: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción. Normalmente la fase continua es un líquido, pero pueden encontrarse coloides cuyos componentes se encuentran en otros estados de agregación.
- ❖ **Compositos.** Son materiales sintéticos que están mezclados heterogéneamente y que forman un compuesto. Están compuestos por moléculas de elementos variados.

- ❖ **Disolución.** Mezcla homogénea de dos o más sustancias que forman una única fase: las disoluciones más usuales se obtienen disolviendo un sólido en un líquido.
- ❖ **Emulsión.** Es una suspensión de gotitas de líquidos en otros líquidos.
- ❖ **Espectroscopia.** Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante.
- ❖ **Homogeneidad.** La mezcla en la que los distintos elementos que la componen están totalmente interrelacionados entre sí y no se distinguen unos de otros
- ❖ **Isotermas de adsorción.** Describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el adsorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución.
- ❖ **Liófilos.** Son las dispersiones coloidales de metales, tales como platino, oro y plata, los sulfuros coloidales, como el sulfuro arsenioso y el sulfuro cúprico y los haluros de plata.
- ❖ **Polimerización.** Es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, o bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional.
- ❖ **Precursor.** Es una sustancia indispensable o necesaria para producir otra mediante una reacción química. Son los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.
- ❖ **Sol.** Un sol coloidal es una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

❖ **Xerogel.** Red polimérica sin ningún líquido en su interior.

❖ NOMENCLATURA Y SIMBOLOGIA

AcacH	2,4- pentanodiona Acetilacetona
ϵ	Porosidad
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
M	Peso molecular
N₂	Nitrógeno
nm	Nanómetros
p	Presión
T	Temperatura
Si (OEt)₄	TEOS Tetraetilortosilicato
R	Constante de los gases
NiO	Oxido de Níquel
SiO₂	Dióxido de Silicio
TiO₂	Dióxido de Titanio
Ti (OPri)₄	Isopropoxido de Titanio
UV-Vis	Espectroscopia Ultra visible

❖ APÉNDICE A. MATERIAS PRIMAS

Tetraetilortosilicato (TEOS) 98%

Formula $\text{CH}_8\text{H}_2\text{OSiO}_4$

Peso Molecular 208.33gr

Densidad 0.933 gr/ml

Ácido Clorhídrico a 1M

Formula HCl

Peso Molecular 36.5gr

Densidad 1.92gr/ml

Etanol Desnaturalizado-Anhidro (EtOH)

Formula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Peso Molecular 46.1gr

Densidad 0.7911gr/ml

Caolín

Formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Densidad 2.6gr/ml

Acetilacetona (AcacH)

Formula $C_5H_8O_2$

Peso Molecular 100.1gr

Ácido Clorhídrico a 1M

Formula HCl

Peso Molecular 36.5gr

Densidad 1.92gr/ml

Agua Desmineralizada

Formula H_2O

Peso Molecular 18gr

Densidad 1gr/ml

Titanio 98%

Formula $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$

Peso Molecular 284.26gr

Densidad 1.033gr/ml

Níquel 95%

Formula $(C_5H_8O_2)_2Ni$

Peso Molecular 256.91gr

❖ APÉNDICE B. MATERIAL Y EQUIPO

MATERIAL:

- Matraz de tres bocas
- Tapones para el matraz
- Soporte universal
- Pinzas de tres dedos
- Agitador magnético
- Pipeta Graduada
- Probeta Graduada
- Embudo

EQUIPO:

- Reóstato
- Canastilla
- Parrilla eléctrica con agitación
- Balanza Analítica
- Estufa

EQUIPO PARA CARACTERIZACIÓN:

- Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis): Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 en un intervalo de 200-400 nm usando celdas de cuarzo.
- Espectroscopia infrarroja: Se utilizó un Espectrofotómetro Varian 640-IR usando placas de platino.
- Análisis termogravimétrico: Los estudios se realizaron en un equipo TGA-i 1500 usando 10 mg de muestra utilizando aire seco, la temperatura inicial de 25°C y la temperatura final de 1000°C, la velocidad de calentamiento de 10°C y la frecuencia de muestreo de 1.

❖ APÉNDICE C. CALCULOS

A continuación, se presentan los cálculos empleados para el desarrollo de este trabajo.

	Volumen (ml)	Densidad (gr/ml)
TEOS	60	0.933
EtOH	60	0.7911
H₂O	4.7	1
HCl	0.19	1.92

$$60\text{ml Si(OEt)}_4 \left(0.933 \frac{\text{gr Si(OEt)}_4}{\text{ml Si(OEt)}_4} \right) \left(\frac{1\text{mol Si(OEt)}_4}{208\text{gr Si(OEt)}_4} \right) = 0.2691 \text{ mol de TEOS}$$

$$60 \text{ ml EtOH} \left(0.7911 \frac{\text{gr EtOH}}{\text{ml EtOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EtOH}}{46 \text{ gr EtOH}} \right) = 1.031 \text{ mol de EtOH}$$

$$4.7\text{ml H}_2\text{O} \left(1 \frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{ml H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{gr H}_2\text{O}} \right) = 0.2611 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$0.19\text{ml HCl} \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{1000\text{ml HCl}} \right) = 1.94 \times 10^{-4} \text{ mol de HCl}$$

CÁLCULOS. SISTEMA RELACIÓN

Si(OEt) ₄ :	EtOH:	H ₂ O:	HCl
0.2691:	1.031:	0.2611:	1.94x10 ⁻⁴
:	3.831:	0.9702:	7.0605x10 ⁻⁴
1:	3.831:	2.3:	0.624

TEOS:	EtOH:	H ₂ O:	HCl
60:	60:	4.7:	0.11
0.2691:	1.031:	0.2611:	1.94x10 ⁻⁴
1:	3.831:	2.3:	0.624

$$\frac{2.31}{1(0.2611)} = 0.621 \text{ mol}$$

$$\text{Peso Molecular} = \frac{\text{Masa}}{\text{Moles}}$$

$$18 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} (0.621 \text{ mol}) = 11.189 \text{ gr}$$

$$\rho = \frac{11.189 \text{ gr}}{1 \text{ gr/ml}} = 11.189 \text{ ml}$$

$$\frac{0.624}{1(0.2611)} = 0.167 \text{ mol}$$

$$36.5 \frac{gr}{ml} (0.167 mol) = 6.129 gr \text{ de HCl} \rightarrow \text{masa}$$

$$V = \frac{6.129 gr}{1.92 gr/mol} = 3.192 ml$$

$$3.192 ml - 0.19 ml = 3 ml \text{ de HCl}$$

$$90 ml \text{ TEOS} \rightarrow 168.9 ml \text{ Sol} - A2$$

$$13.4 ml \text{ TEOS} \rightarrow \frac{50.3}{2} = 25.15 ml \text{ Sol} - A2$$

$$13.4 ml \text{ TEOS} \left(\frac{0.933 gr/ml}{208.33 gr/mol} \right) = 0.06 mol \left(208.33 \frac{gr}{mol} \right) = 12.5019 gr \text{ de TEOS}$$