

2 f
2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE GELACION DE "SOLES" DE SILICIO
MEDIANTE DISPERSION DINAMICA DE LUZ.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
ANTONINO JACOBO GOMEZ GARCIA

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE, 1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

INDICE

CAPITULO 1.- Introducción.	1
1.1.- Marco Histórico.	2
1.2.- Generalidades.	4
1.3.- Aplicaciones.	9
1.3.1.- Películas delgadas y recubrimientos.	11
1.3.2.- Monolitos.	16
1.3.3.- Polvos [granulados y esferas]	17
1.3.4.- Fibras.	18
1.3.5.- Compuestos.	18
1.3.6.- Membranas y geles porosos.	19
CAPITULO 2.- Dispersión dinámica de luz.	21
2.1.- Introducción [63].	21
2.2.- Generalidades.	21
2.3.- Dispersión de luz.	22
2.4.- Medición de los coeficientes de difusión.	27
CAPITULO 3.- Desarrollo experimental.	34
3.1.- Preparación de muestras.	34
3.2.- Equipo empleado.	35

3.3.- Procedimiento Experimental.	36
CAPITULO 4.- Resultados.	38
4.1.- Gráficas.	38
4.2.- Curva maestra.	47
4.3.- Predicción teórica.	47
CAPITULO 5.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.	49
REFERENCIAS	53

CAPITULO 1.- INTRODUCCION.

Una de las revoluciones científico-tecnológicas de la época contemporánea es sin duda el diseño y la construcción de nuevos materiales. La obtención de materiales nuevos, fascinantes y novedosos tanto por su estructura como por sus propiedades es un tema por demás interesante tanto científica como tecnológicamente.

Un método para obtener este tipo de materiales es el conocido como Sol-Gel. Aun cuando ésta técnica se conoce desde el siglo pasado ha cobrado gran importancia en años recientes debido al amplio uso de alcóxidos metálicos los cuales posibilitan la obtención de materiales vítreos y cerámicos con propiedades químicas y físicas específicas, mismas que permiten una enorme variedad de aplicaciones de caracter tecnológico en diversas ramas de la industria en general.

Además de que ésta vía permite obtener vidrios de gran pureza y homogeneidad a baja temperatura, es posible incorporar a los mismos prácticamente cualquier metal, añadiéndoles una sal apropiada [1], aún más es posible incorporar polímeros orgánicos para obtener materiales híbridos [2].

Un "Sol" es una suspensión coloidal de partículas sólidas suspendidas en un líquido a partir del cual puede obtenerse un "Gel"; éste último se define como un polímero amorfo no lineal que posee una estructura definida químicamente como "retícula infinita" que se extiende en tres dimensiones dejando espacios vacíos.

Un "gel" se compone esencialmente por dos fases; la retícula (polímero tridimensional) y un solvente inmerso en ella.

1.1.- MARCO HISTORICO [3]

La historia del método Sol-Gel se inicia con Ebelmen [4] quien preparó el primer alcóxido metálico a partir de SiCl_4 y alcohol encontrando que el compuesto gelaba cuando se exponía al medio ambiente. Sin embargo esos materiales fueron de interés exclusivo para los químicos durante casi un siglo, hasta que Geffcken [5] observó que podían utilizarse en la preparación de películas de óxidos. Este proceso se desarrolló hasta comercializarse y fue brillantemente explicado por Schroeder [6].

Los geles inorgánicos de sales acuosas se han estudiado por mucho tiempo. Graham [7] demostró que el agua en geles de silicio podía intercambiarse por solventes orgánicos, lo que argumentaba en favor de la teoría de que el Gel estaba formado por una red con porosidad continua; ya que otras teorías consideraban al Gel como un "Sol" coagulado, con cada una de las partículas rodeada por una capa de agua ó como una emulsión.

La estructura de red en geles de Silicio fue aceptada en la década de 1930 después del trabajo de Hurd [8] quien demostró que debía consistir de un esqueleto polimérico de ácido silicífico encerrando una fase líquida continua.

El proceso de secado supercrítico para producir Aerogeles fue desarrollado por Kistler [9] en 1932 quien estaba interesado en demostrar la existencia de un esqueleto sólido del Gel y en el estudio de su estructura. Al mismo tiempo los mineralogistas se interesaron en los Soles y los Geles para la preparación de polvos homogéneos que se utilizan en estudios de equilibrio de fases [10,11]. Este método lo popularizó Roy [12,13] entre los Ceramistas para la preparación de dichos polvos. Este trabajo sin embargo no estaba dirigido a la comprensión de los mecanismos de reacción de la gelación ni a la preparación de los monolitos.

Un trabajo mucho mas sofisticado desde el punto de vista científico y tecnológico tuvo lugar en la industria de los combustibles nucleares, mismo que se conoció hasta más tarde [14,15]. El objetivo de este trabajo consistió en la preparación de pequeñas esferas (aproximadamente de 1 μm de diámetro) de óxidos radioactivos que pudieran empaquetarse en microceldas de combustible para los reactores nucleares.

La ventaja de usar el método Sol-Gel es que se evita la generación de polvos peligrosos que podrían producirse con el método tradicional de obtención de cerámicas y por otro lado facilita la obtención de las esferas. Esto último se hizo mediante la dispersión del sol acuoso en un líquido orgánico hidrofóbico de tal manera que el sol podía formar pequeñas tabletas cada una de las cuales gelaba.

La industria de la Cerámica empezó a mostrarse interesada en los Geles a finales de los años 60 y principios de los 70. La hidrólisis y condensación controlada de los alcóxidos para la preparación de vidrios multicomponentes fue desarrollada por Lebene & Thomas [16] y Dislich [17]. Las fibras cerámicas fueron obtenidas a partir de precursores organometálicos y se comercializaron por varias compañías [18-20].

Sin embargo la explosión de la actividad, que continúa hasta hoy, puede decirse que se inició con la demostración por Yoldas [21,22] y Yamane [23] de que los monolitos pueden producirse por medio de un cuidadoso secado de los Geles. Si se mira esto en retrospectiva resulta un tanto irónico pues es evidente que los monolitos son de lo menos importante de las aplicaciones potenciales de los Geles.

Aún así, la perspectiva de un proceso a temperatura ambiente para la obtención de ladrillos y ventanas fue irresistible para muchos directores de investigación alrededor del mundo y ha tenido

que hacerse un verdadero esfuerzo para demostrar que este objetivo no tiene sentido.

Como puede verse de lo anterior, el método Sol-Gel para la obtención de materiales se ha desarrollado enormemente en los últimos tiempos y sus aplicaciones distan mucho de haber llegado a su fin; por el contrario cada día se incrementan más.

1.2.- GENERALIDADES [3].

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña (partículas del orden de 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que dominan son las de corto alcance como las cargas superficiales y la atracción de Van der Waals. La inercia de la fase dispersada es lo suficientemente pequeña de manera tal que su movimiento es Browniano, esto es movimiento azaroso provocado por los choques con las moléculas del medio líquido en que se encuentran.

Un "Sol" es una suspensión coloidal de partículas sólidas suspendidas en un líquido, mientras que un aerosol es una solución coloidal de partículas en un gas; la suspensión se llama niebla o nube si las partículas son líquidas y humo si las partículas son sólidas. Una emulsión es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido.

Todos estos tipos de coloides pueden usarse para producir polímeros a partir de los cuales pueden obtenerse cerámicas. Las cerámicas se definen generalmente diciendo lo que no son; i.e, no son compuestos metálicos ni orgánicos. Así pueden incluirse todos los óxidos metálicos, nitratos y carburos, tanto amorfos como cristalinos.

En el proceso Sol-Gel, los componentes iniciales (llamados precursores) para la preparación de un coloide, consisten de un elemento metálico o metaloide, rodeado por varios "ligandos" que no son átomos metálicos o metaloides.

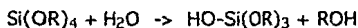
Por ejemplo, los precursores más comunes para óxidos de Aluminio incluyen sales inorgánicas (que no contienen Carbón) tales como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y componentes orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, éste último es un ejemplo de un alcóxido, la clase de precursores más usados en el proceso Sol-Gel.

Sol-Gel es el nombre que se le ha dado a un gran número de procesos que involucran una solución o "Sol" misma que se transforma en un "Gel"; éste último es un sistema polimérico que se ha formado por una policondensación química.

Existen esencialmente dos métodos para formar un Gel: el método coloidal que consiste en la desestabilización de un Sol; y el método de Alcóxidos que involucra reacciones de hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos, que pueden disolverse en alcohol y agua.

Los compuestos organometálicos se definen como aquellos que tienen enlaces directos Carbón-Metal; no Carbón-Oxígeno-Metal como en los Alcóxidos metálicos. Así, los alcóxidos no son propiamente compuestos organometálicos aunque así se les conoce frecuentemente en la literatura.

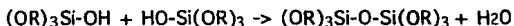
Los alcóxidos metálicos son precursores muy comunes debido a que reaccionan rápidamente con el agua. Esta reacción se conoce como hidrólisis debido a que un ion hidroxilo se une al átomo metálico como en la siguiente reacción:



donde la R representa un protón u otro ligando, ROH es un alcohol y la barra (-) se usa algunas veces para indicar un enlace químico.

Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador presentes en la reacción, la hidrólisis puede ser total de tal manera que todos los grupos OR sean reemplazados por OH.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse una con otra en una reacción de condensación como en los siguientes ejemplos:



En la condensación, por definición se libera una molécula como agua o alcohol. Este tipo de reacciones puede continuar para constituir más y más grandes moléculas por el proceso de polimerización.

Un polímero es una macromolécula formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. Al número de enlaces que un monómero puede formar se le llama funcionalidad (f); los monómeros de los óxidos típicos son polifuncionales ($f \geq 2$).

La polimerización de Alcóxidos de Silicio origina complejas ramificaciones del polímero (fig.1) debido a que si el monómero está totalmente hidrolizado [$Si(OH)_4$], entonces es tetrafuncional.

Si un monómero puede producir más de dos enlaces entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que puede formar; por tanto si la molécula alcanza dimensiones macroscópicas de tal manera que

se extiende a través de toda la solución, se dice que la sustancia es un Gel.

Se ha propuesto en la literatura [24] que las reacciones de hidrólisis son probablemente las responsables de la cinética de la gelación rápida para los geles catalizados con Fluor; en esta reacción el anión Fluor se liga a una molécula de Tetra-etil-orto-silicato (TEOS) formando una estructura pentacovalente intermedia altamente inestable, misma que se descompone rápidamente formando un Alcóxido de Silicio parcialmente fluorado y en presencia de H_3O^+ (hidronio); agua y alcohol.

Cuando se añade agua tiene lugar otro tipo de complejas reacciones pues ésta induce Alcóxidos de Silicio parcialmente hidratados más Fluor e Hidronios. Este proceso continúa hasta que todos los enlaces Etoxi son reemplazados por grupos Hidroxilo. La reacción de polimerización puede empezar aún antes de que todo el TEOS esté totalmente hidratado.

El Anión Fluor cataliza las reacciones tanto de hidrólisis como de polimerización y debe jugar un papel importante en el proceso de gelación ya que bajo las mismas condiciones, el tiempo de gelación para geles catalizados con yoduros y bromuros es mayor en tres órdenes de magnitud; así se observa que las sales de Fluor inducen una rápida gelación en soles de Silicio.

La forma como el catalizador afecta esas reacciones es compleja y depende del pH, cantidad de agua, tipo de solvente, etc. Se ha postulado [25] que la efectividad del Fluor en las reacciones de polimerización se debe a la pequeñez del radio iónico del Fluor respecto del grupo Hidroxilo, por lo que el Fluor puede incrementar la coordinación del Silicio.

Otros aniones son más grandes que el grupo Hidroxilo y por tanto menos efectivos como catalizadores de la reacción.

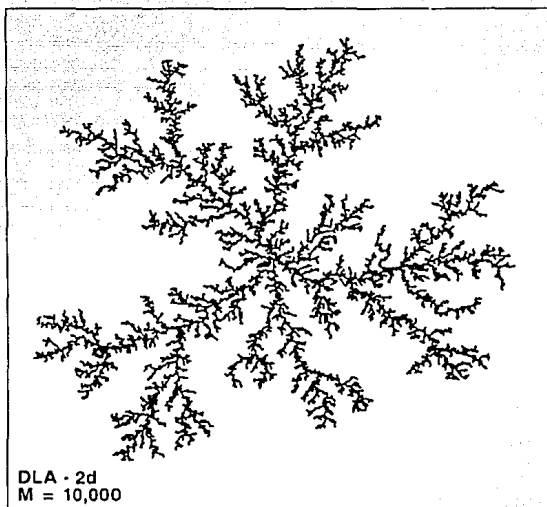


Figura 1. Un polímero fractal producido por ramas de monómeros polifuncionales con $f > 2$. (Simulación por computadora de agregación bidimensional)

Unas cuantas partes por millon de Fluor pueden variar dramáticamente la reacción.

1.3.- APLICACIONES [3].

Las aplicaciones del proceso Sol-Gel se derivan de las formas especiales que se obtienen directamente del Gel (monolitos películas, fibras y partículas del mismo tamaño) combinadas con el control sobre la composición, la microestructura y el procesamiento a bajas temperaturas de las mismas.

Comparado con el método convencional de obtención de materiales cerámicos crudos (a menudo minerales extraídos del subsuelo), los precursores químicos sintéticos son una fuente reproducible y uniforme de materiales crudos que pueden hacerse extremadamente puros por medios sintéticos.

Las bajas temperaturas de procesamiento que resultan del control microestructural (grandes áreas superficiales y pequeño tamaño de poros) incrementan la región donde se forman vidrios evitando la cristalización ó la separación de fases; construyéndose así nuevos materiales útiles para el tecnólogo.

Pero por otro lado, el control microestructural resulta del procesamiento a bajas temperaturas ya que las estructuras porosas metaestables creadas en la solución se preservan, dando lugar a aplicaciones en filtrado, aislamiento, separadores, sensores y superficies antireflejantes.

Las ventajas del proceso Sol-Gel en la preparación de vidrios estan resumidas en la tabla 1; mientras que las desventajas incluido el costo de los materiales crudos, la contracción que resulta del secado y del sinterizado y los tiempos de procesamiento, se resumen en la tabla 2.

TABLA 1

Algunas ventajas del método Sol-Gel sobre la fundición convencional para la obtención de vidrios.

- 1.- Mejor homogeneidad de los materiales crudos.
 - 2.- Mejor pureza de los materiales crudos.
 - 3.- Menor temperatura de preparación.
 - a.- Se ahorra energía.
 - b.- Minimiza pérdidas por evaporación.
 - c.- No reacciona con los contenedores.
 - d.- Separación de fases por pasos.
 - e.- Cristalización por pasos.
 - 4.- Nuevos sólidos no cristalinos fuera del intervalo de los vidrios normales.
 - 5.- Nuevas fases cristalinas de nuevos sólidos no cristalinos.
 - 6.- Mejores productos de vidrio de propiedades especiales de los Geles.
 - 7.- Productos especiales, tales como películas.
-

TABLA 2

Algunas desventajas del método Sol-Gel.

- 1.- Alto costo de los materiales crudos.
 - 2.- gran contracción durante el procesamiento.
 - 3.- Poros finos residuales.
 - 4.- Hidroxilos residuales.
 - 5.- Carbón residual.
 - 6.- Soluciones orgánicas riesgosas para la salud.
 - 7.- Tiempos de procesamiento largos.
-

A continuación se presenta una panorámica de las aplicaciones más comunes y potenciales del proceso Sol-Gel.

1.3.1.- PELICULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS.

Las películas y recubrimientos fueron de las primeras aplicaciones que se encontraron para la tecnología Sol-Gel [26]. Las películas delgadas (generalmente $< 1\mu\text{m}$ de espesor) que se forman por inmersión ó por baño se parecen un poco a la manera como se obtienen los materiales crudos y pueden procesarse rápidamente sin fracturarse, evitándose muchas de las desventajas del proceso en cuestión.

Aunado a lo anterior, pueden usarse en sustratos de gran tamaño y es posible recubrir mediante baño o inmersión ambos lados de sustratos planos y simétricamente axiales como: tubos varillas ductos en general y fibras, que no son fácilmente realizables por medios convencionales.

Las primeras aplicaciones del método Sol-Gel tuvieron lugar en recubrimientos ópticos a partir de las cuales se han extendido a películas sensoras, protectoras, en membranas y en electrónica.

Los recubrimientos ópticos modifican la reflectancia, la transmisión y la absorción del sustrato. Uno de los mejores ejemplos del control de la reflectividad son los edificios que utilizan vidrios con películas que contienen TiO_2 y Pd; el Dióxido de Titanio controla la reflectividad y el Paladio la absorción deseada, de tal manera que esos edificios se ven desde fuera como reflejantes de manera uniforme a la vez que la transmisión se controla de acuerdo con la exposición solar de la estación, lo que permite disminuir los costos de enfriamiento en el verano por ejemplo.

El recubrimiento con capas sucesivas de un sistema con SiO_2 y TiO_2 consolidado a 500°C ; puede variar el índice de refracción desde 2.2 a 1.4, mientras que la porosidad lo puede reducir a valores menores que 1.2. La absorción de las películas delgadas también se puede modificar mediante la adición de metales de transición para producir recubrimientos coloreados sobre los sustratos.

Además de los usos anteriores, los recubrimientos de películas sobre sustratos de vidrio y Silicio se han usado extensamente para mejorar la eficiencia de superficies antireflejantes a la radiación solar y como recubrimientos antireflejantes resistentes al daño por radiación de láseres ópticos, especialmente en aplicaciones para confinamiento en la fusión.

La reflectancia de una celda solar recubierta con una doble capa antireflejante ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) comparada con la de una sin ese tratamiento, incrementa la eficiencia en un 44%; y lo que es más, puede eliminarse completamente haciendo que el índice de refracción de la superficie varíe suavemente del valor para el aire (1.0) al del sustrato.

Aunado a lo anterior las aplicaciones ópticas más recientes incluyen: filtros que realzan el contraste, aplanado de espejos en frío [27], películas gruesas para difracción por rejillas, en discos con memoria óptica [28], en películas ferroeléctricas usadas en optoelectrónica [29] y aplicaciones de óptica integrada [30], etc. Esto puede lograrse ya que mediante el uso de niobato de litio o potasio se puede variar el índice de refracción cuando se aplica un voltaje definido por un coeficiente electro-óptico.

Los sistemas con Bario y Titanio se pueden emplear en la fabricación de materiales piezoeléctricos con aplicaciones en ultrasonido y en óptica no lineal.

Cuando el método se usa en óptica integrada para el diseño de moduladores o interruptores, es necesario controlar de manera muy precisa la esteoquimetría para lograr microestructura de grano fino bien cristalizada que sea ópticamente transparente y se puedan depositar películas relativamente gruesas ($> 0.5\mu\text{m}$), libres de fracturas y con capacidades dieléctricas mayores de 300 kV/cm .

Estas últimas aplicaciones constituyen un conjunto más variado e interesante que el mero control de los índices de refracción.

Comparando con los métodos convencionales para la deposición de películas delgadas por sputtering, el proceso Sol-Gel tiene la ventaja de un mayor y mejor control de la esteoquimetría y el desarrollo de películas orientadas a superar el dominio de las fronteras que reducen el coeficiente electroóptico efectivo.

Sin embargo debe señalarse que el proceso de deposición de películas gruesas es tedioso tardado, costoso y hasta contaminante por lo que hay pocas fuentes de películas optoelectrónicas generadas por éste método.

Una más de las aplicaciones se refiere a películas delgadas electrónicamente activas: conductoras a base de Oxido de Estaño e Indio ó pentóxido de Vanadio; ferroeléctricas a base de Bario ó Titanato de Plomo; películas de Titanio usadas como fotoánodos y también como películas superconductoras de alta temperatura [31]. Estas últimas en proceso de mejoramiento para alcanzar y eventualmente superar las obtenidas con el método de sputtering.

Las películas protectoras imparten resistencia a la corrosión y a la abrasividad, promueven la adhesión, incrementan la dureza y permiten aplanados sobre los sustratos. En la construcción de un espejo por ejemplo (ver figura 2), las películas realizan variadas funciones protectoras; la capa de aplanado previene la corrosión del

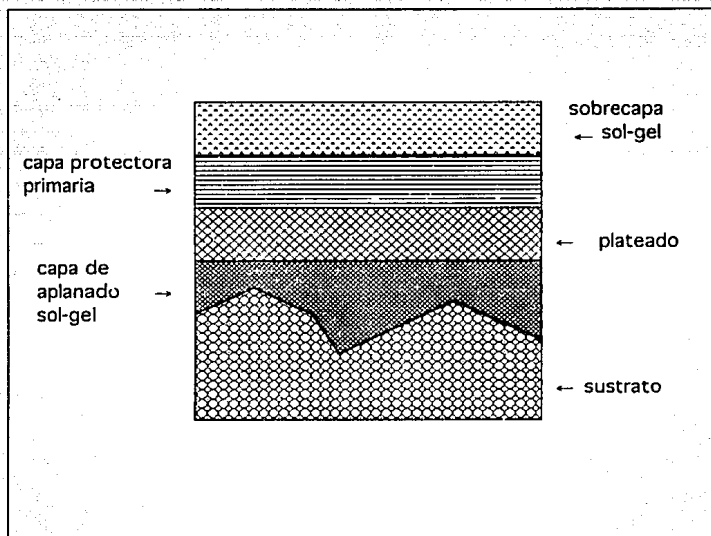


Figura 2. Esquema del diseño de un espejo metálico. El recubrimiento vía Sol-Gel cumple varios papeles en el diseño; la capa de aplanado previene de la corrosión galvánica del par Fe-Ag en ambientes húmedos y la película protectora previene la corrosión y abrasión de la superficie reflejante de plata subyacente a las capas superiores.

sustrato a la vez que mejora sustancialmente la especularidad del espejo, mientras que las capas superiores protegen de la corrosión y la abrasividad a la superficie reflejante de plata.

Además de las aplicaciones ópticas, el aplanado de superficies es indispensable en los procesos microelectrónicos de multicapas. Por otro lado, el proceso en cuestión, permite recubrimientos en las más variadas topologías lo que lo hace muy atractivo en la electrónica.

Sin embargo, como se ha mencionado antes, el proceso muestra algunas desventajas para su aplicación ya que no es fácil conseguir capas gruesas ($> 1\mu\text{m}$) sin fracturas; son bastante quebradizos y se necesitan temperaturas relativamente altas de tratamiento para obtener buenas propiedades.

Por esto mismo, se han puesto en la mira los sistemas modificados orgánicamente. Schmidt [32,33,34] y colaboradores, han podido depositar películas gruesas y densas a bajas temperaturas (alrededor de 120°C) sin fracturas, que pueden combinar potencialmente las propiedades de dureza de las cerámicas con lo elástico de los polímeros orgánicos

Es así que se han estado preparando películas de silicatos modificados orgánicamente como recubrimientos que evitan el rayado de acrílicos, ventanas y lentes de policarbonato y como recubrimientos para protección de vidrios antiguos (medievales).

Estos estudios preliminares sugieren que los recubrimientos gruesos modificados orgánicamente pueden tratarse térmicamente para obtener capas de óxidos libres de fracturas, lo que llevaría a múltiples aplicaciones en protección.

Mediante el control del "envejecimiento" de los precursores del "Sol" o de la evaporación y condensación, es posible variar la cantidad y el tamaño de los poros, el área superficial y la reactividad de la superficie de las películas porosas.

El control de la cantidad de poros permite la optimización del índice de refracción de las películas antirreflejantes como se mencionó anteriormente, mientras que el control del tamaño y el área de la superficie de los mismos, nos lleva a aplicaciones como superficies sensoras o catalíticas.

Las superficies sensoras posibilitan múltiples y variadas aplicaciones como la identificación de las diversas moléculas presentes en un medio como el aire por ejemplo. Para una superficie acústica activa o adsorbente, se logran precisiones en el tamaño de las moléculas, cuyo diámetro cinético sea de unas décimas de nm y se han realizado pruebas de que cristales tratados con Zeolita son útiles para identificar gases con moléculas cuyos tamaños son menores que el de los canales de la Zeolita.

Las superficies catalíticas como se sabe, tienen un amplio campo de aplicación en petroquímica y otros procesos.

1.3.2.- MONOLITOS.

Los "geles" monolíticos son interesantes debido a las potencialidades que presentan en la obtención de vidrios o cerámicas a temperatura ambiente con geometrías complejas y caprichosas sin fundición. Las principales aplicaciones son las ópticas [35,36]: como preformas para fibras ópticas, vidrios con índice de refracción graduado [37,38], lentes, espumas (aerogeles) transparentes [39,40] (que se usan como detectores Cerenkov y en superaislamiento) y en otros tipos de componentes ópticos.

Aun cuando la obtención de monolitos por el método Sol-Gel presenta algunos inconvenientes (ver tabla 2), también resulta en extremo conveniente cuando se pretende pureza extrema en los productos o en la geometría particular. Como ejemplo, se tiene la formación de componentes ópticos de alta pureza sin fundición ni pulido.

Los vidrios con alto índice de refracción son una más de las aplicaciones a que dan lugar los monolitos, éstos se usan en fotocopiadoras, endoscopios y discos compactos para música; también se pueden fabricar con bajo índice de refracción (por debajo de 1.1).

1.3.3.- POLVOS [GRANULADOS Y ESFERAS].

Los polvos en general son el punto de partida para el procesamiento de las cerámicas policristalinas. Los polvos cerámicos y los granulados se usan como catalizadores, colorantes, abrasivos [41] y rellenos y se emplean en dispositivos magnéticos y electroópticos.

Las esferas de Uranio se usan en combustibles nucleares [42,43], las esferas porosas [44,45] se utilizan en cromatografía y las esferas huecas se usan como blanco en confinamiento termonuclear.

Un uso que se ha generalizado es el de los granulados abrasivos a base de Alúmina, también se pueden obtener abrasivos granulados a base de combinaciones de óxidos y nitratos.

Asimismo, como se ha mencionado antes uno de los campos de aplicación es el de materiales superconductores de alta temperatura donde se requiere de un alto grado de pureza, mezclas a nivel molecular y morfología específica.

1.3.4.- FIBRAS.

Para la obtención de fibras, el método que nos ocupa es muy útil cuando se pretenden materiales que no pueden obtenerse por otro método. Como ejemplo de esto tenemos las fibras que contienen Zirconio usadas en el reforzamiento de concretos [46] y los vidrios con contenidos mayores de 20% de Dióxido de Zirconio.

En la tabla 3; se pueden ver las propiedades de las fibras policristalinas comerciales de aluminatos, aluminosilicatos y aluminoborosilicatos.

1.3.5.- COMPUESTOS.

Los compuestos (composites) combinan diferentes tipos de materiales para obtener propiedades sinérgicas que no pueden lograrse con un solo material. El proceso puede usarse para obtener la matriz, las fases, la fase de reforzamiento [47,48] o ambas en compuestos de cerámica-cerámica o cerámica metal [49,50].

TABLA 3

Producto	Nombre	Composición	Resist. a la tensión (MPa)	Módulo de tensión (GPa)	Densidad (g/cm ³)
3 M	Nextel 312	Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ ,B ₂ O ₃	1750	154	2.70
3 M	Nextel 440	Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ ,B ₂ O ₃	2100	189	3.05
3 M	Nextel 480	Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ ,B ₂ O ₃	2275	224	3.05
du Pont	PRD-166	Al ₂ O ₃ ,ZrO ₂	2100	385	4.20
du Pont	FP	alfa Al ₂ O ₃	1400	3853	3.90
Sumitomo		Al ₂ O ₃ ,SiO ₂	2200*	230*	3.20

* Valor Promedio

Estos últimos cuando tienen altas especificaciones (tales como alúminas reforzadas con Carburo de Silicio), son de los mejores candidatos tanto para hojas de turbinas como para motores diesel de alta eficiencia.

Debido a que pueden obtenerse materiales con topologías específicas a temperatura ambiente, resultan muy buenos anfitriones para moléculas orgánicas [3,51-55], fibras y polímeros.

Como consecuencia de la combinación de compuestos orgánicos con inorgánicos, se han acuñado los términos Ormosiles y Cerámeros para designar los nuevos compuestos.

La incorporación de moléculas orgánicas o redes que modifican los ligandos, permite aplicaciones en óptica, en sensores y catálisis.

La enorme variedad de compuestos orgánicos que se pueden incorporar a las matrices parece tener aplicaciones sin límite en recubrimientos sensores.

1.3.6.- MEMBRANAS Y GELES POROSOS.

Las grandes áreas superficiales y tamaño pequeño de poro característico de los geles inorgánicos, son propiedades inalcanzables por los métodos tradicionales en el procesamiento de las cerámicas; éstas propiedades pueden aplicarse en cromatografía filtrado [56], catálisis [57-62], aislamiento, etc.

Se ha mencionado anteriormente el efecto que el control sobre el tamaño del poro ejerce en películas y recubrimientos sobre sustratos no porosos. Si ahora se tienen sustratos macroporosos, las películas de poro controlado pueden usarse como microfiltros (50 nm a 1 μm de tamaño de poro), ultrafiltros y membranas (< 50 nm de

tamaño de radio de poro) que tienen una enorme variedad de aplicaciones.

Comparado con las membranas poliméricas convencionales las obtenidas vía Sol-Gel ofrecen las ventajas siguientes: (1) Se pueden operar o esterilizar a alta temperatura. (2) No se hinchan o contraen en contacto con líquidos. (3) Muestran mayor resistencia a la abrasividad.

Resumiendo; puede concluirse de lo anotado hasta aquí que existen múltiples y variadas aplicaciones, corrientes y potenciales de los materiales derivados del método Sol-Gel; como películas, fibras monolitos, polvos, compuestos, medios porosos, etc.

Las más usuales son aquellas que utilizan las ventajas del proceso en cuestión como: pureza, homogeneidad y porosidad controlada combinadas con la facilidad para formar objetos con topología específica a bajas temperaturas, mientras se eviten las desventajas inherentes tales como el costo de los precursores, gran contracción y lento procesamiento.

Por estas razones, las aplicaciones más prometedoras se encuentran en membranas, películas delgadas ya sea densas o porosas, granulados abrasivos finos, fibras refractarias y resistentes a la corrosión y componentes ópticos con topología especial.

CAPITULO 2.- DISPERSION DINAMICA DE LUZ.

2.1.- INTRODUCCION [63]

Los avances en técnicas de análisis con fuentes de luz laser han posibilitado la medida de variaciones muy pequeñas en la frecuencia de la luz dispersada por líquidos, gases y sólidos. Más aún debido a que se cuenta ahora con fuentes láser de gran intensidad es posible medir luz dispersada muy débilmente, de tal manera que la principal dificultad en la realización de experimentos de dispersión de luz encontrados en el pasado se han eliminado con el empleo de éste tipo de fuentes. Esto explica la gran proliferación en experimentos de dispersión de luz laser en la actualidad [64-66].

La estructura y la dinámica internas de múltiples sistemas como: sólidos, cristales líquidos, geles, soluciones de macromoléculas biológicas, líquidos moleculares simples, soluciones electrolíticas, dispersiones de microorganismos, soluciones de virus, protoplasmas en algas, membranas vesiculares y dispersiones coloidales; han sido extensamente estudiadas por medio de técnicas de dispersión de luz laser [63].

2.2.-GENERALIDADES.

Cuando se hace incidir radiación (ondas electromagnéticas) sobre una región del espacio donde se encuentran partículas de materia (moléculas) tales que su radio promedio sea muy pequeño comparado con la longitud de la onda incidente, se induce una perturbación (aceleración) sobre los electrones de las moléculas de tal manera que éstos a su vez generan radiación electromagnética.

Si la radiación resultante se detecta a una distancia muy grande comparada con el tamaño de las moléculas (en la llamada zona de radiación donde se coloca el detector), entonces se tiene el fenómeno conocido como dispersión de luz [67].

Las variaciones de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de la luz dispersada, están determinadas por el tamaño, la morfología y las interacciones moleculares del sistema dispersor [63]. Así de las características de la luz dispersada por un sistema dado es posible, con ayuda de la Electrodinámica y la Teoría de la Mecánica Estadística dependiente del tiempo, obtener información acerca de la estructura y la dinámica molecular del medio dispersor [ibid].

2.3.- DISPERSION DE LUZ.

En los experimentos de dispersión de luz, se hace incidir un haz de luz laser monocromático sobre una muestra, el cual se dispersa y se detecta en una posición situada a un cierto ángulo respecto de la dirección del haz transmitido (fig. 3). La intersección del haz incidente con el haz dispersado definen un volumen V llamado volumen dispersor.

Las propiedades ópticas de un medio están caracterizadas por su función dieléctrica [67], de tal manera que cuando el medio es lo suficientemente uniforme la luz que pasa a través de una muestra no se dispersa.

En un experimento ideal de dispersión, la luz incidente es una onda plana electromagnética descrita por la ecuación:

$$E(r,t) = nE_0 \exp(i[k \cdot r - \omega t]). \quad (1)$$

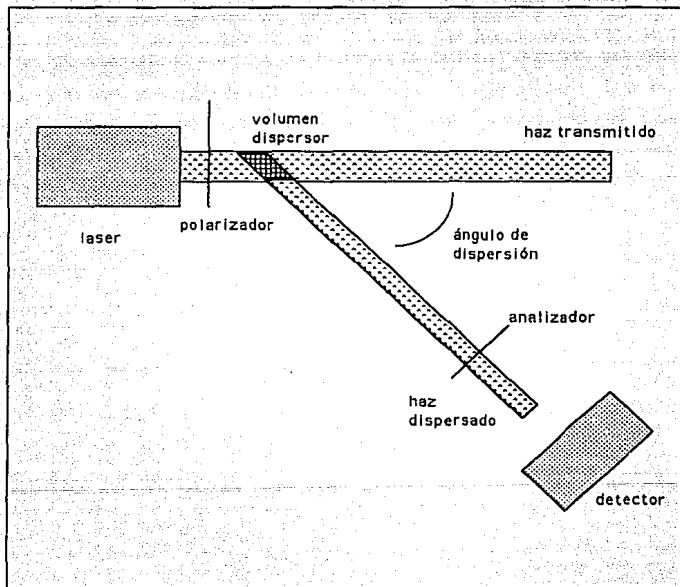


Figura 3. Representación esquemática de un experimento de dispersión de luz laser.

con longitud de onda λ , frecuencia ω , polarización n , amplitud E_0 y vector de onda k , cuya magnitud está dada por:

$$|k| = (\omega/c),$$

con c la velocidad de la luz; $E(r,t)$ es el campo eléctrico en la porción considerada (llamado volúmen dispersor) al tiempo t y la dirección de E es la misma de la onda incidente.

Cuando inciden ondas del tipo señalado sobre una pequeña región (dV) de un medio dispersor homogéneo; las ondas dispersadas son idénticas salvo por un factor de fase, el cual depende de la posición relativa de cada región, por tanto para cada región existe otra cuya onda dispersada es la misma en magnitud pero opuesta en fase, con lo que se produce una cancelación completa en todas las direcciones excepto en la dirección incidente.

Por el contrario, si cada una de las regiones locales y muy pequeñas (dV) del medio en consideración es ópticamente diferente a las demás, la cantidad de luz dispersada por cada una de ellas es diferente y no se cancela completamente [63].

Desde éste punto de vista, el fenómeno de dispersión de luz proviene de las fluctuaciones locales de la función dieléctrica del medio, mismas que provienen del incesante movimiento molecular. Así la intensidad de la luz dispersada fluctuará en el tiempo de acuerdo con el movimiento de las partículas (moléculas) dispersoras (Fig. 4).

En la década del sesenta se demostró que el análisis espectral de la luz laser dispersada, puede usarse para la medición de las propiedades dinámicas de las regiones dispersoras.

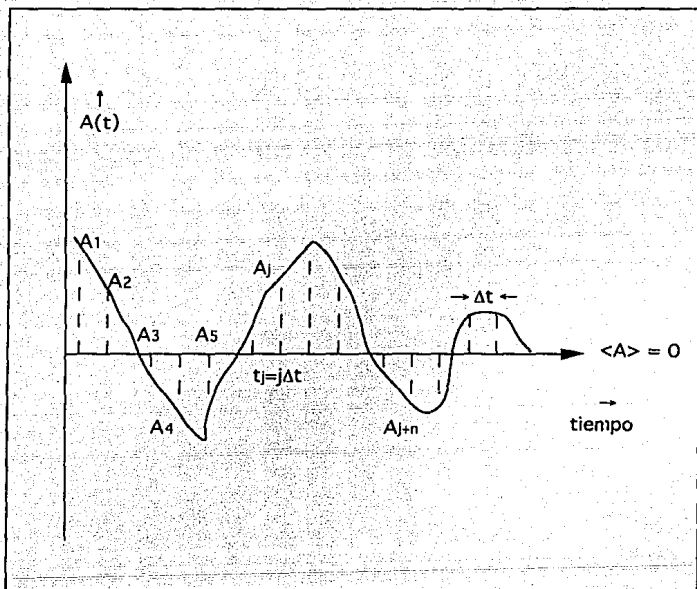


Figura 4. La propiedad $A(t)$ fluctua en el tiempo de acuerdo con el movimiento de las moléculas en el fluido. El eje del tiempo (X), se divide en intervalos discretos Δt y el tiempo promedio $\langle t \rangle$ se toma como cero por conveniencia.

Esta técnica de análisis mediante dispersión dinámica de luz proporciona información sobre el movimiento de las partículas inmersas en un fluido [63].

El movimiento de las partículas en la solución depende generalmente de su tamaño, ya sea del diámetro geométrico hidrodinámico, de Stokes, aerodinámico o del peso molecular.

Es por esto que la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), es una valiosa y práctica herramienta para la obtención del tamaño promedio de las partículas en un medio, así como su distribución de tamaños mediante la determinación del radio de Stokes [68].

Existen limitaciones en la obtención del tamaño promedio de las partículas, especialmente en la distribución de los tamaños de las mismas; éstas provienen del nivel de ruido contenido en los datos experimentales amén de la naturaleza mal condicionada del problema de inversión que debe efectuarse para la obtención de la distribución de tamaños de las partículas a partir de la distribución temporal o de frecuencias de la luz dispersada.

Los estudios de dispersión de luz se basan en las llamadas funciones de correlación temporal normalizadas, ya sea del campo eléctrico dispersado o de la intensidad de la luz dispersada, mismas que son los promedios temporales de los productos de los campos eléctricos o de las intensidades dispersadas [63,68], dadas por:

$$g_1(q,t) = \frac{\langle E_s^*(q,0) E_s(q,t) \rangle}{\langle E_s^*(q,0) E_s(q,0) \rangle} \quad (2a)$$

$$g_2(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle I_s^*(\mathbf{q}, 0) I_s(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle I_s^*(\mathbf{q}, 0) I_s(\mathbf{q}, 0) \rangle} \quad (2b)$$

donde \mathbf{q} es el vector de dispersión definido como :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad q = |\mathbf{q}| = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (3)$$

con \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_f los vectores de onda de las ondas incidente y dispersada respectivamente, n es el índice de refracción del solvente, λ_0 es la longitud de la onda de la luz incidente en el vacío y θ el ángulo respecto de la dirección del haz transmitido al cual se coloca el detector.

2.4.-MEDICION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION.

Para la caracterización de los tamaños de las partículas en solución, cuando se usa un aparato dispersor de luz, se usa comúnmente la técnica de medición de los coeficientes de difusión de las partículas en solución [63].

Supóngase que se tiene una solución o suspensión diluida de partículas idénticas que se mueven al azar debido a los choques con las moléculas del fluido en que se encuentran. La función de correlación de intensidades está dada por [ibid]:

$$g_2(\mathbf{q}, t) = \exp(-2q^2Dt), \quad (4)$$

con D el coeficiente de difusión translacional de las partículas. La correspondiente función de correlación heterodina es [63]:

$$g_1(t) = [g_2(t)]^{1/2} = \exp(-q^2Dt) = e^{-\Gamma t} \quad (5)$$

con

$$\Gamma = q^2D. \quad (6)$$

Se ve de la ecuación (4) que el tiempo de relajación de la función de correlación es: $1/2q^2D$; lo que permite la medición del coeficiente de difusión D a partir del cual se puede determinar el radio hidrodinámico de la partícula mediante la relación de Stokes-Einstein:

$$D = kT/6\pi\eta R \quad (7)$$

con k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, η la viscosidad del solvente y R el radio hidrodinámico de las partículas.

En el caso de que la muestra en consideración sea polidispersa, la ecuación (4) se transforma en [68]:

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} e^{-\Gamma t} G(\Gamma) d\Gamma \quad (8)$$

donde $G(\Gamma)$ es la llamada "función de distribución de ancho de línea". Al efectuar la inversión de la ecuación (7), se puede obtener $G(\Gamma)$ en función de $g_1(t)$.

2.5.-TECNICAS DE ANALISIS DE DATOS. [68]

El objetivo del análisis de los datos en cualquier evento es caracterizar la función $G(\Gamma)$; para tal fin existen al menos tres enfoques del problema.

Uno tiene que ver con un sistema de análisis basado en el formalismo de la función estadística generadora de cumulantes o momentos; en otro se presupone una forma para $G(\Gamma)$ y se calculan los parámetros que dan el mejor ajuste a los datos. Pero también puede calcularse la función $G(\Gamma)$ directamente invirtiendo la ecuación integral de Laplace.

En el presente trabajo se usa el primer caso ya que mediante el ajuste de la estimación experimental del $\ln\{ |g^{(1)}(\tau)| \}$ a un polinomio se puede caracterizar $G(\Gamma)$ por medio del cálculo de sus momentos o cumulantes.

La función de correlación de la luz dispersada por soluciones polidispersas lleva por si misma de manera natural a un análisis en términos de momentos o cumulantes [68].

La correspondencia formal entre la forma de la función de correlación y la función generadora de momentos está dada por:

$$m(-\tau; \Gamma) = \langle \exp(-\Gamma\tau) \rangle_{AV} = |g^{(1)}(\tau)| \quad (9)$$

aquí $\langle \exp(-\Gamma\tau) \rangle_{AV}$ significa un promedio sobre G , pesado por la función de distribución $G(\Gamma)$. Los momentos de la distribución están relacionados con las derivadas de $m(-\tau; \Gamma)$ respecto a $(-\tau)$:

$$\mu_m(\Gamma) = \langle \Gamma^m \rangle_{Av} = [d^m/d(-\tau)^m] m(-\tau; \Gamma) \Big|_{\tau=0} \quad (10)$$

De igual manera uno puede definir la función generadora de cumulantes [ibid] como el logaritmo natural de la función generadora de momentos:

$$\kappa(-\tau; \Gamma) = \ln m(-\tau; \Gamma) = \ln |g^{(1)}(\tau)| \quad (11)$$

El m-ésimo cumulante de Γ ; $K_m(\Gamma)$, es el coeficiente de $(-\tau)^m/m!$ en la expansión de Maclaurin de $\kappa(-\tau; \Gamma)$, misma que toma la forma de una serie de potencias en τ ; esto es:

$$K_m(\Gamma) = [d^m/d(-\tau)^m] \kappa(-\tau; \Gamma) \Big|_{\tau=0} \quad (12)$$

$$y \quad \kappa(-\tau; \Gamma) = \sum_{m=1}^{\infty} K_m(\Gamma) \{(-\tau)^m/m!\} \quad (13)$$

Para una única función de correlación; $\kappa(-\tau; \Gamma)$ es de hecho simplemente lineal en τ . Así, las desviaciones de la "exponencialidad" de $|g^{(1)}(\tau)|$ aparecen en la ecuación (13) como términos de orden mayor.

Los cumulantes pueden escribirse explícitamente en términos de los momentos como [68]:

$$K_m(\Gamma) = \sum_{l=1}^m (-1)^{l-1} (l-1)! \sum_{[a]} c(l; a_1, \dots, a_m) \times [\mu_1(\Gamma)]^{a_1} \dots [\mu_m(\Gamma)]^{a_m} \quad (14)$$

$$\text{con } c(l; a_1, \dots, a_m) = m! / \prod_{j=1}^m a_j! (j!)^{a_j}$$

y la suma sobre $\{a\}$ incluye todo el conjunto de enteros no negativos a_1, \dots, a_m para los cuales:

$$\sum_{j=1}^m j a_j = m$$

y

$$\sum_{j=1}^m a_j = l \quad (15)$$

Sin embargo, todos los momentos de Γ son finitos necesariamente, pues físicamente el coeficiente de difusión de cualquier molécula es finito. Se puede ver como consecuencia directa de las ecs. (4), (6) y (7) que todos los cumulantes salvo el primero son invariantes pues para cualquier constante c se tiene que:

$$K_{m>1}(\Gamma) = K_{m>1}(\Gamma - c).$$

pero como $K_1(\Gamma) = K_1(\Gamma - c) + c,$ (16)

y haciendo $c = \langle \Gamma \rangle_{Av}$.

los cumulantes pueden escribirse directamente de la ecuación (12) en su forma más simple y usual como combinaciones del promedio de los momentos [68].

$$K_1 = \langle G \rangle_{Av} = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma,$$

$$K_2 = M_2,$$

$$K_3 = M_3,$$

$$K_4 = M_4 - 3(M_2)^2, \quad (17)$$

⋮
⋮

con $M_m = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)_{Av}^m \rangle_{Av}$.

Puede verse de las ecs. (3) y (17) que el primer cumulante es proporcional al coeficiente de difusión promedio $\langle D \rangle_{Av}$.

Si, como es el caso la intensidad de la luz dispersada por los tipos i de macromoléculas es proporcional al peso molecular (m_i) por la concentración en masa (o peso) [63], esto es;

$$G(\Gamma) = \frac{\sum_i c_i m_i \delta(\Gamma - \Gamma_i)}{\sum_i c_i m_i} \quad (18)$$

entonces, a $\langle D \rangle_{Av}$, se le conoce como el coeficiente de difusión promedio Z.

$$\langle D \rangle_{Av} = \langle \Gamma \rangle_{Av} / K_2 = D$$

$$D = \frac{\sum_i c_i m_i D_i}{\sum_i c_i m_i} \quad (19)$$

Este resultado es significativo ya que el promedio D cuando se combina con la ecuación de Svedberg de manera usual con el coeficiente de peso medido de sedimentación promedio, da un resultado bien definido; a saber, el promedio del peso molecular.

El segundo cumulante K_2 adecuadamente normalizado por (K_1) es una buena medida del ancho de la distribución [ibid]. De la misma manera, K_3 y K_4 miden la asimetría y la curtosis, la picudez o el aplanado de la distribución. Es importante resaltar que para distribuciones Gaussianas de tasas de decaimiento, todos los cumulantes de orden mayor que dos se anulan.

CAPITULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1.- PREPARACION DE MUESTRAS.

El sistema de estudio seleccionado en este trabajo es una combinación de cuatro sustancias: TEOS (tetra-etil-orto-silicato) que es el reactivo principal, una sal como catalizador (fluoruro de amonio) alcohol (etanol) y agua doblemente destilada libre de dióxido de carbono.

Las cantidades de cada uno de los componentes estuvieron en proporciones molares mezclándose las cantidades siguientes: 22.0 mililitros de TEOS, 6.8 mililitros de agua, 44.0 mililitros de etanol y cantidades variables de sal en el intervalo de 1.5 a 3.0 miligramos. Las cantidades de la solución que se emplearon en las corridas experimentales, fueron de 145.6 mililitros de solución con el fin de tener suficiente fluido para el muestreo.

Debe mencionarse que la sal es muy higroscópica por lo que debe manejarse con cuidado para que la misma no se hidrate durante su pesado y manejo. Con éste fin, cada vez que se pesaba se hacía dentro de una atmósfera inerte usando para ello Nitrógeno.

Asimismo, el Teos y el alcohol deben permanecer siempre bien tapados y el agua debe conservarse en recipientes adecuados para evitar contaminación en los componentes.

La forma de preparación consistió en primer lugar en el pesado y la posterior disolución de la sal en un recipiente con agua destilada mediante agitación magnética durante unos 15 minutos para asegurarse de su disolución completa.

En otro recipiente se mezclan también mediante agitación magnética el etanol con el Teos para su combinación.

Una vez que se tienen los dos recipientes con las soluciones se procede a su mezclado conjunto mediante el mismo tipo de agitación durante unos tres minutos para obtener una solución homogénea, todo esto se hace a temperatura ambiente.

Enseguida se vierte la solución en un matrás al que se le calienta para alcanzar la temperatura de reflujo que es de aproximadamente 75°C , la que se alcanza en unos 10 minutos manteniéndola constante durante la corrida experimental.

3.2.- EQUIPO EMPLEADO.

El aparato dispersor de luz empleado en el experimento consiste de un laser iónico de Argón con potencia de salida nominal de 100 mWatts (Marca Lexel modelo 75).

La longitud de onda de la luz proveniente de dicho aparato es de: $\lambda_0=488\text{ nm}$. La luz se hace incidir sobre una de las cuatro caras de la celda que contiene la solución, con un haz cuyo diámetro es de 100 μm .

La luz dispersada por la solución se colecta a un ángulo de 90 grados respecto del haz transmitido. Fig (3).

El detector fue un fototubo multiplicador (Marca ITT modelo FW-130) cuya señal de salida se manda hacia un preamplificador digital, enseguida a un amplificador, después a un discriminador y finalmente a un correlador digital (Marca Langley-Ford modelo 1096) que procesa la señal proveniente del fototubo. Finalmente los datos se archivaban en una computadora para su posterior análisis.

Las celdas en las que se contiene la solución motivo de estudio, constan de cuatro caras de vidrio óptico (borosilicato) con 10 milímetros de trayectoria de luz.

3.3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Ya mezclados los componentes dentro del matraz, se procede a muestrear extrayendo pequeñas cantidades (aproximadamente un mililitro) de la solución con una ampolleta de vidrio; la que se vierte en la celda de vidrio.

Esta celda se introduce durante un minuto en un recipiente con hielo y agua para enfriar la solución hasta la temperatura ambiente para detener la reacción el tiempo suficiente a fin de lograr una buena función de correlación; garantizando también con ello una temperatura constante durante el tiempo de medición que va de unos dos a cinco minutos.

Después de lo anterior se enjuaga la celda por fuera con etanol para evitar impurezas en la pared de la misma con el fin de evitar posibles efectos de reflexión. Luego se coloca la celda en el dispersor y se le da un tiempo de 30 a 60 segundos para que se estabilice.

Enseguida se le da una exposición de 120 segundos de acumulación para la medición de la función de correlación; el tiempo de muestreo para dicha función fue de entre 3.0×10^{-5} y 5.0×10^{-5} seg.

Las muestras se extrajeron a períodos de tiempo de cinco minutos con el fin de obtener una buena cantidad de datos para un mejor análisis.

Cada vez que se ha obtenido la función de correlación de la luz dispersada por la muestra, se desecha la solución y se enjuagan la celda y la ampolleta perfectamente con etanol, para asegurar que no queden residuos del muestreo anterior.

Debe hacerse notar que las condiciones de limpieza en todos los utensilios empleados debe ser óptima para evitar efectos indeseados, empleándose en la limpieza de los mismos un aparato de lavado ultrasónico.

Asimismo, cabe destacar que a medida que transcurre el experimento, se hace necesario disminuir la intensidad de la luz incidente debido a que una mayor dispersión por parte de la solución (indicación del incremento en la turbiedad de la misma), causa saturación en el detector.

Este proceso disminución de la intensidad continúa hasta que se presenta la gelación, en donde la cantidad de luz dispersada por la solución es tan grande que el fototubo se satura irremediablemente y se concluye con la corrida experimental.

En este punto se obtiene un gel traslúcido y blancuzco característico del catalizador empleado.

CAPITULO 4.- RESULTADOS.

4.1.- GRAFICAS.

Como se mencionó antes el tiempo de muestreo para obtener la función de correlación estuvo entre 3.0×10^{-5} y 5.0×10^{-5} segundos con un tiempo de acumulación de 120 segundos. Una función de correlación típica obtenida en el correlador para una muestra con 1.5 miligramos de Fluoruro de Amonio se muestra en la figura 5.

Una vez que se tiene el conjunto completo de funciones de correlación de cada una de las corridas experimentales, se procede a calcular el radio promedio de las partículas a partir de los cuales se obtiene el perfil típico de tamaños de las mismas. En la figura 6, se muestra el perfil de tamaños para la muestra considerada arriba.

En la figura 7, se muestra la desviación estandar de la distribución de tamaños de las partículas en función del tiempo de reacción para la muestra hasta aquí considerada, en la que se puede observar la incertidumbre en el cálculo del radio promedio de los partículas.

Por otro lado, tomando en cuenta que la intensidad luminosa relativa dispersada (esto es, la razón de la intensidad dispersada y la incidente) depende del producto de la concentración con el peso molecular de las partículas dispersoras, lo cual permite conocer la concentración de soles en el sistema, entonces se hace necesario graficar la intensidad relativa dispersada del sistema en función del tiempo.

La gráfica de la figura 8 muestra la intensidad relativa dispersada para la muestra con 1.5 miligramos de sal en función del tiempo, donde se observa que dicha cantidad empieza a crecer una vez que el sistema ha alcanzado el estado de régimen estacionario.

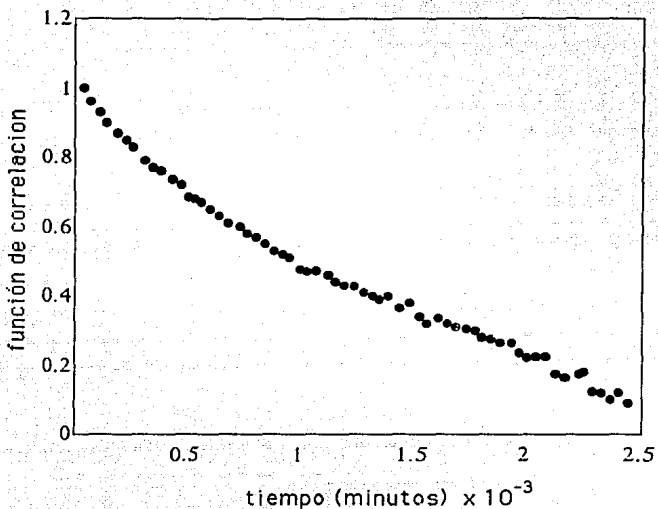


Figura 5. Una función de correlación típica para un sistema Sol-Gel con una cantidad de 1.5 miligramos de Fluoruro de Amonio. El tiempo de muestreo fue de 2.0×10^{-5} segundos, con un tiempo de acumulación de 120 seg.

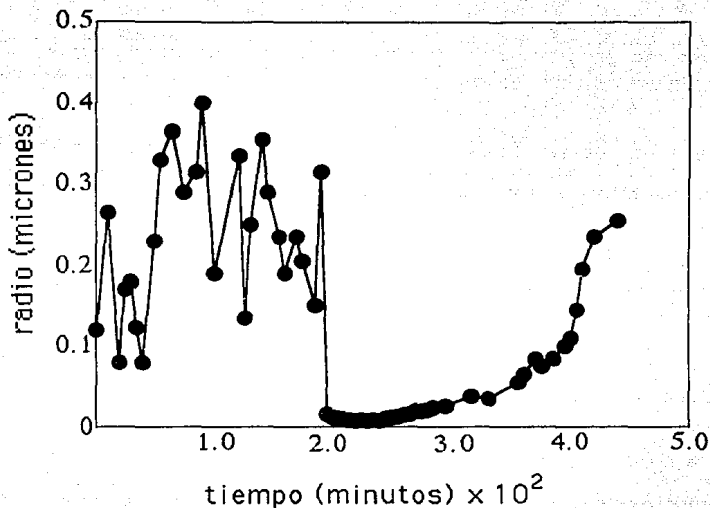


Figura 6. El típico perfil de tamaños de las partículas para un sistema Sol-Gel con 1.5 miligramos de Fluoruro de Amonio. Aquí se pueden observar: el régimen inestable al principio de la reacción, el estado de régimen estacionario caracterizado por el tamaño practicamente constante de las partículas y el régimen de gelación en el cual el tamaño de las partículas crece muy rápidamente.

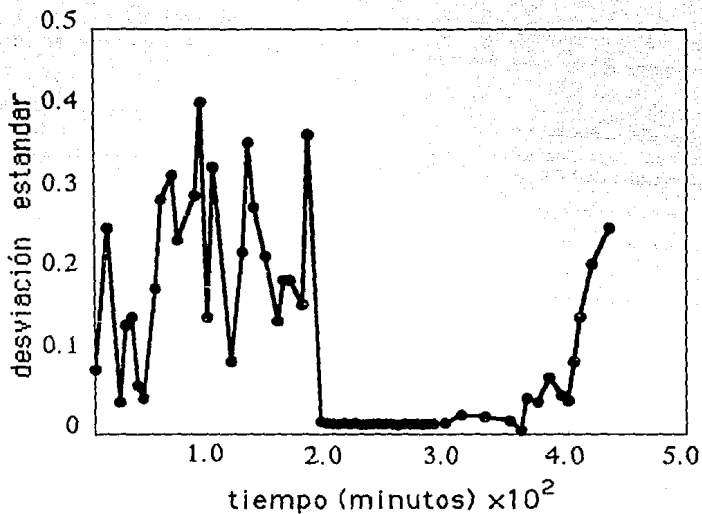


Figura 7. La desviación estandar de la función de distribución de tamaños de las partículas en función del tiempo de reacción para el mismo sistema de la figura 5.

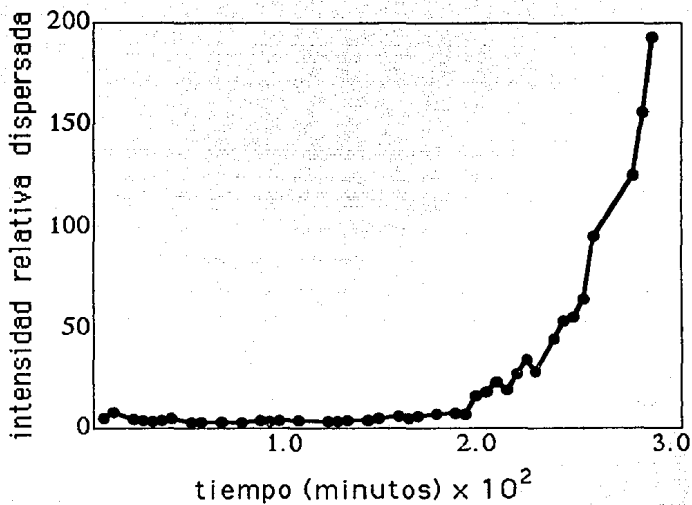


Figura 8. Intensidad dispersada relativa (la razón entre la intensidad incidente y la dispersada) en función del tiempo, para el sistema con 1.5 miligramos de catalizador.

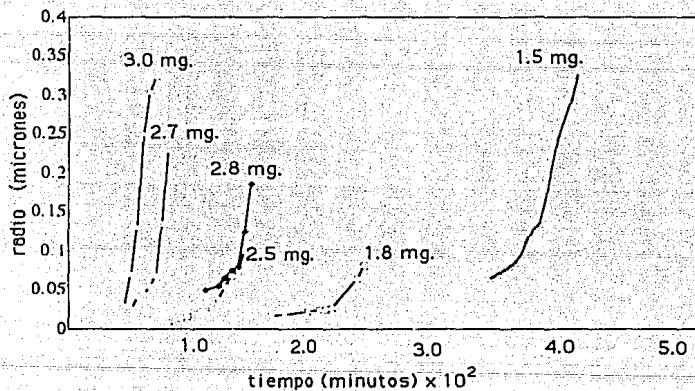


Figura 9. Perfil de gelación para sistemas Sol-Gel con diferentes cantidades de catalizador, graficados en función del tiempo; los tiempos grandes para la gelación corresponden a pequeñas cantidades de sal y viceversa.

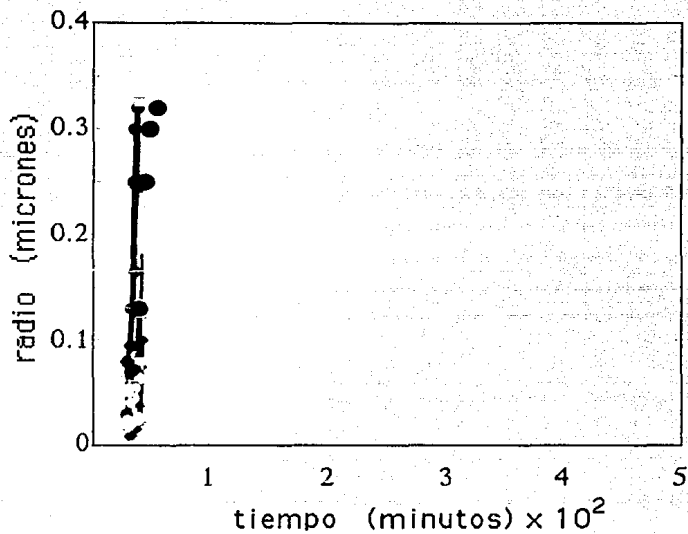


Figura 10. Todas las curvas graficadas en la figura 8, se ajustaron de tal manera que se colapsaran en una sola, llamada curva maestra.

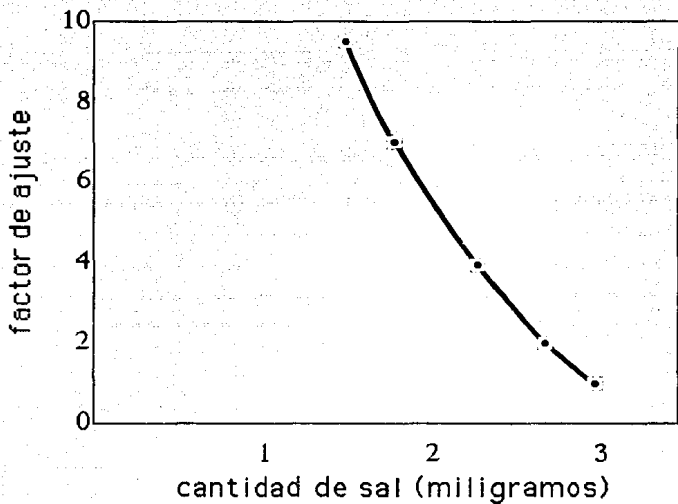


Figura 11. Los factores de ajuste en función de la cantidad de sal necesarios para obtener la curva maestra mostrada en la figura 9.

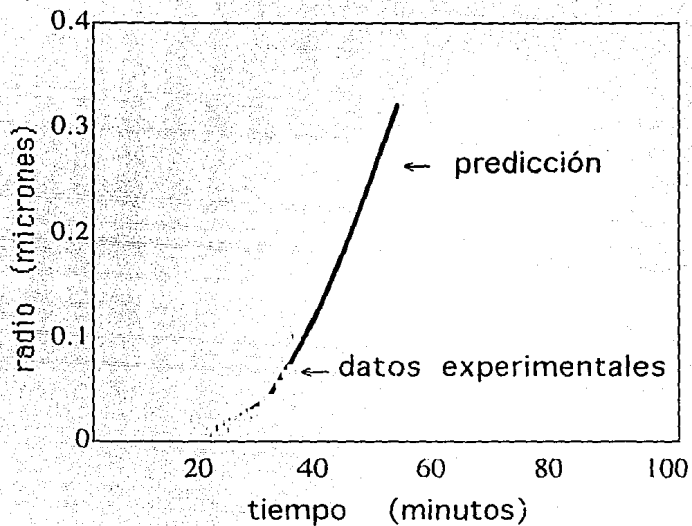


Figura 12. La predicción del tiempo de gelado para una muestra con una cantidad hipotética de sal (2.5 miligramos), usando la curva de la figura 11.

Considerando que la variable experimental en este trabajo es la cantidad de catalizador (Fluoruro de Amonio); ésta se varió en el intervalo de (1.5 - 3.0) miligramos, obteniéndose para cada cantidad el correspondiente perfil de tamaños de las partículas en el régimen de gelado.

En la figura 9 se observan los perfiles de tamaños para cada una de las cantidades de sal empleada en la región de régimen constante.

4.2.- CURVA MAESTRA.

Ya que se obtuvieron las curvas mostradas en la figura 9 se les hizo un ajuste mediante un factor numérico con el fin de obtener una curva maestra para el proceso de gelación en estudio. La curva obtenida se muestra en la figura 10, usándose para ello las mismas escalas que se usaron en la graficas de la figura 9.

4.3.- PREDICION TEORICA.

Una vez que se tienen los factores de ajuste para las curvas de cada muestra, se grafican éstos en función de la cantidad de sal empleada, obteniéndose la gráfica de la figura 11. A partir de ésta gráfica y con el fin de predecir el tiempo de gelación para una cantidad correspondiente de sal, se hace necesario obtener una relación empírica entre los factores de ajuste y las correspondientes cantidades de sal.

De la misma gráfica puede verse que la relación es cercana a una de tipo lineal con pendiente negativa.

Para comprobar si lo anterior es verdadero, se hizo una predicción del tiempo de gelado para un sistema con 2.5 miligramos

de catalizador, obteniéndose la curva continua de la grafica mostrada en la figura 12 a la que se le superpusieron los datos obtenidos del experimento (cuadros) para la cantidad de catalizador considerado.

En la misma puede verse que la concordancia de la curva teorica con la experimental es bastante buena.

CAPITULO 5.- DISCUSION, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Se ha podido hacer el seguimiento de la cinética de agregación de los soles de silicio mediante la técnica DLS; y se ha observado a partir de las gráficas del perfil de tamaños de las partículas, que a lo largo del proceso Sol-Gel existen tres regímenes diferentes.

En el primer régimen se ve que al principio de la reacción el sistema se encuentra fuera del equilibrio termodinámico, y se producen oscilaciones no lineales en el tamaño de las partículas que se forman como producto de la reacción [64,70] (figura 6). Este tipo de oscilaciones se debe al comportamiento inestable del sistema debido a la naturaleza autocatalítica de una de las reacciones del proceso Sol-Gel.

El proceso consta de dos tipos de reacciones: hidrólisis y polimerización de tal manera que el agua aparece como reactante y como producto.

Una de las reacciones de polimerización es autocatalítica; el hecho de que el proceso sea autocatalítico es lo que produce las inestabilidades en la reacción de tal manera que se hace negativa la entropía producida por el sistema [69].

Las oscilaciones se deben a la competencia entre la homogeneización de los componentes químicos debida a los procesos de difusión libre por un lado y por el otro a la localización espacial debida a perturbaciones locales de los procesos químicos, causadas éstas por la reacción autocatalítica con el agua.

Al inicio de la reacción se observa un comportamiento que es característico del tipo de procesos en estudio, en sistemas Sol-Gel ya que para diferentes parámetros químicos y físicos; el comportamiento es similar [64-66].

El segundo régimen se alcanza cuando las concentraciones de los reactantes se reducen a medida que avanza la reacción. En este estado el sistema se encuentra cerca del equilibrio.

En esta parte las oscilaciones en el tamaño de las partículas se han amortiguado y el sistema se encuentra en un estado de régimen estacionario; caracterizado porque el tamaño de las partículas se mantiene prácticamente constante (figura 6). En este estado del sistema, la intensidad de la luz relativa dispersada crece prácticamente de manera lineal con el tiempo de reacción.

Dado que en este régimen el tamaño de las partículas se mantiene prácticamente constante y el incremento en la intensidad relativa dispersada solo puede deberse a un incremento en el número de los soles del sistema, entonces se deduce que en esta parte de la reacción el número de los soles se incrementa a medida que avanza el proceso.

Cuando la densidad del número de soles se aproxima a la concentración de saturación, el tamaño de las partículas crece muy rápidamente debido a que se empiezan a tocar y a ligarse entre ellas para formar estructuras más grandes; éstas estructuras se mantienen debido a que el sistema se encuentra en un estado cercano al equilibrio.

Esta es una manera de caracterizar el proceso Sol-Gel, ya que el perfil de gelación depende fuertemente de parámetros como: el pH la temperatura, el tipo de catalizador, las concentraciones de los precursores, etc.

En este último estado, la viscosidad de la solución crece como una ley de potencias dependiente del tiempo de reacción [65].

La viscosidad del sistema se debe al incremento en el número de los soles y no al incremento en el tamaño de las partículas, de ésta manera se llega al régimen de gelación.

Para cada una de las cantidades de catalizador empleadas en las corridas experimentales se observa el mismo comportamiento, lo que es característico de este tipo de procesos [64-66].

De las gráficas de la figura 9, puede verse que el tiempo de gelación varía inversamente con la cantidad de sal esto es, a mayores cantidades de catalizador menores tiempos de gelado en las muestras.

En la gráfica de la figura 11, se puede ver que los factores de ajuste para obtener la curva maestra muestran una dependencia muy cercana a la lineal con las cantidades de sal empleadas en las corridas experimentales, esto puede deberse a que el tipo de sal empleada induce una gelación rápida en el tipo de sistemas estudiados aquí.

Se obtuvo una curva maestra mediante la variación de la cantidad de sal usada como catalizador en la reacción. (figura 10).

Se pudo predecir el comportamiento de gelación para una muestra con una cantidad de sal hipotética como se ve en la figura 12 lo que comprueba la "linealidad" entre los factores de ajuste y las cantidades de catalizador empleadas.

5.1.- PERSPECTIVAS.

Se sabe que el tiempo de gelación en soles de Silicio es una cantidad crucial en las propiedades de los geles obtenidos por la vía Sol-gel para sus corrientes y potenciales aplicaciones en diversas ramas de la industria; éste parámetro depende de varios factores como el pH, la cantidad de catalizador, el tipo y la cantidad de solvente, la temperatura, la cantidad de agua [64-66], etc.

De lo anterior se deriva la importancia del estudio de tales sistemas con miras a una amplia y profunda aplicación e impacto en la industria, en particular en petroquímica, en diagnóstico, óptica y electrónica, materiales de alta tecnología, etc.

REFERENCIAS.

- [1] L. L. Hench and J. K. West., Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- [2] Sergei Braun, Sara Rappoport, Rivka Zusman, David Avnir and Michael Ottolenghi; Mat. Lett. 10 (1990) 1-2.
- [3] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science. The physics of chemistry of sol-gel processing (Academic Press, New York 1989)
- [4] J.J. Ebelmen, Ann., 57(1846) 331.
- [5] Geffcken and E. Berger, German Patent 736 411(May 1939).
- [6] H. Schroeder, Phys. Thin Films, 5(1969) 87-141.
- [7] T. Graham, J. Chem. Soc., 17(1864) 318-327.
- [8] C.B. Hurd, Chem. Rev., 22(1938) 403-422.
- [9] S.S. Kistler, J. Phys.Chem., 36(1932) 52-64.
- [10] R.H. Ewell and H. Insley, J. Res. NBS, 15(1935) 173-186.
- [11] R.M. Barrer and L. Hinds, Nature, 166(1950) 562.
- [12] R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 39[4] (1956) 145-146.
- [13] R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 52[6] (1969) 344.
- [14] R. M. Dell, in Reactivity of Solids, eds. J.S. Anderson, M.W. Roberts, and F.S. Stone (Chapman and Hall, N.Y., 1972) 533-566.
- [15] J. L. Woodhead, Silicates Ind., 37(1972) 191-194.
- [16] L. Levene and i.M. Thomas, U.S. Patent 3,640,093 (February 8, 1972).
- [17] H. Dislich, Angewandt Chemie, 10 [6] (1971) 363-370.
- [18] E. Wainer, German Patent 1,249,832 (April 11, 1968).
- [19] H.G. Sowman, U.S. Patent 3,795,524 (March 5, 1974).
- [20] S. Horikuri, K. Tsuji, Y. Abe, A. Fukui, and E. Ichiki, Japanese patent 49-108325 (October 15, 1974).
- [21] B.E. Yoldas, J. Mater. Sci., 10(1975) 1856-1860.
- [22] B.E. Yoldas, J. Mater. Sci., 12(1977) 1203-1208.
- [23] M. Yamane, A. Shinji, and T. Sakaino, J. Mater. Sci., 13(1978-870).
- [24] K. A. Adrianov, Metal organic polymers (Wiley, New York, 1965).
- [25] R. K. Iler, The chemistry of silica (wiley, New York, 1979).
- [26] W. Geffcken and E. Berger. Deutsches Reichpatent 736411(May 6, 1939). Assigned to Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Jena.

- [27] S. G. Shyu, T. J. Smith, S. Baskaran and R. C. Buchanan en *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds; C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988) 767.
- [28] N. Thoge, A. Matsuda, T. Mimami, Y. Matsuno, S. Katayama and Y. Ikeda., *J. Non-Cryst. Solids*. 100 (1987)
- [29] J. Fukusima; *Yogyo Kyoaisi*, 83 (1975) 204.
- [30] S. Hirano and K. Kato, *J. Non-Cryst. Solids*.
- [31] W. W. Davison, S. G. Shyu, R. D. Roseman and R. C. Buchanan en *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds., C. J. Brinker and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa. 1988) 797.
- [32] H. Schmidt and B. Seiferling en *Better Ceramics Through Chemistry II*, Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa. 1986) 739.
- [33] H. Schmidt en *Better Ceramics Through Chemistry*. Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich. (Elsevier, New York, 1984) 327.
- [34] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Phillip and K. Deichmann en *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988) 651.
- [35] F. Hayashi and A. Iwai, Japanese Patent 88182222 A2: JP 63182222, July 27, 1988.
- [36] M. Toki, S. Miyashita, S. Kanbe and A. Kochi, *J. Non-Cryst. Solids* 100, (1988) 479.
- [37] M. Yamane, J. B. Caldwell and D. T. Moore en *Better Ceramics Through Chemistry II*, Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986) 765.
- [38] M. Yamane, J. B. Caldwell and D. T. Moore. *J. Non-Cryst. Solids* 85(1986) 244-246.
- [39] *Aerogels*, Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlin, 1987) 347.
- [40] J. Fricke, en *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Ed. L. C. Klein, (Noyes, Park Ridge, N. J. 1988) 226.
- [41] W.C. Stevens, U.S. Patent 4738896 A, April 19, 1988.
- [42] V. Baran, K. Stanberg, M. Tympl, ang J. Kinzelova, *J. Nucl. Mat.* 58(1975) 59-66.
- [43] *Proceedings of the Symposium of Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles*, Gatlinburg, TN, May 1970, Oak Ridge National Laboratory Report CONF-700502 (1970).
- [44] I.M. Thomas U.S. Patent 3709833, January 9, 1973.

- [45] C.J.R. Gonzalez Oliver, M. Schneider, K. Nawata, and H. Kusano *J.Non-Cryst. Solids*, 100(1988) 274.
- [46] S. Sakka in *Sol-Gel Tecnology for thin Films, Fibers, Preforms Electronics, and Speciality Shapes*, L.C. Klein (Noyes, Park Ridge N.J., 1988) 140.
- [47] J. J. Lannuitti and D.E. Clark in *Better Ceramics Through chemistry*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Elsevier New York, 1984) 369.
- [48] *Ibid.* 375.
- [49] J.H. Adair, S.A. Touse, and P.J. Melling, *Am Ceram. Soc. Bull.*, 66 [10] (1978) 1490-1494.
- [50] J.C. Withers, R.O. Loufty, and K.L. Stuffle, *European Patent App.* EP 379673 A2, August 24, 1988.
- [51] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie in *Better Ceramics through Chemistry II*, Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (*Mat. Res. Soc; Pittsburgh*, Pa 1986) 809.
- [52] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie *Mat. Sci. Research* 20 (1986) 187-194.
- [53] B. I. Lee and L. L. Hench in *Beter Ceramics through Chemistry II* Eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (*Mat. Res. Soc; Pittsburgh*, Pa 1986) 815.
- [54] B. I. Lee and L. L. Hench, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 8 (1987) 685-692.
- [55] A. Makishima and T. Tani *J. Of Ceram. Soc;* 69 (1986) C-72-74.
- [56] L. C. Klein in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes* Ed. L. C. Klein (noyes, Park Ridge, N. J. 1988) 382.
- [57] T. Hanada, H Fukaya, and S. Sugawua, *Fire Sci. and Tech.* 3 (1983) 1-12.
- [58] S. J. Teichner in *Aerogels*, Ed. J. Fricke (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986) 22.
- [59] M. Astier, A. Bertrand, D. Bianchi, A. Chenard, G. Pajonk, M. B. Taghavi, S. J. Teichner and B. L. Villemain in *Preparation of Catalyst* Eds. B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet (Elsevier Amsterdam, 1976) 315.
- [60] M Formenti, J. Juillet, P. Meriaudeau and S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France* (1972) 69.
- [61] M. B. Taghavi, G. Pajonk and S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France* (1978) 302.
- [62] M. B. Taghavi, G. Pajonk and S. J. Teichner, *J. Coll. Interf. Sci.* 71 (1979) 451.

- [63] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic of Light Scatteing*. (Wiley, New York, 1976).
- [64] Ruben Arroyo, Antonio Campero and Rogelio Rodriguez, *Materials Letters*, 16 (1993) 89-85.
- [65] Ruben Arroyo and Rogelio Rodriguez, *J. of Non-Christ. Solids* 151 (1992) 229-235.
- [66] Rogelio Rodriguez, Ruben Arroyo and Pastora Salinas, *J. of Non-Christ. Solids*, 159 (1993) 73-79.
- [67] *Classical Electrodynamics*; Jackson, John David, 2nd. Edition, John Wiley & Sons, New York (1975).
- [68] Dennis E. Koppel, *J. Of Chem. Phys.* 57, 11 (1972) 4814-4820.
- [69] P. Glansdorff & I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. (Wiley-Interscience, New York, 1971).
- [70] Rogelio Rodriguez, Mario Flores, Jacobo Gómez y Victor castaño en; *Mat. Lett.* 15 (1992) 242-247.