

37  
2ep

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"ZARAGOZA" CAMPO: II

**"DESARROLLO EXPERIMENTAL DE  
MATERIALES INORGANICOS DE  
Si-Ti-Zr"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A:  
LUCILA VALDEZ CASTRO

ASESOR: DR. JUAN MENDEZ VIVAR



LO HUMANO  
ES  
DE FUENTE REFLEXION

México, D. F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

258350



## **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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*  
JEFATURA DE INGENIERIA QUIMICA  
OF/082/027/97

*C. Lucila Valdez Castro*  
P r e s e n t e .

*En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:*

*Presidente: I.B.Q. Lorenzo Rojas Hernández*

*Vocal: Dr. Juan Méndez Vivar*

*Secretario: I.Q. José Luis Macías Pérez*

*Suplente: I.Q. Andrés Aquino Canchola*

*Suplente: I.Q. José Antonio Zamora Plata*

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
*México, D.F., 12 de Septiembre 1997*

*Ing. Magín Enrique Juárez Villar*  
*Jefe de la Carrera*

*Irm*

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ZARAGOZA" CAMPO: II

TESIS

"DESARROLLO EXPERIMENTAL DE MATERIALES

INORGANICOS DE Si-Ti-Zr"

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA: LUCILA VALDEZ CASTRO

ASESOR: Dr. JUAN MENDEZ VIVAR

México, D. F., 1998.

El presente Trabajo se realizó gracias a:

\* El apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT (Beca 400200-5-5397A).

\* La Universidad Nacional Autónoma de México.

*Porque tengo poco que pedir y tanto que agradecer.*

A mi Madre **Maria Magdalena Castro López**  
Por la confianza, apoyo incondicional, por su amor, que hoy se ve  
que su esfuerzo y sacrificios no han sido en vano.

A mi Padre **José Inés Valdez de Dios**  
Por su apoyo, paciencia y la confianza que deposito en mí para  
que hoy vea realizada una de mis más grandes metas.

A mi Esposo **Roberto Mendoza Serna**  
Por su gran amor, apoyo y el valioso tiempo que me ha dedicado,  
interesado en el logro de esta meta tan anhelada.

A mis hijas: **Lucila Sharim, Nubia Ashanti y Arantxa  
Ofelia**  
Por su gran amor.

A mis Hermanos: **Martin, Inés, Victor Manuel y Maria  
Magdalena**  
Por su comprensión y apoyo en todo momento.

Al **Dr. Juan Méndez Vivar**  
Por su enseñanza, consejos y el valioso tiempo que me ha  
dedicado.

Al **Sr. Cesar Ernesto Roquero García**  
Por toda la ayuda y apoyo que me ha brindado.

**" A todos Muchas Gracias "**

## INDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCION	2
- El Proceso Sol-Gel y sus Aplicaciones.	5
- Gelación, Estudios Teóricos y Experimentales.	8
II. ANTECEDENTES DE LOS MATERIALES	20
- Oxidos Mixtos.	21
- Materiales de bajo Coeficiente de Expansión Térmica.	28
- Estabilidad Mecánica y Química.	29
III. PROPUESTA EXPERIMENTAL	32
- Selección del Precursor.	33
- Obtención de un Sistema Homogéneo.	39
IV. GELACION DE MATERIALES DE Si-Ti-Zr	45
- Estudio de la Viscosidad.	45
- Tiempos de Gelación.	51
- Diagrama de Fases.	53
V. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES	57
- Espectroscopía Infrarroja.	57
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (Reflectancia Difusa).	62
VI. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.	67
VII. CONCLUSIONES	71
VIII. APENDICE	72

## RESUMEN

Esta tesis se realizó en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, en los Laboratorios del Departamento de Química con el fin de desarrollar una metodología experimental para producir materiales inorgánicos de Si-Ti-Zr. Se usó el proceso sol-gel para la obtención de estos materiales poliméricos. Este proceso ofrece importantes ventajas en la preparación de materiales cerámicos tales como óxidos mixtos ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) con respecto al proceso tradicional de fusión. En esta forma es posible preparar materiales con propiedades de importancia tecnológica.

En el Capítulo I se establece el objetivo del presente trabajo y se describe un breve marco teórico sobre el proceso sol-gel, sus ventajas y posibles aplicaciones. En el Capítulo II se resume la información sobre los óxidos mixtos y se mencionan algunas de sus propiedades. En el Capítulo III se describe la propuesta experimental para obtener el sistema Si-Ti-Zr por el método sol-gel. En el Capítulo IV se reportan los valores de viscosidad, tiempo de gelación y zona de miscibilidad de los soles obtenidos de Si-Ti-Zr. En el Capítulo V se reportan técnicas de caracterización que permiten identificar el material obtenido. En el Capítulo VI se discuten los resultados sobre los parámetros antes mencionados. El Capítulo VII son las conclusiones obtenidas sobre el presente trabajo. Finalmente en el Capítulo VIII se definen algunos de los conceptos utilizados, con el objeto de facilitar la lectura.



## I. INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo fue preparar un sistema formado por: óxido de Silicio, óxido de Titanio y óxido de Zirconio por el método sol-gel, partiendo de precursores metal orgánicos (alcóxidos), para la obtención de un material con propiedades de importancia tecnológica tales como: índice de refracción graduado, estabilidad térmica, y estabilidad mecánica.

Algunas aplicaciones de estos materiales son: preparación de películas y recubrimientos, obtención de fibras, composites y geles.

Objetivos particulares:

1. Desarrollar una técnica experimental para preparar soles homogéneos de Si-Ti-Zr.
2. Variar las composiciones de Si, Zr y Ti para establecer cuáles son los límites en que se obtienen soles homogéneos.
3. Caracterizar los soles y geles por técnicas espectroscópicas.

Todos los materiales están constituidos por átomos; estos a su vez están compuestos por protones, neutrones y electrones. Por lo tanto, sobre una base simplificada, todos los elementos están compuestos por una combinación de protones y neutrones en un núcleo rodeado de electrones. Es importante que el egresado de una carrera de Ingeniería comprenda la estructura atómica de los materiales (la manera en que los átomos están dispuestos y cómo se mantienen juntos) ya que estos factores determinan las distintas propiedades de los materiales.

Frecuentemente se clasifica a los materiales según tengan estructuras moleculares, cristalinas o amorfas. En una estructura cristalina los átomos forman grupos regulares y repetidos llamados cristales. Los materiales amorfos tienen estructuras no cristalinas en las cuales puede existir un orden atómico de corto rango. Los materiales amorfos pueden consistir de partículas diminutas que presentan orden en distancias muy cortas. Algunos ejemplos de estos materiales son: los líquidos, el asfalto, el alquitrán, y el vidrio [1]. Aunque las fases no cristalinas sólidas son las más importantes en el uso práctico de la mayoría de los materiales, también los gases y los líquidos deben tomarse en cuenta.

Los diversos métodos en que los líquidos se emplean en la ciencia de los materiales son: como materia prima, productos intermedios o agentes transmisores de calor. La clasificación de los líquidos se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de Líquidos.

TIPO	EJEMPLO	USO TIPICO
Monoatómico.	Helio (He), Argón (Ar).	Helio líquido para fines criogénicos.
Molecular.	Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), Tetracloruro de carbono (CCl <sub>4</sub> ).	Benceno como disolvente de sustancias orgánicas.
De moléculas asociadas.	Amoniaco (NH <sub>3</sub> ), agua.	Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
Iónico (sales fundidas).	Carbonato de litio (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).	Pilas eléctricas de combustión.
Polimérico.	Polímeros orgánicos, óxidos fundidos (p. ej. SiO <sub>2</sub> ).	Tecnología de polímeros y de vidrio.
Metálico.	Hierro (Fe), sodio (Na).	Fabricación de acero en plantas de energía nuclear.

## HISTORIA

El primer alcóxido preparado fue el tetraetoxisilano (TEOS) y se obtuvo a partir de  $\text{SiCl}_4$  con etanol por Ebelmen en 1845 [2], aunque este material no fue de interés en la química de la época. En 1930 Geffcken empleó alcóxidos para la preparación de películas de óxidos [3]. En 1932 Kistler, utilizó un secado supercrítico para producir aerogeles como sustratos catalíticos [4]. En 1950 D. Roy y R. Roy desarrollaron el primer sistema multicomponente a partir de: TEOS y  $\text{M}(\text{NO}_3)_n$  donde M: metal [5]. En 1969 H. Schroeder describió detalladamente una serie de estudios realizados en la compañía Schott Glass en la década 1950 relativos al uso de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  puros y combinados como películas empleadas en óptica [6]. De 1960-70 Levene y Thomas [7] y por otro lado Dislich [8] desarrollaron en forma independiente los mecanismos de reacción de hidrólisis y condensación de alcóxidos para la preparación de vidrios multicomponentes. En la década de los setenta Yoldas [9], desarrolló la hidrólisis y la condensación de alcóxido de aluminio. La primera película ferroeléctrica ( $\text{BaTiO}_3$ ), fue preparada por el método sol-gel en 1975 por Fukushima [10]. La primera síntesis de alcóxidos derivados del boro lo reportó Tohge [11] en 1984.

En 1984 utilizaron por primera vez el método sol-gel para la síntesis de vidrios del sistema multicomponente  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , Congshen, Lisong, Fuxi y Jiang, utilizando como precursores  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , [12]. Posteriormente los autores W. Beier, et al. y Wies et al., también prepararon el sistema:  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , a partir de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , y  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ , publicando tres artículos [13, 15].

Se denomina sol-gel a gran número de procesos que involucran una solución, (sol) que se transforma en un gel mediante un proceso de polimerización.

El proceso sol-gel consiste en las reacciones de hidrólisis y

condensación empleando alcóxidos metálicos para obtener polímeros inorgánicos.

## EL PROCESO SOL-GEL Y SUS APLICACIONES

El proceso sol-gel ofrece la posibilidad de preparar sólidos amorfos a bajas temperaturas en sistemas en que es difícil preparar mezclas homogéneas por el método de fusión, el cual requiere de alta temperatura para la obtención de óxidos. Este proceso sol-gel ha despertado el interés de científicos de diferentes áreas; como las ciencias Físicas (estudio de la geometría fractal de los polímeros), ciencias Químicas (estudio del mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación), y de Ingeniería (estudio de flujo de fluidos a través de una estructura porosa) con el objeto de preparar nuevos materiales con aplicaciones tecnológicamente importantes, que disminuyan los costos y tiempos de operación. Se trata pues, de un campo multidisciplinario que está dentro de la ciencia de los materiales [16].

El proceso sol-gel proporciona un control químico de la velocidad de las reacciones que ocurren durante una polimerización (gelación), la cual puede ilustrarse en la Fig. 1.1. Sol-Gel, es el nombre aplicado a gran número de procesos que involucran una solución o SOL (solución coloidal que se puede definir como una dispersión de partículas las cuales tienen un diámetro generalmente de  $1-10^3$  nm en un medio líquido) el cual pasa a formar un gel o masa rígida que es un sistema polimérico mediante reacciones de hidrólisis y condensación.

Las ventajas de preparar vidrios por el método sol-gel, con respecto a los métodos tradicionales son:

- Los vidrios se preparan a bajas temperaturas.

- Se logra una alta homogeneidad a escala molecular debido al control químico de las velocidades de reacción, así como alta pureza.

- El control de la porosidad de los sólidos finales y de su índice de refracción.

Las siguientes ecuaciones describen el proceso que transforma al sol en gel utilizando como precursor el tetraetoxisilano (TEOS).

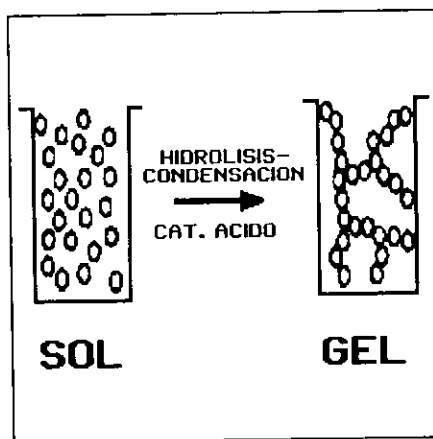
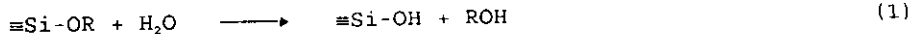
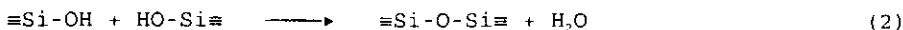


Fig. 1.1 El proceso de polimerización mediante el método Sol-Gel.

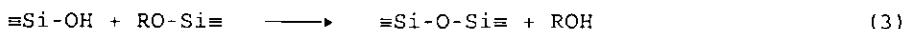
Reacción de hidrólisis



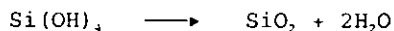
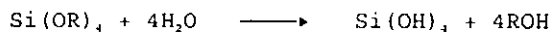
Reacción de condensación con producción de agua



Reacción de condensación con producción de alcohol



Donde R es un grupo alquilo (como  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , etc.). En realidad las ecuaciones 1, 2 y 3 ocurren simultáneamente y en general no se llevan a cabo en su totalidad. Teóricamente se requieren de cuatro moles de agua por mol de TEOS para una hidrólisis total; sin embargo se producen dos moles de agua cuando una molécula de TEOS se convierte en  $\text{SiO}_2$ , de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Los productos intermedios son los grupos silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), los grupos etóxido ( $\equiv\text{Si-OCH}_2\text{-CH}_3$ ) y al concluir la hidrólisis se tendría ácido silícico ( $\text{Si(OH)}_4$ ), pero la hidrólisis no es total, ya que en cuanto inicia la reacción de hidrólisis ec. (1) y se tienen productos, estos reaccionan para formar oligómeros de siloxano ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) ecs. 2 y 3. Las reacciones de condensación producen moléculas de agua y alcohol. El proceso continúa hasta completar la polimerización o gelación [17].

Existen varias formas de definir el tiempo de gelación. Una de ellas es considerar el período en que el sol se convierte en gel, a partir del momento en que se inicia la polimerización y hasta que se forma el último enlace en el polímero. Como en la práctica es difícil determinar en qué momento finaliza el proceso, se considera que el gel se ha formado completamente cuando el polímero es una masa viscosa que ya no fluye.

## GELACION, ESTUDIOS TEORICOS Y EXPERIMENTALES

La homogeneidad de un gel depende únicamente de las condiciones en que se lleva a cabo la hidrólisis. Los parámetros que influyen en la homogeneidad son:

- La estructura del precursor, el cual puede ser un monómero o un oligómero; su reactividad química y la secuencia de adición en la reacción.
- La naturaleza del disolvente y la solubilidad del precursor en el disolvente.
- La concentración del agua y en qué forma se adiciona.
- El pH del medio de reacción, el cual está determinado por el tipo de catalizador empleado, ácido o básico.
- La temperatura de reacción.

### LA ESTRUCTURA DEL PRECURSOR

El alcóxido empleado es importante ya que entre más ramificado es el grupo alcóxido, más lenta es la hidrólisis. A continuación se presenta una tabla donde se puede observar la importancia del tamaño del grupo alquilo en la hidrólisis del TEOS utilizando un catalizador ácido [18].

Tabla 1.2 Constante de Velocidad para la hidrólisis ácida de tetraalcoxisilanos  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en función del tamaño de los Grupos Alquilo.

GRUPO ALQUILO	Cte. de Velocidad $k \times 10^2 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+]^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5$	5.1
$\text{C}_3\text{H}_7$	1.9
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	0.83
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	0.30

#### NATURALEZA DEL DISOLVENTE

Los precursores generalmente se emplean disueltos, para lo cual se utilizan disolventes que pueden ser polares o no polares.

Tabla 1.3 Tipos de Disolventes Protónicos [19].

TIPO DE DISOLVENTE	CARACTERISTICAS	EJEMPLOS
Acido	Tendencia a ceder protones.	$\text{HF}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{CHOOH}$ , $\text{CNH}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .
Básico Anfiprótico	Tendencia a aceptar protones.  Tendencia a aceptar o a ceder protones.	$\text{NH}_3$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ , aminas.  $\text{H}_2\text{O}$ , alcoholes.
Aprótico	No tiene tendencia ni a ceder ni a aceptar protones.	$\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .



Los disolventes más polares, como los alcoholes se usan para solvatar especies de silicato tetrafuncionales [19]. Los disolventes menos polares tales como el dioxano o el tetrahidrofurano se pueden emplear en sistemas alquil sustituidos o parcialmente hidrolizados.

En el caso de  $Zr(OPr^n)$ , si se utiliza un disolvente prótico polar como el  $nPrOH$ , se obtiene como resultado un precipitado, pero si utilizamos un disolvente aprótico no polar como el ciclohexano, tendremos un gel homogéneo. Esto se debe a que usando ciclohexano se producen puentes alcóxido, permitiendo una hidrólisis controlada; en cambio, usando  $nPrOH$ , se produce una hidrólisis rápida, formando un producto altamente condensado [20].

#### CONCENTRACION DEL AGUA

La cantidad de agua utilizada en la hidrólisis se expresa mediante una relación molar de agua a metal llamada  $r$ . La gran reactividad que presentan los alcóxidos de metales de transición requiere que se procesen con estricto control de humedad, si se quieren obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

Pouxviel, et al. observaron que la hidrólisis en medio ácido de TEOS con una relación molar de agua  $r=0.3$  (poca agua), que en un tiempo de 5 hr existen cantidades considerables del monómero (TEOS); pero si se utiliza una relación molar de agua de  $r=4$  (cantidad media de agua), el monómero desaparece al cabo de 1 hr [21].

#### INFLUENCIA DEL CATALIZADOR

Los catalizadores (ácido o base) influyen en la velocidad de hidrólisis y condensación, y consecuentemente en la estructura

final de los productos condensados.

Los catalizadores ácidos protonan grupos alcóxidos cargados negativamente, formando buenos grupos salientes. La condensación catalizada con ácido va dirigida principalmente hacia los extremos y en menor medida a la parte media de la cadena polimérica, por lo tanto el resultado es un polímero lineal, con pocas ramificaciones.

La catálisis en medio básico produce nucleófilos fuertes. En este caso la cinética de condensación es muy grande comparada con la hidrólisis, por lo tanto da una estructura ramificada.

Algunos catalizadores son: Acidos minerales, amoniaco, HOAc, KOH, aminas, KF y HF. En la literatura se ha reportado que en la síntesis de óxidos mixtos la presencia de un alcóxido tal como el  $Ti(OEt)_4$ , cataliza la condensación de TEOS para formar  $SiO_2$ , produciendo un óxido poco homogéneo [22, 24]. Por esta razón el  $Ti(OEt)_4$  puede considerarse como un catalizador en la polimerización de TEOS. En gran parte, este efecto se debe a la estructura del  $Ti(OEt)_4$ , el cual es un oligómero. La fuerza y la concentración del ácido es una variable muy importante. Se puede observar en la fig. 1.2, cómo influyen diferentes catalizadores en la hidrólisis del TEOS cuando se mantiene constante la relación molar  $H_2O/Si$ ,  $r=4$ . En realidad la gráfica muestra que el tiempo de gelación depende del pH. Independientemente del tipo de ácido, la tendencia de las curvas es la misma, o sea que el tiempo de gelación depende específicamente del pH [25].

### Aplicaciones

Se derivan de las diferentes formas de obtención del gel (monolitos, películas, fibras, polvos) como se muestra en la Fig. 1.3. La característica principal de estos productos es la de ser uniforme a escala molecular y procesados a baja temperatura. Otras

ventajas se pueden ver en la Tabla 1.4.

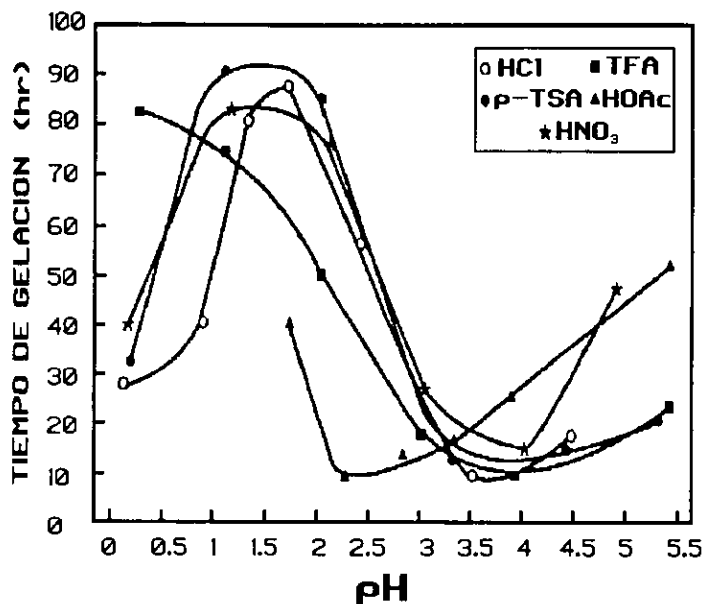


Fig. 1.2 Tiempos de Gelación del TEOS a diferentes pH y diferentes catalizadores. TFA: ácido trifluoroacético, p-TSA: ácido p-toluensulfónico.

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

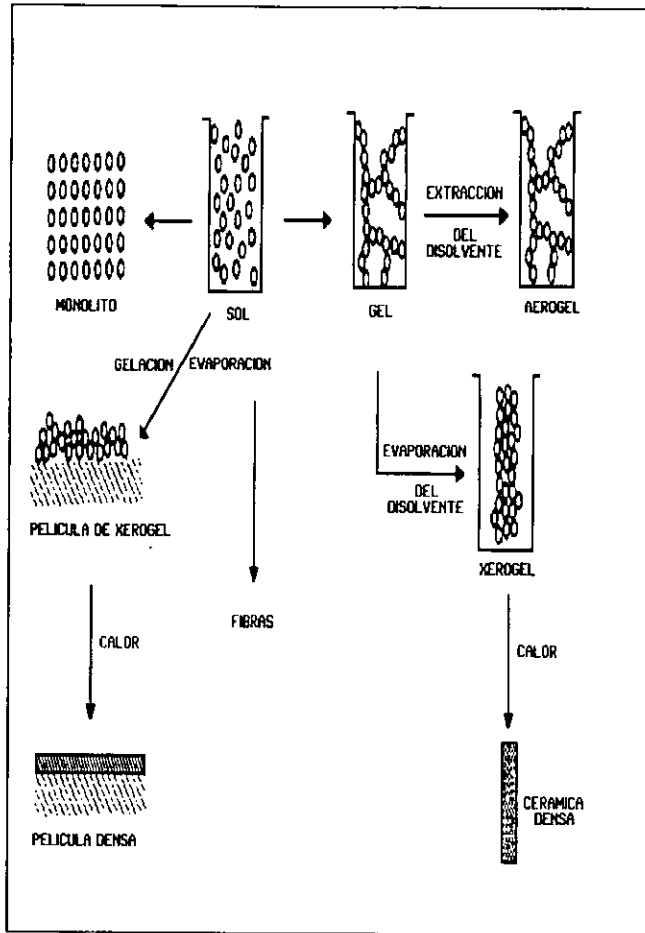


Fig. 1.3 Aplicaciones de los productos Sol-Gel.

Tabla 1.4 Ventajas del método Sol-Gel.

<b>ALGUNAS VENTAJAS DEL METODO SOL-GEL SOBRE METODOS CONVENCIONALES PARA PREPARAR VIDRIOS</b>
<ol style="list-style-type: none"><li>1.- Mayor homogeneidad de materia prima.</li><li>2.- Mayor pureza de materia prima.</li><li>3.- Baja temperatura de preparación:<ol style="list-style-type: none"><li>a) Ahorro de energía.</li><li>b) Mínimas pérdidas por evaporación.</li><li>c) Mínima contaminación del aire.</li><li>d) No hay reacciones con los envases.</li><li>e) Se evita la separación de fases.</li><li>f) Se evita la separación por cristalización.</li></ol></li><li>4.- Se obtienen nuevos sólidos no cristalinos con propiedades diferentes a las de los vidrios normales.</li><li>5.- Se obtienen nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.</li><li>6.- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del gel.</li><li>7.- Productos especiales tales como películas.</li></ol>

#### 1. PELICULAS Y RECUBRIMIENTOS

Los materiales se obtienen por el proceso sol-gel como se muestra en la Fig. 1.3. Con éste proceso se han obtenido películas con un espesor inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Se pueden recubrir sustratos de las formas más variadas como tubos, varillas, etc. Un ejemplo de recubrimiento óptico es el desarrollado para vidrios empleados en ventanas de edificios compuestos de IROX<sup>R</sup> ( $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ ) donde el  $\text{TiO}_2$  controla la reflectividad y el Pd controla la absorbancia. En este tipo de aplicaciones el factor crítico es el control del espesor de la película y el índice de refracción. Otras aplicaciones son la preparación de rejillas de difracción y en discos de memoria óptica.

## Películas electrónicas

Livage ha revisado las propiedades electrónicas de los óxidos de metales de transición ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ). El  $\text{V}_2\text{O}_5$  tiene aplicaciones comerciales como recubrimientos en películas fotográficas para eliminar la electricidad estática [26, 29].

Se han obtenido películas ferroeléctricas en materiales de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbTiZrO}_5$ ,  $\text{PbLaTiZr}$  [10]. La posibilidad de orientación a través de procedimientos fisicoquímicos es muy atractivo para aumentar corrientes críticas en películas superconductoras.

## Películas protectoras.

En general las películas preparadas por el método sol-gel parecen ser adecuadas en aplicaciones de protección-pasivación puesto que se pueden obtener capas densas libres de hoyos; adicionalmente las películas son compatibles con el sustrato [30, 31].

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

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

Schmidt y colaboradores [32, 34], han podido depositar películas gruesas densas a bajas temperaturas (aproximadamente a  $120^\circ\text{C}$ ) sin fisuras, que pueden combinar la dureza de las cerámicas, con la resistencia de los polímeros orgánicos.

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

#### Películas porosas

El control de volumen del poro permite que el índice de refracción sea optimizado para aplicaciones antirreflejantes [35]. El control del tamaño de poro y el área específica conducen a aplicaciones como sensores o superficies catalíticas.

## 2. MONOLITOS

Son geles masivos o de bulto ( $\geq 1$  mm), puestos en un molde para darle forma y procesado sin la formación de fracturas ver. Fig. 1.3. Son potencialmente importantes porque se les puede dar formas complicadas y se consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

Aplicaciones: lentes, vidrios con índice de refracción graduados (GRIN). Los vidrios GRIN se usan principalmente en lentes para fotocopiadoras compactas, endoscopios y para reproductores de discos compactos [36]. El problema que se presenta y es necesario resolver, es la fractura durante el secado.

## 3. POLVOS GRANOS Y ESFERAS

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

controlada y homogeneidad a escala molecular. Las compañías 3M y Norton producen granos abrasivos de  $Al_2O_3$ , desde 1982 [37, 38].

#### 4. FIBRAS

Se pueden obtener a partir de soles viscosos obtenidos a partir de alcóxidos en medio ácido y con relaciones  $H_2O/M$  pequeñas; sin embargo en este caso se obtienen estructuras microporosas, las cuales son adecuadas para obtener fibra de vidrio de alta pureza. Algunas aplicaciones potenciales son el reforzamiento, la producción de textiles refractarios y superconductores de alta temperatura. Un ejemplo son las fibras de  $ZrO_2$ , resistentes a los alcalís para reforzar concreto [39].

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

#### 5. MEMBRANAS

Las membranas son un tipo de barreras o filtros que sirven para separar componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos. Las membranas inorgánicas son películas cuyo espesor está en el orden de miles de Angstrom, que se obtienen a partir de soluciones coloidales o poliméricas de óxidos metálicos como  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc. Estas membranas se pueden depositar sobre sustratos porosos como alúmina, y en algunos casos se utilizan sin soporte. Las membranas inorgánicas tienen aproximadamente el 10% del mercado en la industria lechera y alimentaria. Otras aplicaciones de las membranas inorgánicas consisten en el tratamiento de proteínas de semillas de algodón y proteínas de harina de soya [40].



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

#### BIBLIOGRAFIA CAPITULO I

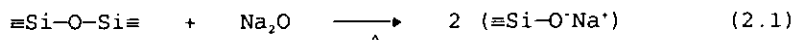
- [1] E. Paul DeGarmo, "Materiales y Procesos de Fabricación", Ed. Reverté Argentina.
- [2] M. Ebelmen, Ann., *Chim. Phys.*, **15**(1845)319.
- [3] N. Geffcken and E. Berger, German Patent. 736 411(May 1939).
- [4] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, **36**(1932) 52-64.
- [5] D. M. Roy and R. Roy, *Am. Mineralogist*, **40**(1955)147.
- [6] H. Schroeder in *Physics of Thin Films*, **5**(1969)87.
- [7] L. Levene and I. M. Thomas U.S. Patent, 3,640,093 (February 8, 1972).
- [8] D. H. Angew, *Chem.* **10**(1971)363.
- [9] B. E. Yoldas, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(1975) 286-290.
- [10] J. Fukushima, *Yogyo Kyoaishi*, **83**(1975) 204.
- [11] N. Tohge, G. S. Moore and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**(1984)95.
- [12] Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi and J. Zhonghong, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984), 105-115.
- [13] W. Beier and G. H. Frischat, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 121, (1988), p. 817.
- [14] W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**(1988) 531-537.
- [15] W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**(1990) 163-166.
- [16] C. J. Brinker and G. W. Scherer in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA 1990.
- [17] P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**(1988) 93-114.
- [18] [C351] R. Aelion, A. Loebel and I. Eirich, *J. Ame. Chem. Soc.*, **72**(1950) 5705-5712.
- [19] T. Moeller, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, S. A., (1961).
- [20] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, **18**(1988) 259-342.
- [21] J. C. Pouxviel, J. P. Beloil, and J. Y. J. *Non-Cryst. Solids*, **89**(1987) 345.
- [22] C. C. Lin and J. D. Basil in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986), p. 585.
- [23] J. D. Basil and C. C. Lin in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988), pp. 783-794.
- [24] J. D. Basil and C. C. Lin in *Better Ceramics Through Chemistry*

- III, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1988), pp. 49-55.
- [25] B. K. Coltrain, S. M. Melpoder, and J. M. Salva, *IV th Intl. Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Feb. 19-24, 1989.
- [26] J. Livage in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, NATO ASI series E, no. 141, ed. R. M. Laine (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1988), pp. 250-255.
- [27] J. Livage in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986), p. 717.
- [28] J. Livage and J. Lemerle, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **12**(1982) 103-122.
- [29] J. Livage in *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Elsevier, New York, 1984), p. 125.
- [30] C. G. Pantano, R. K. Brow, and L. A. Carman in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, ed. L. C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J., 1988), p. 110.
- [31] A. Nazeri-Eshghi, J. D. Mackenzie, and J-M. Yang in *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1988), p. 561.
- [32] H. Schmidt and B. Seiferling in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986), p. 739.
- [33] H. Schmidt *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Elsevier, New York, 1984), p. 327.
- [34] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Phillipp, and K. Deichmann in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988), p. 651.
- [35] C. J. Brinker in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, NATO ASI series E, no. 141, ed. R. M. Laine (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1988), p. 261.
- [36] M. Yamane, J. B. Caldwell, and D. T. Moore in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986), p. 765.
- [37] R. Bauer, European Patent App. 85106752.0, 0168606 A2, May 31, 1985.
- [38] R. Bauer, European Patent App. 85100506.6, January 18, 1985.
- [39] S. Sakka in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, ed. L. C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J., 1988), p. 140.
- [40] J. Méndez-Vivar, "Aplicaciones Industriales de las Membranas Inorgánicas", *Contactos*, 3ª Época, 1996, Num. 14, p. 14-19.

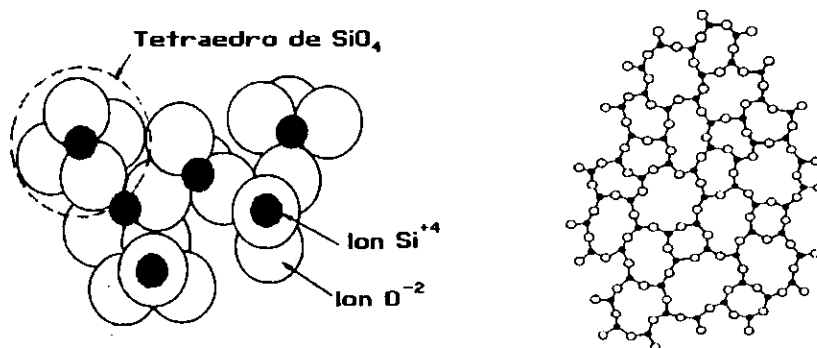
## II. ANTECEDENTES

### VIDRIOS DE OXIDOS.

Los objetos de "vidrio" que vemos a diario están hechos primariamente con silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Tanto la estructura como los enlaces de esta clase de vidrio son similares a los de los vidrios de  $\text{SiO}_2$ , y de los silicatos Fig. 2.1a. La estructura en red del vidrio puro  $\text{SiO}_2$ , se modifica en gran medida por la adición de varios óxidos. Por ejemplo, si al vidrio de sílice se le añade un óxido básico a altas temperaturas, como el óxido sódico  $\text{Na}_2\text{O}$ , se rompe un enlace de la red estructural por la siguiente reacción (2.1).

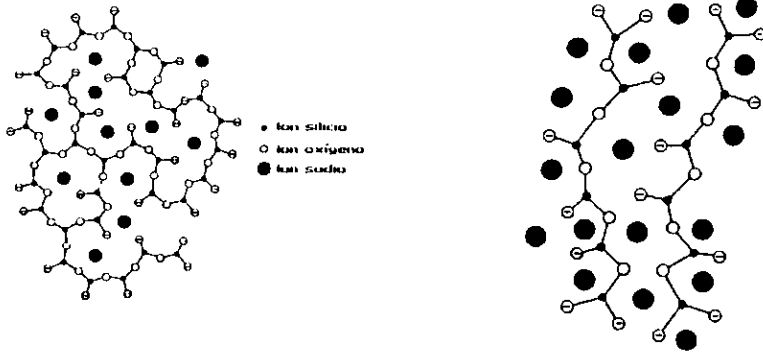


el ion sodio, relativamente móvil, ingresa en la estructura Fig. 2.1c. Lo que nosotros realizamos es modificar la red vítrea mientras ésta se forma, mediante la adición de los precursores de Ti y Zr.



a) Vista tridimensional de la red formada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , en vidrio silíceo.

b) Representación bidimensional de la red del vidrio silíceo.



c) Enlaces rotos en la red cuando el  $\text{SiO}_2$  se modifica por adición de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

d) Características de cadenas lineales de la composición de  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

Fig. 2.1 Ilustraciones esquemáticas de varias estructuras en vidrios de base silícea.

Se ha realizado la preparación de algunos óxidos mixtos, utilizando el método sol-gel el cual se desarrolla a temperatura ambiente. Algunos ejemplos de estos óxidos son  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . El proceso sol-gel permite el control de la microestructura y por lo tanto se puede evitar la separación de fases. De aquí que el proceso sol-gel sea ventajoso sobre los procesos convencionales de mezclado físico y de fusión a altas temperaturas donde se presentan problemas como los ya mencionados. Se ha logrado obtener soles homogéneos, estables mediante el entendimiento de los mecanismos de reacción de hidrolisis y condensación.

#### OXIDOS MIXTOS

La preparación de óxidos mixtos a partir de alcóxidos metálicos, consiste en:

- a) La preparación de soles mediante la hidrólisis de los alcóxidos metálicos.
- b) La mezcla de los componentes en las cantidades molares adecuadas.
- c) La gelación mediante reacciones de polimerización y condensación.
- d) El secado del gel.
- e) La calcinación del xerogel para formar un óxido mixto denso.

Las aplicaciones en ciencia de materiales y óptica incluyen la producción de vidrios de bajo coeficiente de expansión térmica, específicamente los que contienen  $TiO_2$ ; la deposición de películas y la fabricación de fibras, entre otros.

Los óxidos mixtos  $SiO_2-TiO_2$  y  $SiO_2-ZrO_2$  han sido preparados por el método sol-gel, usando etóxido de silicio, etóxido de titanio y n-propóxido de zirconio [1]. El objetivo de la síntesis de materiales heterometálicos es combinar las propiedades de los diferentes óxidos metálicos en un mismo producto.

El control de la distribución de los óxidos mixtos es necesario en materiales con aplicaciones electrónicas [2]. La incorporación de zirconia en vidrios de silicato es de interés porque aumenta su resistencia a la corrosión a especies químicas alcalinas y mejora sus propiedades de expansión térmica. La preparación mediante el proceso sol-gel se elige porque representa una ventaja en ahorro de energía, puesto que se requieren altas temperaturas para preparar vidrios de  $SiO_2-ZrO_2$  por métodos tradicionales [3]. En la Fig. 2.2 se presenta el diagrama de fases del óxido mixto  $SiO_2-ZrO_2$ .

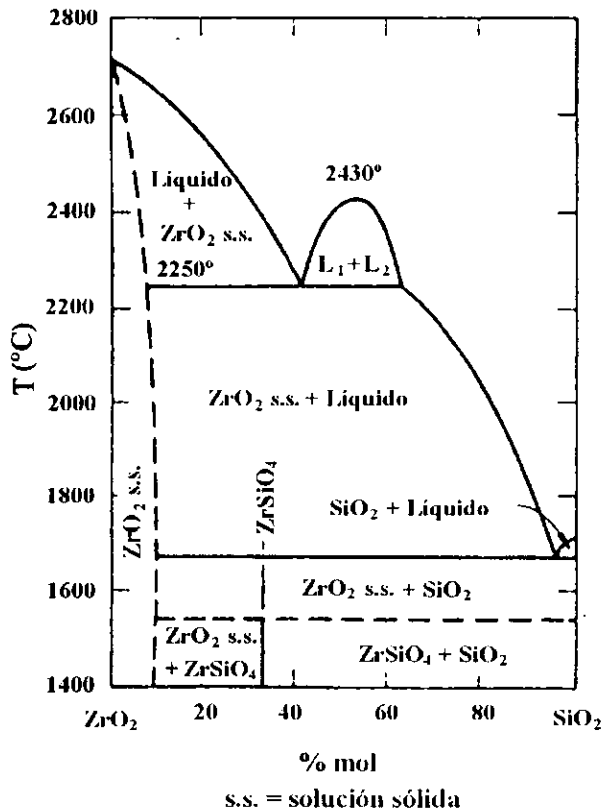


Fig. 2.2 Sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [4].

Los vidrios de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tienen extraordinarias propiedades las cuales son investigadas para su aplicación a nivel industrial. Tienen bajo coeficiente de expansión térmica y bajo índice de refracción. Estas dos propiedades de los materiales de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> son utilizados en la fabricación de piezas en la industria aeroespacial (revestimientos ópticos radiantes y telescopios reflectantes). Desafortunadamente, es muy difícil producir estos vidrios por procesos clásicos que incluyen la fusión de los óxidos

de silicio y de titanio [5]. En la Fig. 2.3 se presenta el diagrama de fases del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

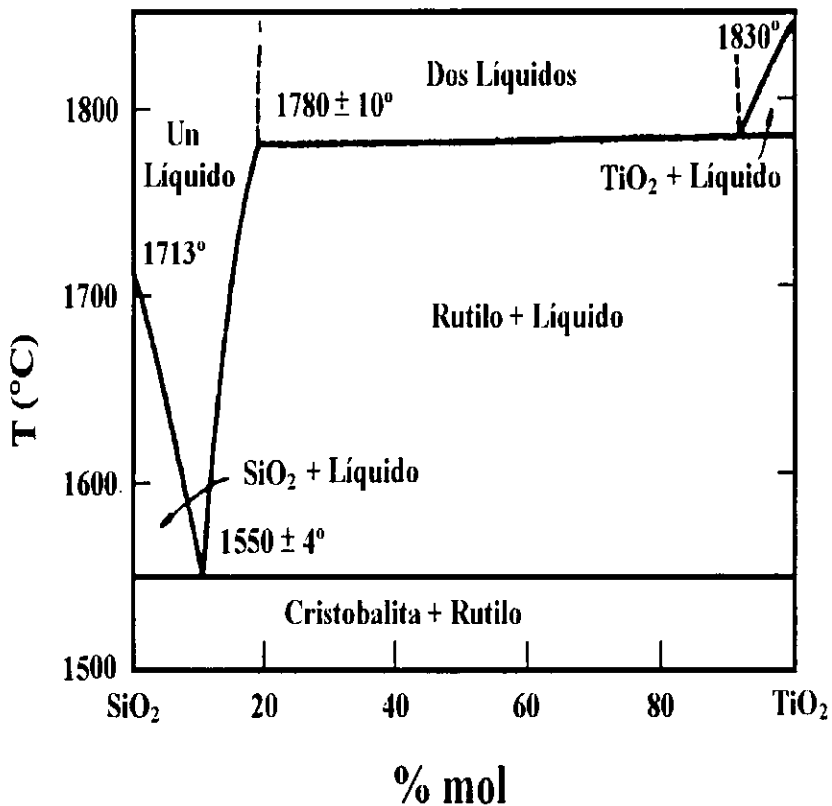


Fig. 2.3 Sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [6].

Los titanatos y zirconatos constituyen una de las más importantes familias de materiales ferroeléctricos usados para la producción industrial de elementos cerámicos. El titanato de zirconio policristalino ha sido investigado por sus elevadas

propiedades dieléctricas [7]. Como es muy difícil producir estos materiales por métodos convencionales, el proceso sol-gel se elige para su preparación [8]. En la Fig. 2.4 se presenta el diagrama de fases del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

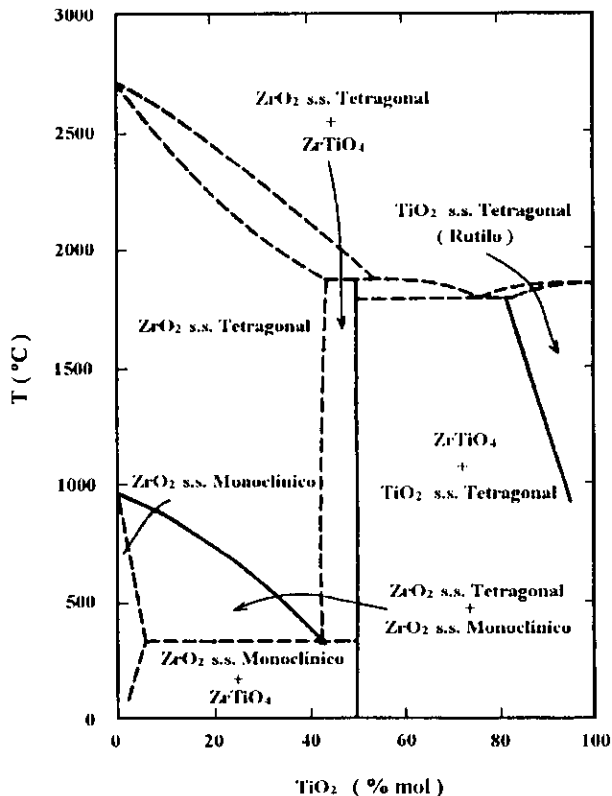


Fig. 2.4 Sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [9].

La información que se tiene en la literatura acerca del sistema vítreo  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtenido a partir de alcóxidos es muy escasa [10]. El sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  requiere muy elevadas



temperaturas. Además, puede ocurrir una cristalización y/o una separación de fases. En la Fig. 2.5 se presenta el diagrama de fases del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Variando el contenido de  $\text{TiO}_2$ , permite modificar el índice de refracción y reducir el coeficiente de expansión térmica. La incorporación de  $\text{ZrO}_2$ , en vidrios de silicato mejoran su resistencia química, específicamente a soluciones alcalinas [12].

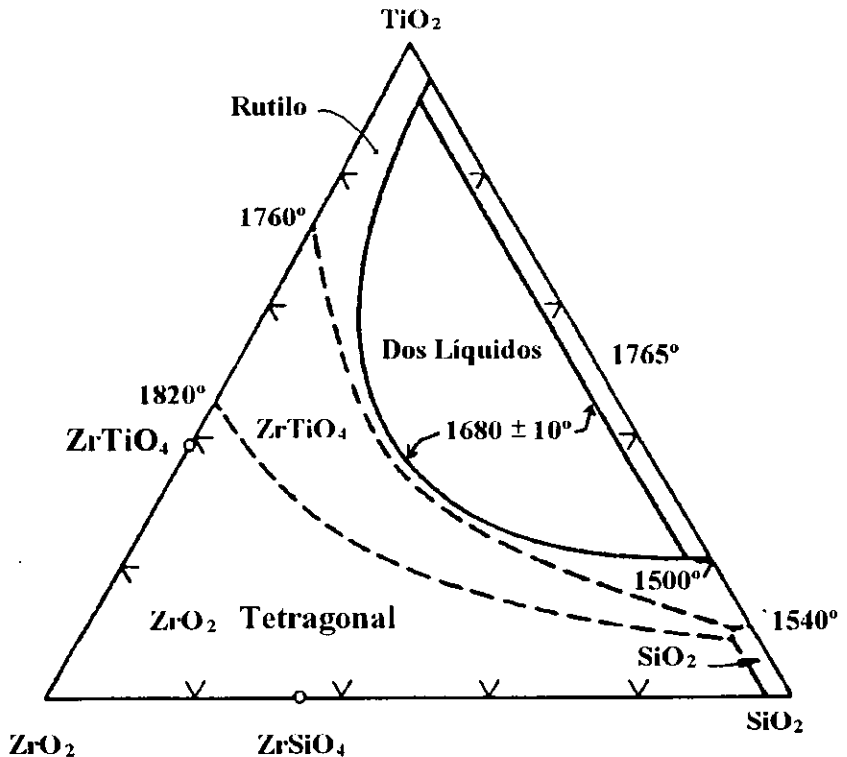


Fig. 2.5 Sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [11].

## Materiales Ópticos

Los materiales para aparatos ópticos tienen muchas propiedades, pero la más importante es la capacidad para transmitir la luz. Se llama transmitancia (o coeficiente de transmisión) al porcentaje de la cantidad de luz inicial de un haz que queda después de atravesar un material con 10 mm de espesor [13]. Aunque la transmitancia es inversamente proporcional a la absorbancia, también varía notablemente con la longitud de onda de la luz (Fig 2.6). El vidrio es el material óptico indispensable para uso en el espectro visible y se dispone en cientos de composiciones y "calidades". Algunas de las ventajas más importantes del vidrio son: resistencia al deterioro, adecuación para el tallado del lente y estabilidad de las propiedades ópticas.

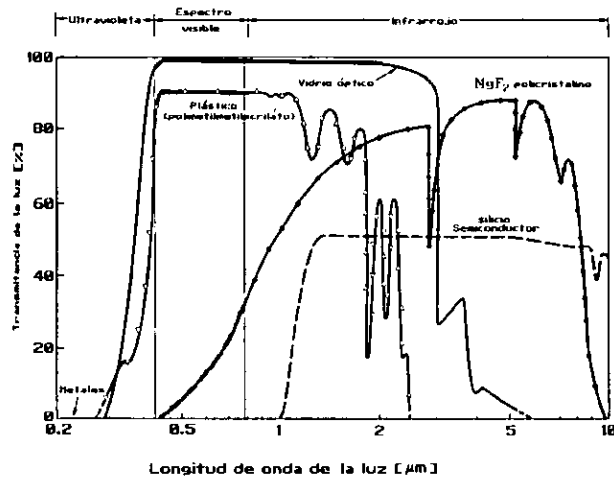


Fig. 2.6 Comparación de la Transmitancia en tres tipos de materiales ópticos comerciales.

El vidrio se puede reemplazar por otros materiales para uso en instrumentos que empleen radiación ultravioleta, pues la transmitancia del cristal disminuye notablemente, cerca a  $0.4 \mu\text{m}$ .

Cristales de cuarzo,  $\text{SiO}_2$ , y de fluoruro de calcio,  $\text{CaF}_2$ , permiten operar con una longitud de onda mucho menor, sólo que son caros y difíciles de fabricar. Los polímeros vítreos, que son ópticamente isotrópicos y a menudo transparentes, están sujetos a cambios en sus propiedades. Si se presenta la cristalización, las regiones cristalinas tendrán un índice de refracción diferente del de la matriz vítrea y, por tanto, a medida que avanza la cristalización, un material transparente se convierte gradualmente en translúcido. Un importante fenómeno que se manifiesta en los polímeros vítreos es el desarrollo de anisotropía como resultado de la deformación o distensión elástica [13].

#### MATERIALES DE BAJO COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA

Para determinar el cambio relativo de longitud que sufre un material al variar su temperatura en  $\Delta T$ , se utiliza:

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T \quad (2.2)$$

donde:  $l$  = longitud inicial.

$\alpha$  = coeficiente de expansión térmica longitudinal.

Tabla 2.1 Coeficiente de Expansión Térmica de varios materiales.

Material	Coefficiente de Expansión Térmica ( $\alpha \times 10^{-6}/\text{K}$ )
Cobre	18
Aluminio	25
Acero	12
Cerámicos de $\text{Al}_2\text{O}_3$	7
Vidrio "Pyrex"	3
Vidrio sódico-cálcico	9
Caucho o hule	670

El valor de  $\alpha$  de un xerogel por ejemplo, un sol con (A2, r=5) es  $46.9 \times 10^{-6}/K$  para un rango de temperatura de 20-100 °C [14] ver Fig. 2.7. Este valor es aproximadamente 100 veces más grande que el valor de  $\alpha$  para el  $SiO_2$ , y su valor es común para polímeros orgánicos lineales. Similares resultados fueron obtenidos por Kawaguchi [15] para xerogeles de silicato preparados mediante procesos catalizados por ácido en un solo paso. En la Fig. 2.7 se observan los cambios de longitud de un xerogel preparado por la hidrólisis de TEOS (r=5) por un proceso catalizado con ácido en dos pasos, y se reportan los correspondientes valores de  $\alpha$ .

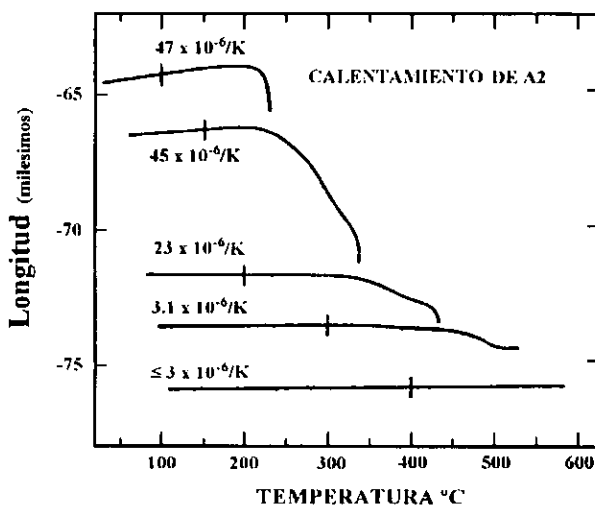


Fig. 2.7 Coeficiente de Expansión Térmica de un xerogel (A2 r=5).

#### ESTABILIDAD MECANICA Y QUIMICA

A partir de los óxidos mixtos  $SiO_2-TiO_2$  y  $SiO_2-ZrO_2$  se han producido membranas inorgánicas las cuales presentan en terminos generales, las siguientes características [16]:

- Estabilidad térmica.
- Estabilidad mecánica cuando se trabajan a presiones elevadas.
- Estabilidad Química (especialmente en solventes orgánicos).

#### BIBLIOGRAFIA CAPITULO II

- [1] W. Beier, A. A. Göktas, and G. H. Frischat, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [7] C-148-C-150 (1986).
- [2] D. Hoebbel, T. Reinert and H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**, 139-149 (1996).
- [3] J. B. Miller and E. I. Ko, *J. Catal.*, **159**, 58-68 (1996).
- [4] C. E. Curtis and H. G. Sowman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [6] 198 (1953).
- [5] A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort, J. P. Pirard and A. J. Lecloux, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **4**, 179-185 (1995).
- [6] R. C. DeVries, R. Roy, and E. F. Osborn, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **53** [9] 531 (1954).
- [7] J. A. Navio, F. J. Marchena, M. Macias, P. J. Sanchez-Soto and P. Pichat, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 2463-2467.
- [8] W. Beier, A. A. Göktas, and G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **121** (1990) 163-166.
- [9] F. H. Brown, Jr., and P. Duwez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [3] 132 (1954).
- [10] W. Beier, and G. H. Frischat, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Material Research Society, Pittsburgh, PA U.S.A.*, Vol. 121, 817-822, 1988.
- [11] G. D. McTaggart and A. I. Andrews, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [5] 168 (1957).
- [12] W. Beier, A. A. Göktas, and G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 531-537.
- [13] A. G. Guy, *Fundamentos de Ciencia de Materiales*, McGraw-Hill, 1980.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, and E. P. Roth, *J. Non-Cryst.*

*Solids*, 72 345-368 (1985).

[15] T. Kawaguchi, J. Iura, N. Taneda, H. Hishikura, and Y. Kokubu, *J. Non-Cryst. Solids*; 82 50-56 (1986).

[16] R. R. Bhave, "Inorganic Membranes, synthesis, characteristics and applications", Van Nostrand Reinhold, 26-38, 1991,

### III. PROPUESTA EXPERIMENTAL

En la literatura se encuentra reportada la preparación del sistema Si-Ti-Zr por el método sol-gel [1]. Este método presenta varios defectos, el más importante es la falta de homogeneidad del polímero y tiempos de gelación cortos, por lo que los soles obtenidos no son estables [1,2,3]. Para el propósito de éste trabajo, es necesario dirigir la hidrólisis y la condensación hacia la obtención de un polímero poco ramificado, homogéneo, y poco condensado. Esto se logra catalizando la reacción a pH ácido. Las características descritas son las adecuadas para la preparación de películas y membranas microporosas resistentes química, térmica y mecánicamente. Algunos de los aspectos que se consideraron para obtener polímeros homogéneos poco condensados, son los siguientes:

1. Es necesario prehidrolizar el precursor de Si en medio ácido, para tratar de igualar su reactividad con la de los precursores de Zr y Ti .
2. Es necesario detener el proceso de hidrólisis del TEOS después de cierto tiempo, empleando caolín como tamiz molecular para atrapar moléculas de agua, antes de agregar los precursores de Ti y Zr, ya que estos son fácilmente hidrolizables y tienen tendencia a formar precipitados en contacto con el agua [4].
3. Utilizar monómeros como precursores, los precursores utilizados son muy reactivos. El orden de reactividad hacia las reacciones de hidrólisis-condensación es  $Zr > Ti > Si$ .
4. Debido a la reactividad de los precursores de Ti y Zr, fue necesario modificarlos químicamente, utilizando un agente quelante, en este caso 2, 4 pentanodiona (acetilacetona, acach) como agente modificador.

Experimentalmente se ha determinado que el Ti actúa como catalizador de las especies de Si, por lo que el orden de adición de los precursores fue la siguiente:

- a).  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ .
- b).  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4 + \text{acac}$ , en una relación molar  $\text{Zr}:\text{acac}$  1:2 .
- c).  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$ .

### SELECCION DEL PRECURSOR

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

Los precursores son llamados alcóxidos metálicos; son excelentes ya que reaccionan fácilmente con agua. A esta reacción se le denomina hidrólisis. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas se pueden unir mediante una reacción de condensación. Por definición la condensación produce una molécula pequeña tal como agua o alcohol. Las reacciones continuas producen una polimerización. Ver ecuaciones 1-3 en las pags. 6 y 7.

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

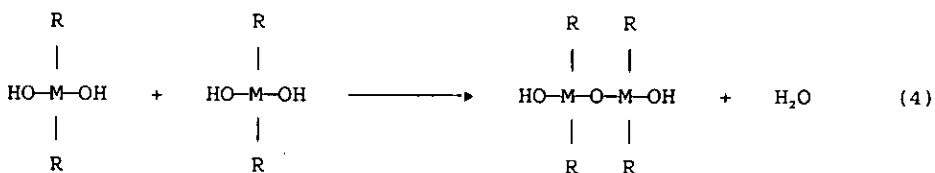


Un factor importante en la selección de un alcóxido es que no todos los alcóxidos son monómeros. Para el objetivo de este trabajo de producir polímeros en cadena, es necesario que los precursores sean monómeros. Algunos ejemplos de precursores monoméricos son  $Ti(OPr^i)_4$ ,  $Zr(OPr^ii)_4$ .

### FUNCIONALIDAD QUIMICA

Es el número de grupos reactivos enlazados al ion metálico en un alcóxido. Por ejemplo en la molécula  $MR_2(OH)_2$ , solamente puede reaccionar el grupo (OH) dos veces y por ello tiene una funcionalidad de dos, por lo tanto, podremos tener un oligómero lineal y por consiguiente un sol homogéneo.

A continuación se muestra esquemáticamente la condensación de  $MR_2(OH)_2$ :



Si la funcionalidad química del precursor es mayor a dos, se producen cadenas entrecruzadas, produciendo una estructura tridimensional como se muestra en la Fig. 3.1, que produciría un sol no homogéneo [5]. Algunos ejemplos de precursores oligómeros son:  $Ti(OEt)_4$ , y  $Zr(OEt)_4$ . La complejidad molecular de un alcóxido depende del átomo metálico. En la Tabla 3.1, se observa que la complejidad molecular varía dependiendo del átomo metálico del grupo IVB de la tabla periódica [6].

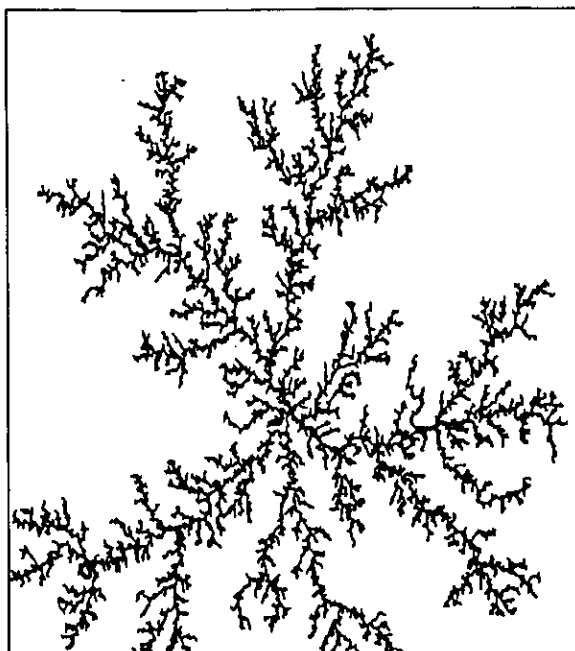


Fig. 3.1 Estructura con cadenas entrecruzadas.

Tabla 3.1 Radio Covalente y Complejidad molecular de Alcóxidos.

COMPUESTO	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Hf(OEt) <sub>4</sub>	Th(OEt) <sub>4</sub>
Radio Covalente (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Complejidad molecular	2.9	3.6	3.6	6.0

Estudios por  $^{29}\text{Si}$  RMN [7] de una solución con  $r=2$  catalizado por ácido, demuestran el avance de la reacción a 3 horas, 3 días, y cuando se cumplen 14 días. Fig. 3.2.

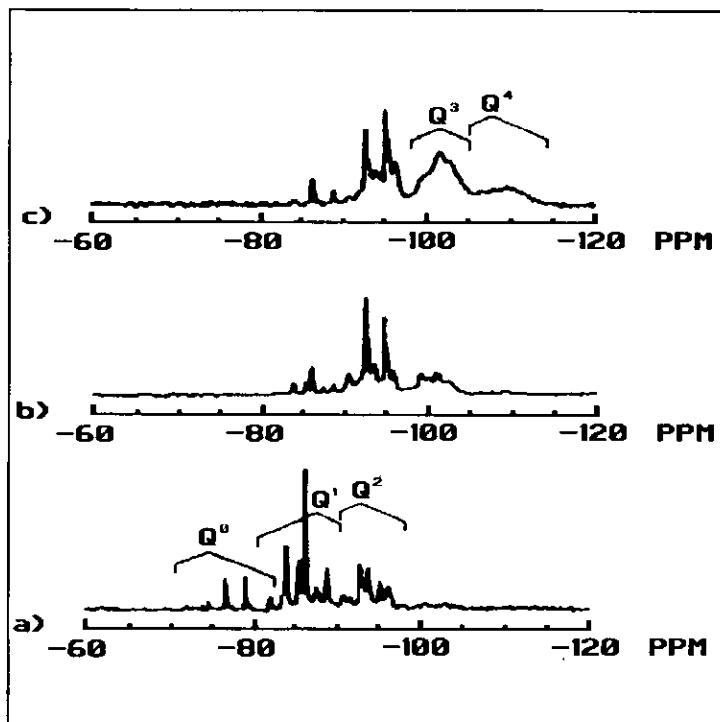


Fig. 3.2 Espectros RMN de  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  catalizado con ácido ( $r=2$ ) después de a) 3 horas, b) 3 días, y c) 14 días.

Las especies Q son Oligómeros de Si y representan las etapas de Condensación (Oligómeros de 0 a 4 Siloxanos). Para la asignación (Fig. 3.3) se consideran los siguientes rangos:

- Q<sup>0</sup> (-70 a -82 ppm)
- Q<sup>1</sup> (-80 a -90 ppm)
- Q<sup>2</sup> (-90 a -98 ppm)
- Q<sup>3</sup> (-98 a -104 ppm)
- Q<sup>4</sup> (-104 a -114 ppm)

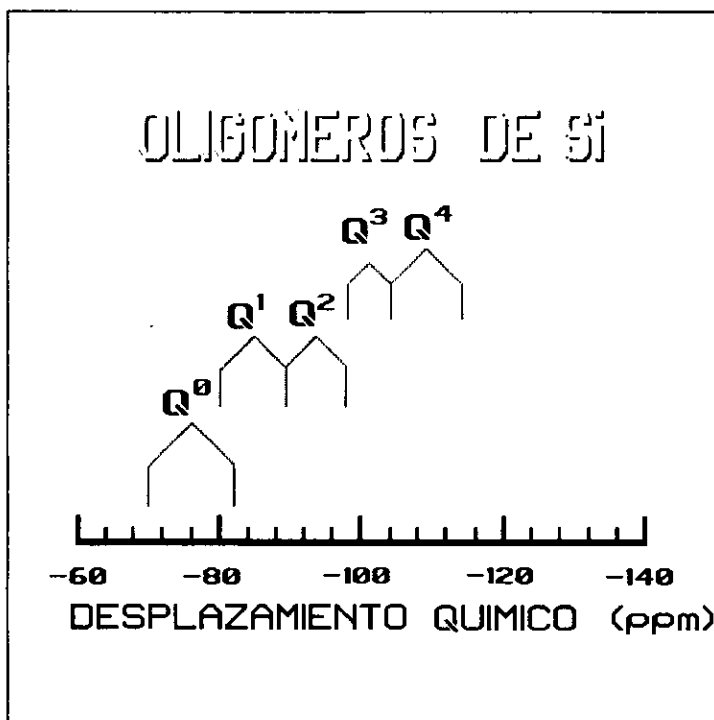


Fig. 3.3 Asignación de las especies oligoméricas.

Después de tres horas de iniciada la reacción, aún se tienen especies Q<sup>0</sup>, las cuales desaparecen a los tres días, en este tiempo predominan las especies Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>. A los 14 días predominan las especies Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup>, como se muestra en la fig. 3.2c.

### Relación H<sub>2</sub>O/Si (r)

La importancia de cuanta agua se agrega y cómo de adiciona es importante, como se observó anteriormente. Se realizaron estudios de RMN de <sup>29</sup>Si por Pouxviel y colaboradores [8] para investigar la hidrólisis del TEOS catalizado por ácido, para tres sistemas en los que:

r= 0.3 (poca agua).

r= 4.0 (cantidad media de agua).

r= 10.0 (mucho agua).

Uno de los principales efectos al aumentar el valor de r es la aceleración de la reacción de hidrólisis, ver Fig. 3.4 . Para r= 4.0 existen cantidades considerables de monómero sin hidrolizar después de 4 hrs. Para r=10.0 no se observó monómero después de una hora de reacción, es decir, se manifiesta una hidrólisis grande antes que se inicie la condensación. Cuando  $r \ll 2$  se favorece la condensación produciendo alcohol. Cuando  $r \gg 2$  se favorece el mecanismo de condensación produciendo agua.

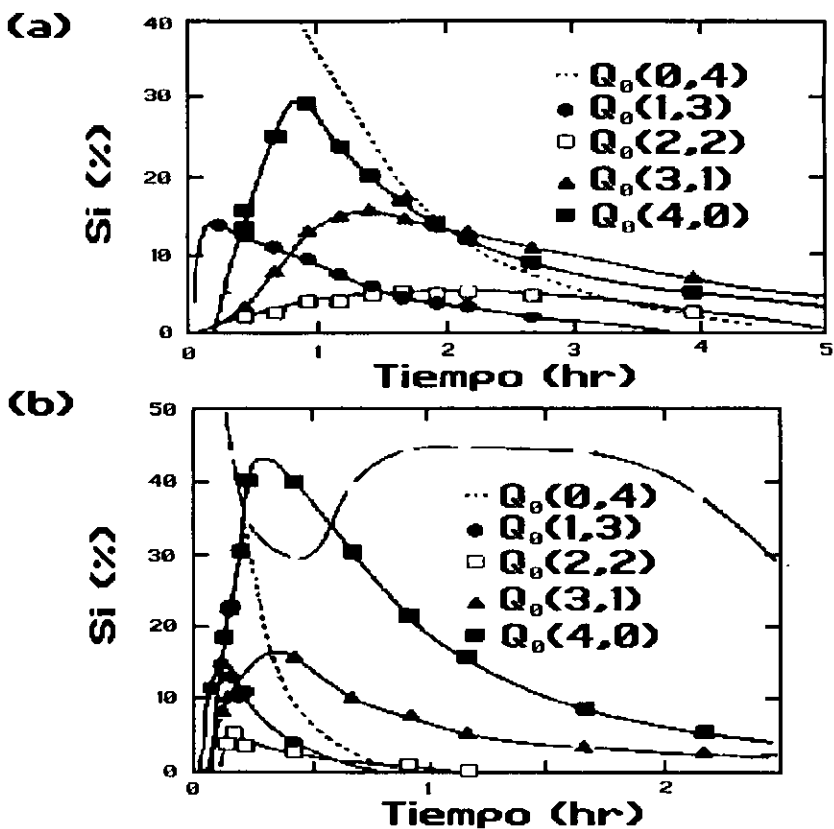


Fig. 3.4 Evolución de las especies  $Q^n$  durante la hidrólisis del  $Si(OEt)_4$ , catalizado por ácido. a:  $H_2O/Si=3.8$ , b:  $H_2O/Si=10$ .

#### OBTENCIÓN DEL SISTEMA HOMOGÉNEO

El procedimiento de preparación de los soles se describe a continuación. Solo se menciona el procedimiento que da como resultado soles homogéneos.

En la Fig. 3.5, se muestra esquemáticamente el procedimiento

experimental y en la Tabla 3.2, se muestran las concentraciones molares para cada una de las muestras estudiadas.

**Preparación del polímero con las proporciones molares Si:Ti:Zr  
75:10:15**

1. Se prepara una solución disolviendo 0.0438 mol de TEOS (98% Aldrich) en 0.168 mol de Etanol (EtOH 96 % Merck); se agregan 0.0438 mol ( $r=1$ ) de agua desionizada y  $3.198 \times 10^{-5}$  mol de HCl (Baker). La solución se prepara en el orden descrito. Esta solución se agita y se calienta a  $60^{\circ}\text{C}$  en un matraz con refrigerante y se mantiene a esa temperatura durante 90 minutos. A esta solución la llamamos sol stock.
2. La solución se enfría a temperatura ambiente y se le agregan  $4.52 \times 10^{-2}$  mol de agua desionizada ( $r=2$ ) y  $2.438 \times 10^{-3}$  mol de HCl y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. El nuevo sol llamado sol A2, se deja reposar durante dos horas.
3. Se le agregan 0.452 mol de EtOH a la solución del paso 2 y se agita durante 15 minutos. Se adicionan  $1.93 \times 10^{-2}$  mol de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$ , (caolín marca Aldrich) y se deja reposar por 15 minutos.
4. Se filtra con papel para filtración lenta y se retiene el filtrado.
5. Se disuelven  $8.745 \times 10^{-3}$  mol de n-propóxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ ) en 0.429 mol de EtOH y se agitan durante 15 minutos a temperatura ambiente.
6. Se le agregan a la solución del paso anterior  $1.75 \times 10^{-2}$  de acetilacetona (acac) disuelta en  $8.58 \times 10^{-2}$  mol de EtOH y se agita durante 15 minutos. Esto produce una relación molar acac:Zr 2:1 .

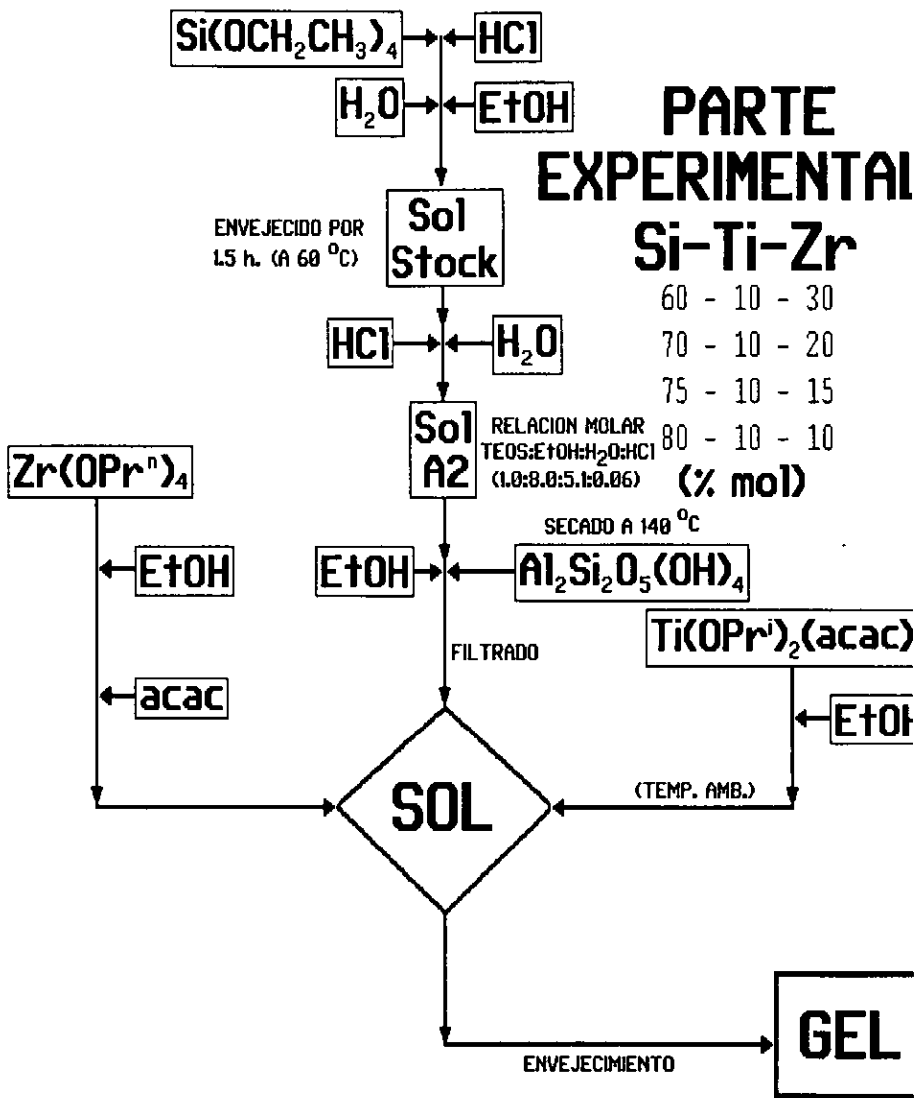


Fig. 3.5 Diagrama de la preparación del sol de Si-Ti-Zr.



7. Se agrega por goteo el filtrado del paso 4 a la solución obtenida en el paso 6, lentamente (tiempo aproximado de adición: tres horas).

8. Se disuelven  $5.83 \times 10^{-3}$  mol de diisopropóxido de bis 2,4-pentadionato de titanio ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$ ) en 0.172 mol de EtOH.

9. Se agrega por goteo la solución del paso 7 a la del paso 8, lentamente (tiempo aproximado de adición: tres horas).

10. Se obtiene una solución amarilla transparente que debe mantenerse en un frasco cerrado para evitar la evaporación del disolvente y falta de control de la polimerización.

Tabla 3.2. Concentraciones para la preparación de soles Si-Ti-Zr.

COMPOSICION MOLAR % Si-Ti-Zr	Si en Sol Stock (mol)	Zr( $\text{OPr}^n$ ) <sub>4</sub> (mol)	Ti( $\text{OPr}^j$ ) <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> (mol)
60-10-30	$3.5 \times 10^{-2}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$5.83 \times 10^{-3}$
70-10-20	$4.08 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-2}$	$5.83 \times 10^{-3}$
75-10-15	$4.38 \times 10^{-2}$	$8.745 \times 10^{-3}$	$5.83 \times 10^{-3}$
80-10-10	$4.66 \times 10^{-2}$	$5.83 \times 10^{-3}$	$5.83 \times 10^{-3}$

En la Fig. 3.6 se muestran las zonas miscible e inmisible del sistema  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ .

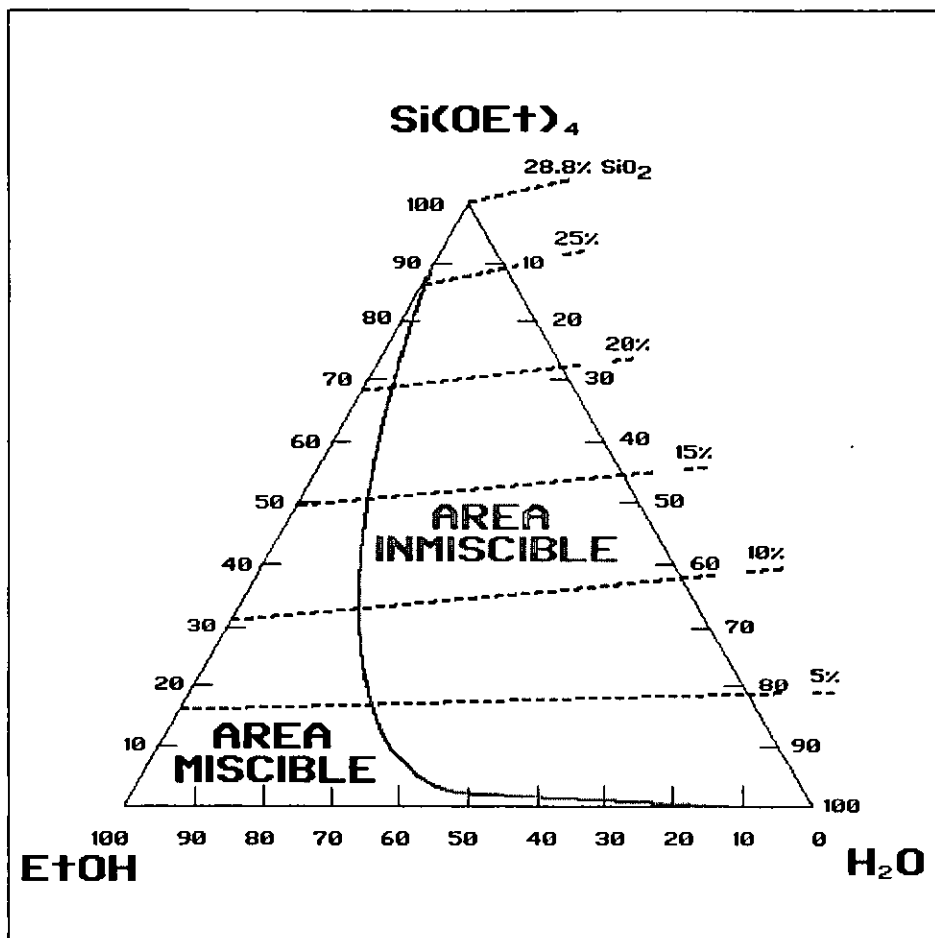


Fig. 3.6 Diagrama de Miscibilidad del sistema  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ .

### BIBLIOGRAFIA CAPITULO III

- [1] W. Beier and G. H. Frischat, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 121, 1988, p. 817.
- [2] W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, 100(1988) 531-537.
- [3] W. Beier, A. A. Göktas, G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, 121(1990) 163-166.
- [4] J. Méndez-Vivar and C. J. Brinker, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2 (1994) 393.
- [5] P. Meakin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*; 39(1988)237-267.
- [6] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18(1988) 259-342.
- [7] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy and C. S. Ashley, *J. Membr. Sci.*, 94 (1994) 85.
- [8] J. C. Pouxviel, J. P. Boilet, J. C. Beloeil, and J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, 89(1987)345.

## IV. GELACION DE MATERIALES DE Si-Ti-Zr

### Estudio de la Viscosidad

El viscosímetro es un instrumento para determinar la viscosidad, midiendo el tiempo necesario para que un volumen fijo del líquido fluya por un tubo capilar. De esta manera se determina el denominado tiempo de flujo. En la Fig. 4.1 se ilustra un viscosímetro simple. Mediante un tubo capilar largo se unen dos bulbos. Se hace subir el líquido por la rama izquierda hasta sobrepasar la marca a. Se le permite luego fluir hasta el bulbo inferior. Se mide entonces el tiempo necesario para que el líquido descienda desde a hasta b. Este es el tiempo necesario para que un volumen fijo de líquido fluya a través del capilar. La diferencia de presión varía con el tiempo durante el flujo, pero es proporcional a la densidad del líquido. Si se comparan dos líquidos diferentes con el mismo viscosímetro, se tiene:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

Donde:

$\eta_1$  = Viscosidad del líquido (1).

$\eta_2$  = Viscosidad del líquido (2).

$\rho_1$  = Densidad del líquido (1).

$\rho_2$  = Densidad del líquido (2).

$t_1$  = Tiempo de Flujo del fluido (1).

$t_2$  = Tiempo de Flujo del fluido (2).

Este es un método convencional para medir la viscosidad de un líquido con respecto a la del otro [1].

El estudio de la viscosidad de los soles de Si-Ti-Zr se hizo tomando en cuenta dos grupos de muestras:

1) muestras con una composición constante Si-Ti-Zr (60-10-30 respectivamente) en cuyo caso la variable fue el pH; y, 2) muestras a pH constante (pH = 5) con composiciones Si-Ti-Zr variables. A continuación se presentan estos resultados.

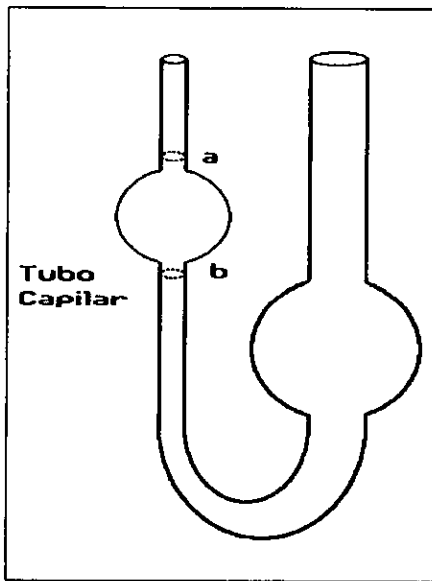
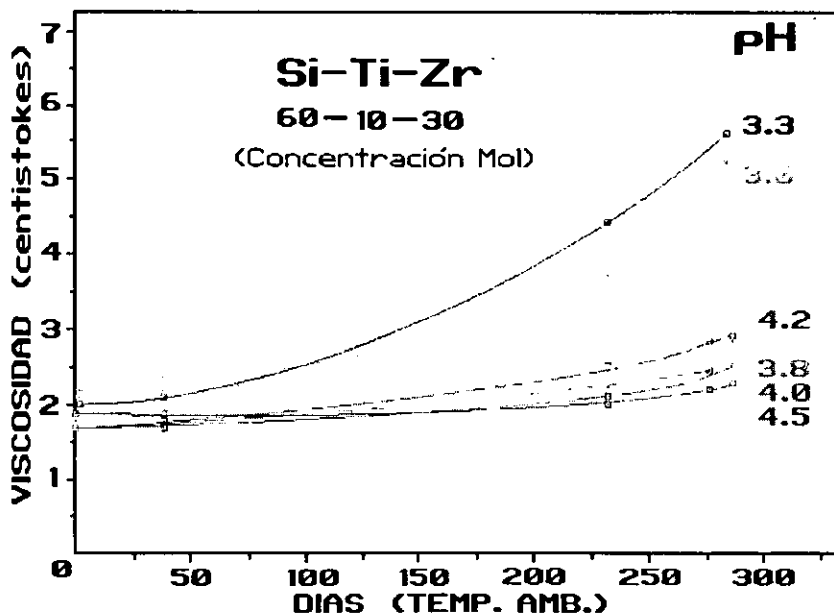


Fig. 4.1 Viscosímetro Simple.

**Tabla 4.1a Viscosidades (centistokes) del Sol de Si-Ti-Zr con una concentración molar 60-10-30 envejecido a temperatura ambiente a diferentes pH.**

pH	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (días)						
	0	1	39	231	275	277	282
3.0	2.3	2.3	2.4	3.7	4.7	4.8	5.2
3.2	2.2	2.2	2.2	4.2	5.8	5.9	6.3
3.3	2.0	2.0	2.1	4.4	5.4	5.6	5.8
3.4	1.8	1.8	2.0	2.4	2.5	2.6	2.7
3.8	1.7	1.7	1.9	2.2	2.4	2.4	2.5
4.0	1.7	1.7	1.8	2.1	2.4	2.4	2.5
4.2	1.7	1.7	1.7	2.5	2.8	2.8	2.9
4.5	1.8	1.8	1.8	2.0	2.1	2.1	2.2



**Fig. 4.2a Viscosidad del Sol a diferentes pH.**

Al determinar los valores de viscosidad, para este grupo de muestras de composición molar constante, dos de ellas incrementaron considerablemente su valor (pH = 3.6 y pH = 3.9) en el período de tiempo considerado, es por ello que se decidió reportarlos en otra Tabla (4.1b) y representarlos en la Fig. 4.2b. Ambas se gelaron a los 301 días.

**Tabla 4.1b Viscosidades (centistokes) del Sol de Si-Ti-Zr con una concentración molar 60-10-30 envejecido a temperatura ambiente a diferentes pH.**

pH	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (días)						
	0	1	39	231	246	275	277
3.6	1.9	1.9	2.1	7.8	9.4	27.5	28.5
3.9	1.8	1.8	2.0	9.5	13.8	45.8	47

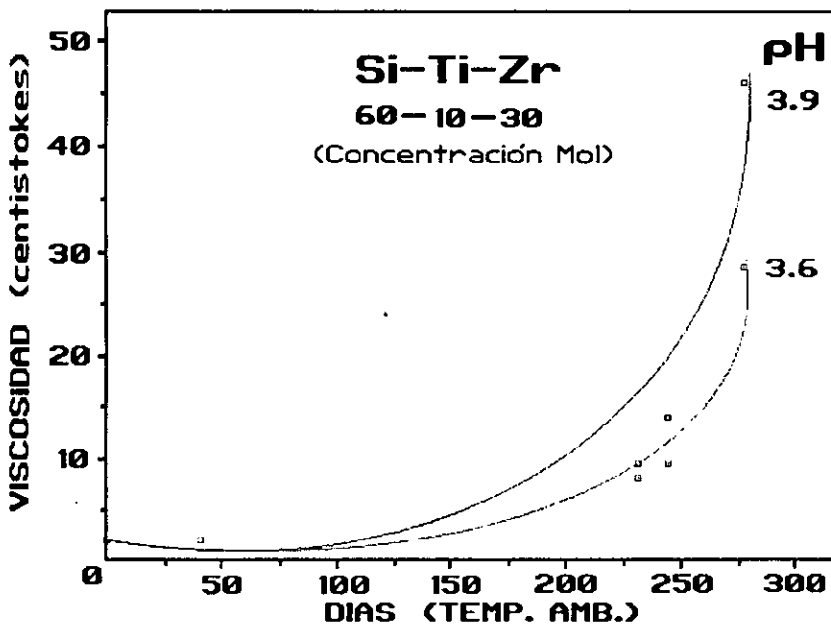
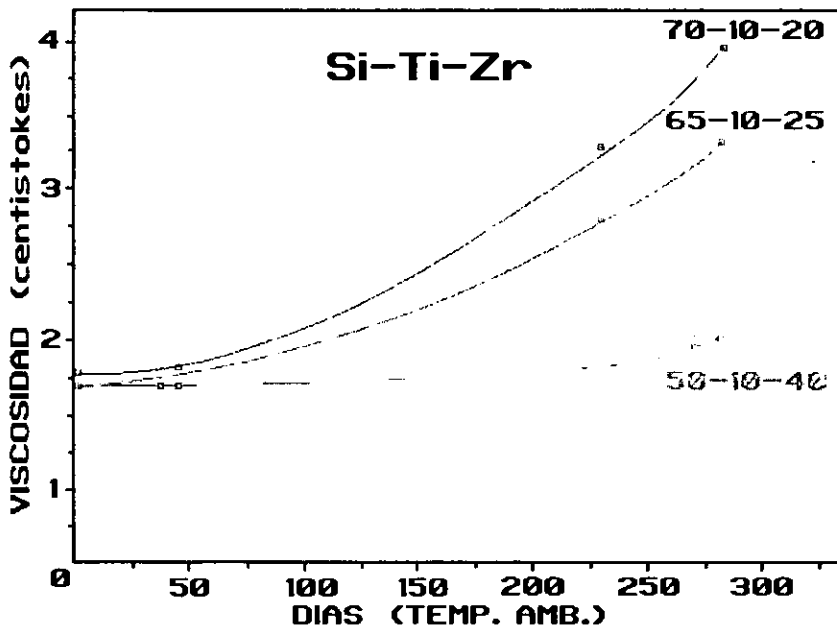


Fig. 4.2b Viscosidad del Sol a diferentes pH.

**Tabla 4.2a Viscosidad (centistokes) de Soles de Si-Ti-Zr envejecidos a temperatura ambiente con diferente composición, a pH constante.**

CONCENTRACION MOLAR (%) Si-Ti-Zr	pH	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (días)							
		2	3	41	49	233	248	272	284
50-10-40	5.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.85	1.9	1.9
55-10-35	5.0	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9	1.95	2.0	2.0
65-10-25	5.0	1.7	1.7	1.8	1.8	2.8	2.9	3.0	3.2
70-10-20	5.0	1.8	1.8	1.8	1.8	3.2	3.5	3.7	3.9



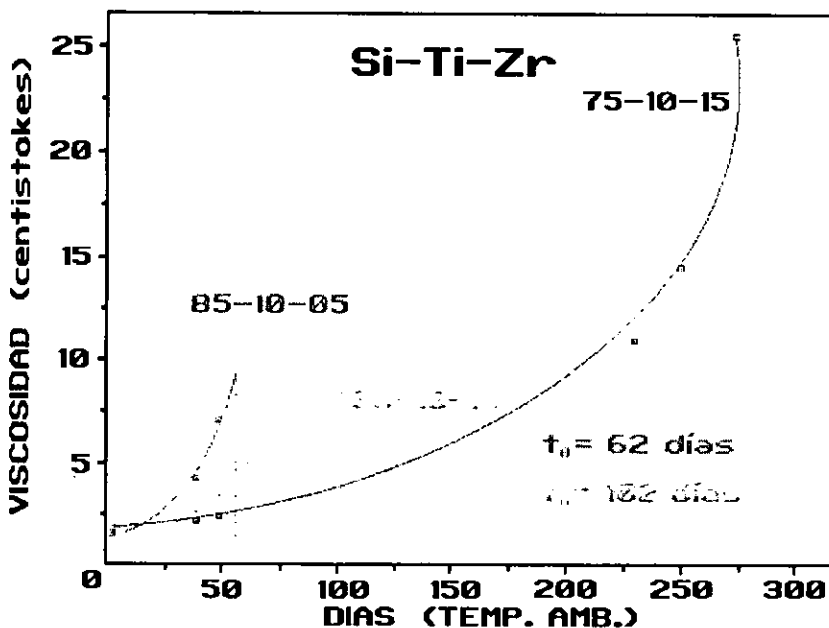
**Fig. 4.3a Viscosidad del Sol de Si-Ti-Zr con diferente Composición.**

En este grupo de muestras de pH constante, se obtuvieron valores muy grandes de viscosidad, en muestras en las que el contenido de Zr es menor, por ello se reportaron en la Tabla 4.2b. y se representan en la Fig. 4.3b.



**Tabla 4.2b Viscosidad (centistokes) de Soles de Si-Ti-Zr envejecidos a temperatura ambiente con diferente composición, a pH constante.**

CONCENTRACION MOLAR (%) Si-Ti-Zr	pH	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (días)						
		2	3	41	49	233	248	272
75-10-15	5.0	1.6	1.8	2.0	2.1	11.3	14.7	25.3
80-10-10	5.0	1.6	1.8	2.7	3.2			
85-10-05	5.0	1.6	1.7	4.1	7.0			
90-10-00	5.0	1.6	1.8	2.5	2.8			



**Fig. 4.3b Viscosidad del Sol de Si-Ti-Zr con diferente Composición.**

## TIEMPOS DE GELACION

La etapa de gelación comienza desde el primer momento en que las reacciones de hidrólisis y condensación se inician. En el primer paso, el alcóxido en presencia de agua, se hidroliza por la sustitución de los grupos OR ver Ec. 1. Es importante mencionar la influencia que tiene en la cinética de reacción el estado de agregación del alcóxido ya que este puede ser monómero, dímero, trímero, etc. (oligómero), el cual determina la estabilidad del sol, y por lo tanto influye en los tiempos de gelación [2].

La reactividad química del precursor también es importante, la cantidad de agua que se utiliza en la hidrólisis tiene influencia en el tiempo de gelación, en la homogeneidad de los geles y en la precipitación de los óxidos. Se ha observado que variando el pH y las concentraciones el tiempo de gelación cambia.

**Tabla 4.3 Tiempo de Gelación de Soles de Si-Ti-Zr envejecidos a 70 °C con diferente pH.**

pH	SiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>		
	60	10	30
	t <sub>g</sub> 70 °C (h)		
4.5	396		
4.2	420		
4.0	428		
3.9	460		
3.8	435		
3.7	88		
3.6	45		
3.3	43		
3.2	36		
3.0	34		

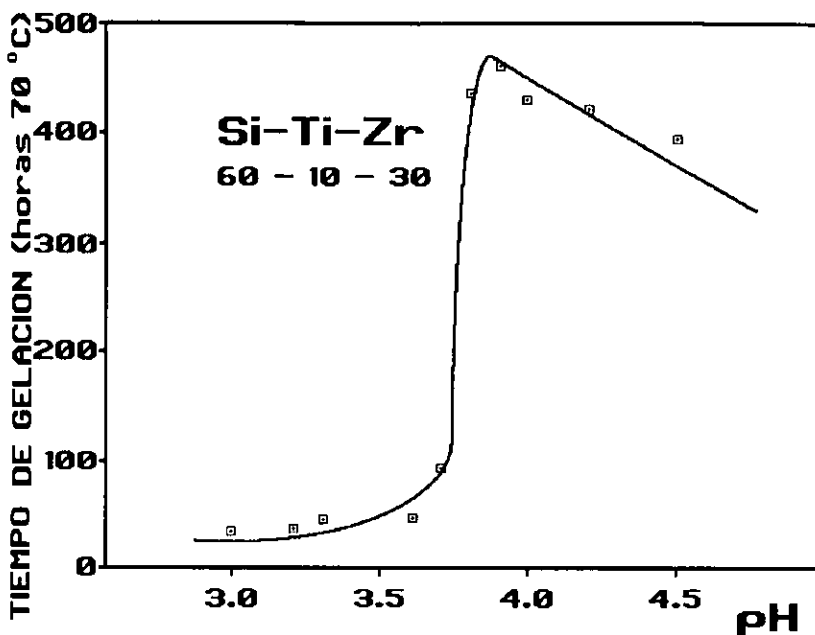


Fig. 4.4 Tiempo de Gelación a 70 °C del sol de Si-Ti-Zr a diferente pH.

Tabla 4.4 Tiempo de Gelación de Soles de Si-Ti-Zr envejecidos a temperatura ambiente con diferente composición.

pH	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	t <sub>g</sub> Temp. Amb. (días)
5.0	75 - 10 - 15	346
5.0	80 - 10 - 10	102
5.0	85 - 10 - 5	62
5.0	90 - 10 - 0	81

## Diagrama de Fases

Sistema multicomponente. Muchos materiales cerámicos y aleaciones metálicas, contienen tres o más componentes importantes. Los principios que se han aplicado al equilibrio de sistemas de dos componentes sirven ahora para estos sistemas multicomponentes, aunque dos dificultades limitan su empleo en la práctica. Primera, el conflicto de determinar los datos para un sistema de  $n$  componentes aumenta en grado considerable si aumenta  $n$ . De ahí que se tengan escasos diagramas para tres componentes y para un número mayor de tres. Segunda, la representación de multicomponentes en equilibrio requiere un espacio multidimensional, que se vuelve impracticable para  $n$  superior a tres [3].

La representación de un sistema multicomponente, se simplifica si se consideran fijas la presión y la temperatura, lo que reduce el problema de graficación de las composiciones. Un sistema de un solo componente, como una sustancia pura A, se representa por un vertice del triángulo de la Fig. 4.5, en una cara del triángulo se puede representar la composición de dos componentes; y una figura de dos dimensiones se necesita para graficar las dos composiciones independientes en un sistema de tres componentes. El triángulo equilátero de la Fig. 4.5 recibe el nombre de triángulo de Gibbs. Cada vértice representa un componente puro, y todas las posibles composiciones de los tres componentes se representan por puntos interiores en el triángulo.

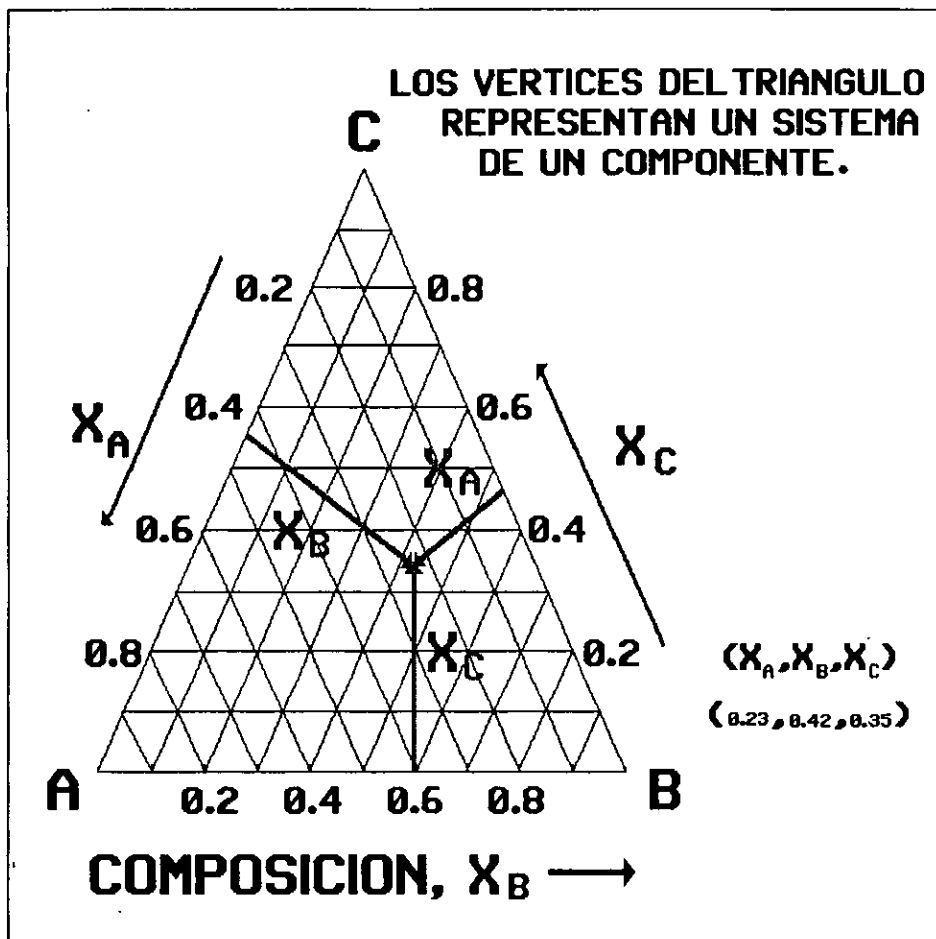


Fig. 4.5 Triángulo de Gibbs.

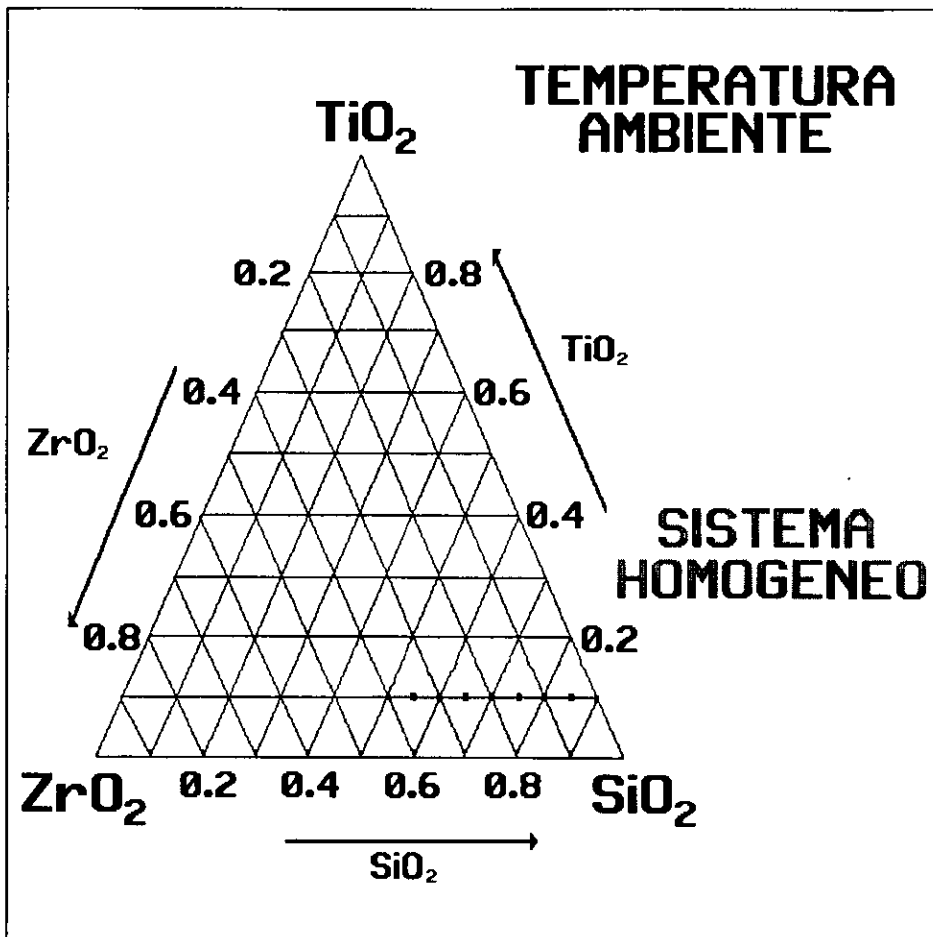


Fig. 4.6 Soles Homogéneos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente.

#### BIBLIOGRAFIA CAPITULO IV

- [1] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*", Ed. Fondo Educativo Interamericano, Febrero, 1985.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA 1990.
- [3] E. Paul DeGarmo, *"Materiales y Procesos de Fabricación"*, Ed. Reverté Argentina.

## V. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

Para identificar nuestro material de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se utilizaron técnicas de caracterización espectroscópicas como son:

- Espectroscopía Infrarroja.
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

### METODOS ESPECTROSCOPICOS

La espectroscopía es una técnica que nos permite medir la cantidad de radiación que absorbe una sustancia a diferentes longitudes de onda. Con el espectro de un compuesto, se pueden derivar numerosos datos útiles respecto a la estructura del mismo.

### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

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

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

Tanto las redes de difracción como los prismas de sales



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

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

Los espectros de infrarrojo de los soles se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer 1600 en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , empleando celdas de NaCl.

En la Fig. 5.1 se presentan los resultados de FTIR para soles recién preparados. Aunque en todos los casos los espectros se obtuvieron en la región  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , solamente se presenta la región  $2000-400\text{ cm}^{-1}$  en donde ocurren cambios importantes. Las bandas del espectro del sol A2 (Fig. 5.1a) se han discutido en trabajos previos [1]. Las asignaciones correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los espectros de las Figs. 5.1b - 5.1d se presentan en la Tabla 5.1. En la Figura 5.2 se presentan los FTIR de soles envejecidos 100 días.

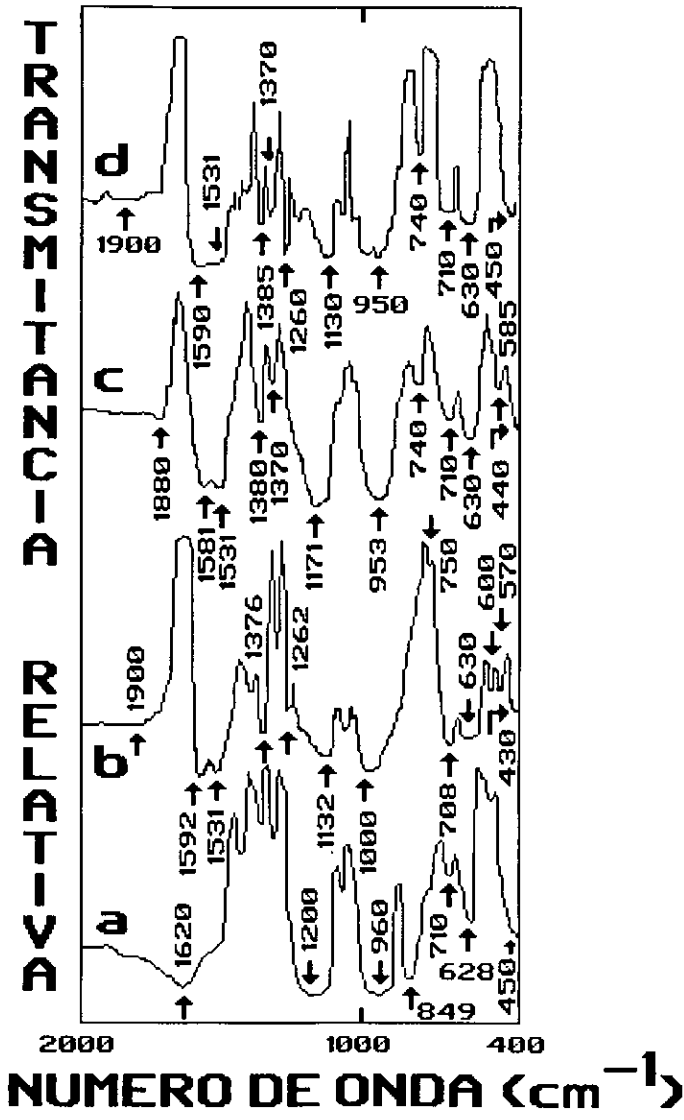


Fig. 5.1 ESPECTROS FTIR DE SOLES RECIEN PREPARADOS, a) SOL A2, b) Si-Zr 70:30, c) Si-Ti 91:9, d) Si-Ti-Zr 61:9:30.

**Tabla 5.1. Asignación de bandas de los espectros de IR de soles recién preparados.**

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )			
	A2	Si-Zr 70:30	Si-Ti 91:9	Si-Ti-Zr 61:9:30
acac LIBRE [2]		1900	1880	1900
FLEXION DE O-H EN H <sub>2</sub> O [3]	1620			
ALARGAMIENTO DE C-C Y C-O EN acac [4]		1592 1531	1581 1531	1590 1531
ALARGAMIENTO C-O-M (M: Zr, Ti) [5,6]		1376 1262	1380 1370	1385 1370 1260
ALARGAMIENTO DE Si-OH [7]	1200	1132	1171	1130
ALARGAMIENTO DE C-O [8], Si-OH [6], Ti-O-Si [9]	960	1000	953	950
ANILLOS DE Si-O [7]	849			
M = O [10] Y M-O-Si [12]		750	740	740
Si-O EN TEOS. ESTE TRABAJO	710 628	708 630	710 630	710 630
M-O [11]		600 570	585	
Si-O Y Si-O-Si [12]	450	430	440	450

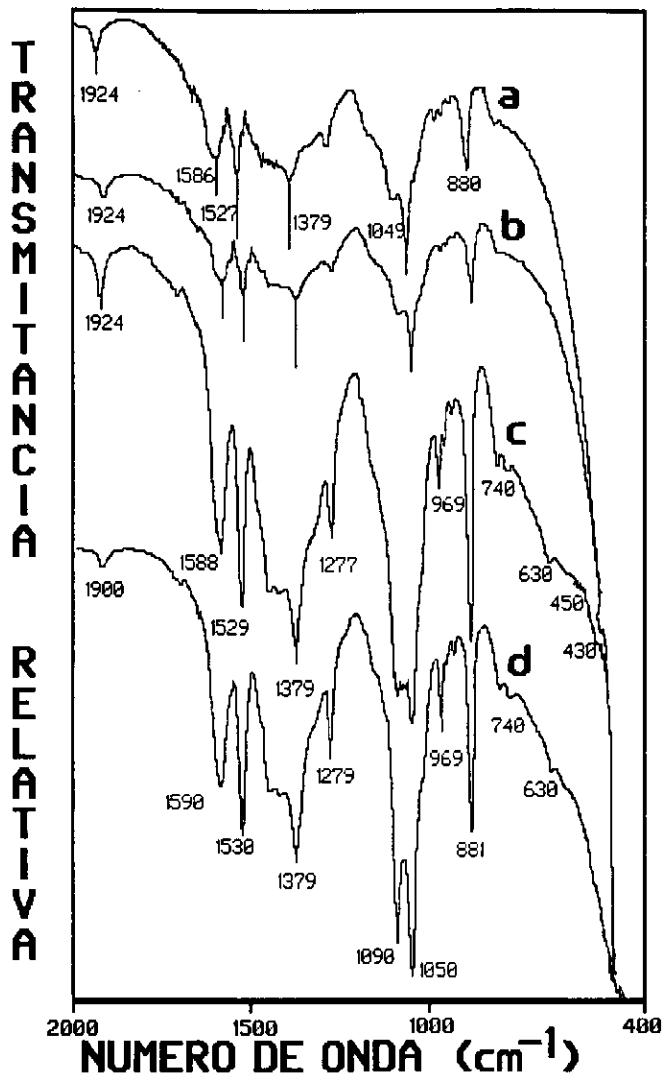


Fig. 5.2 ESPECTROS FTIR DE SOLES ENVEJECIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE DURANTE 100 DIAS. (Si:Ti:Zr)  
 a) 80 : 10 : 10, b) 75 : 10 : 15, c) 70 : 10 : 20 y  
 d) 60 : 10 : 30.

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (REFLECTANCIA DIFUSA)

Este método se utiliza para determinaciones cuantitativas de antioxidantes, absorbedores, estabilizadores y en general aditivos, ya que este tipo de sustancias absorbe mayor energía y pueden ser detectados con esta técnica.

La zona empleada del espectro electromagnético es el rango UV de 200 a 400 nm. En lo que respecta a la región visible, se trabajó en la región de 400 a 600 nm; sin embargo solo se presentan los resultados en la región 400 - 500 nm debido a que no se observaron bandas en la región 500 - 600 nm. Al igual que la espectroscopia infrarroja, este método no separa componentes ya que si dos sustancias están presentes en la muestra absorberán energía y ambas contribuirán en el espectro final, por lo que también requieren previa separación para que no se tenga interferencia. Los espectros de UV-VIS son mucho más simples que los IR ya que presentan muy pocas bandas de absorción y por lo tanto son más sencillas de interpretar.

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer  $\lambda 2$  en el intervalo 200-500 nm, usando celdas de cuarzo de 1 cm por lado, usando EtOH como disolvente.

La Fig. 5.3 presenta los resultados para los soles Si-Zr (Fig.5.3a), Si-Ti (Fig. 5.3b) y Si-Ti-Zr (5.3c). En todos los soles encontramos bandas en las regiones 227-235 nm y 260-265 nm, las cuales hemos asignado al disolvente EtOH, con base en nuestros estudios previos [1]. Todas las asignaciones aparecen en la Tabla 5.2.

La Fig. 5.4 presenta los resultados para un sol de Si-Ti-Zr 61:9:30, envejecido 100 días.

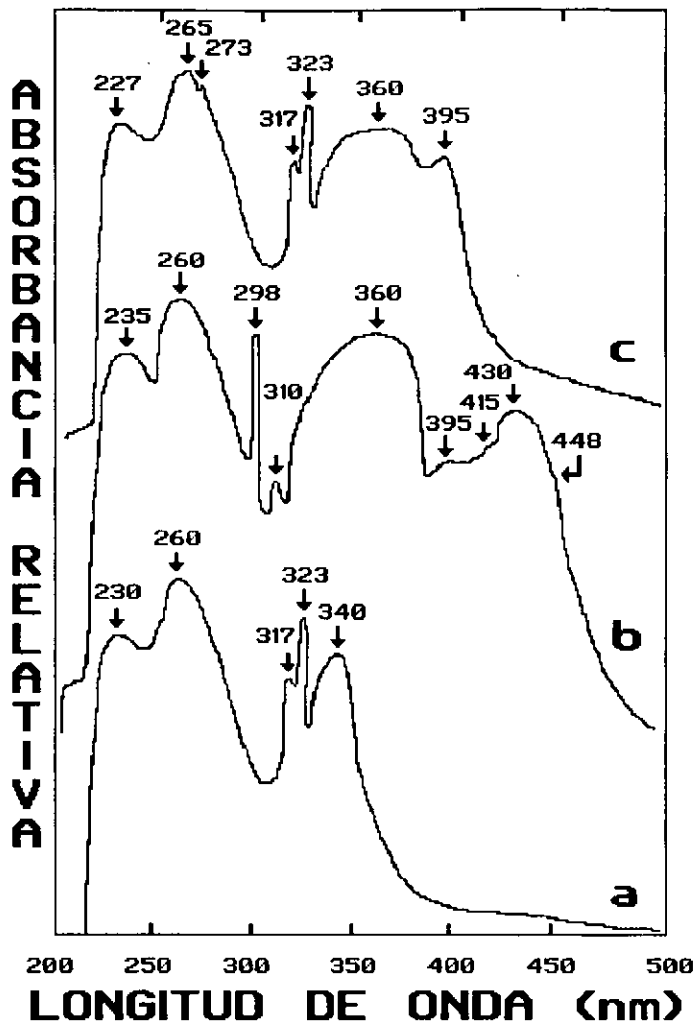


Fig. 5.3 ESPECTROS UV-VIS DE SOLES RECIEN PREPARADOS. a) Si-Zr 70:30, b) Si-Ti 91:9 y c) Si-Ti-Zr 61:9:30.

**Tabla 5.2 Asignación de bandas en Espectros UV-Vis de soles recién preparados.**

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
Si-Zr (70:30)	317 323 340	Transferencia de carga 0 → Zr en acac bidentado [6].
Si-Ti (91:9)	298 310 360 <hr/> 395 415 430 448	acac bidentado enlazado a Ti. Transición II → II [4].  acac monodentado. Este trabajo.
Si-Ti-Zr (61:9:30)	273 <hr/> 317 323 <hr/> 360 395	Desplazamiento de la banda a 298 en Si-Ti. Este trabajo.  ver Si-Zr  ver Si-Ti

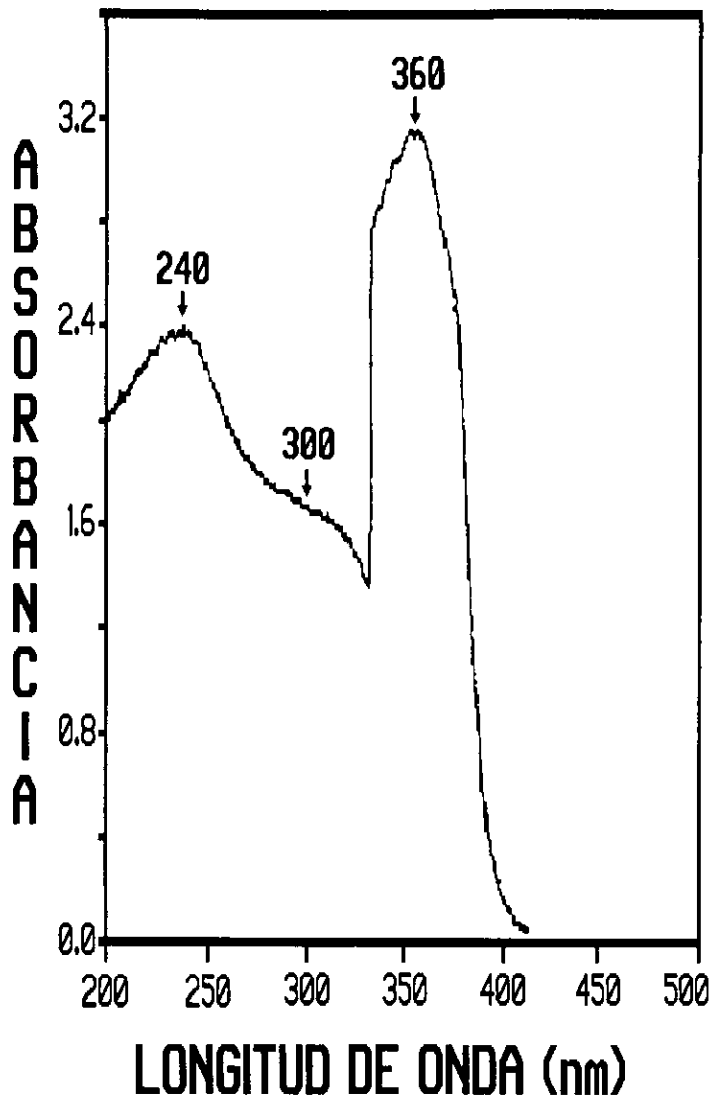


Fig. 5.4 ESPECTRO UV-VIS DE UN SOL DE Si-Ti-Zr  
61:9:30, ENVEJECIDO 100 DIAS.



## BIBLIOGRAFIA CAPITULO V

- [1] J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna, J. Gómez-Lara y R. Gaviño, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 235-241 (1997).
- [2] Pouchert, C. J., editor in *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Ed. I (Aldrich Chem. Co., Inc. Milwaukee, V. I 1985), p. 425.
- [3] J. Méndez-Vivar, A. Campero, J. Livage and C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 26 (1990).
- [4] A. Leautic, F. Babonneau and J. Livage, *Chem. Mat.*, **1**, 240 (1989).
- [5] Parlow, D. P. and Yoldas, B. E., *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 153 (1981).
- [6] La Course, W. C. and Kim, S., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 1128 (1987).
- [7] López, T., Méndez, J., Zamudio, T. and Villa, M., *Mat. Chem. Phys.*, **30**, 161 (1992).
- [8] J. F. Basil and C. C. Lin in, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, edited by J. F. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, N.Y. 1988) p. 783.
- [9] M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Palladino and M. F. Pirini, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 175 (1992).
- [10] J. Méndez-Vivar and C. J. Brinker, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 393 (1994).
- [11] Phillippi, C. M. and Mazdiyashi, K. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 254 (1971).
- [12] C. J. Brinker and G. W. Scherer in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA 1990, p. 598.

## VI. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### METODO DE PREPARACION DEL SOL DE Si-Ti-Zr

Al desarrollar la síntesis en el Laboratorio se observa que el respetar el orden de adición, de los soles de Si, Ti y Zr, como se estableció en la parte experimental, nos asegura la homogeneidad del producto final, cualquier modificación genera una precipitación de alguno de los participantes.

Otro factor importante en la eliminación del exceso de H<sub>2</sub>O del sol de Si, lo cual se logra con el tamiz molecular. Además cabe resaltar la importancia de la relación molar entre el agente modificador (acac) con el Ti y con el Zr, ya que esto permite quelarlos y disminuir su reactividad química, anulando con esto su posible precipitación.

### ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En todos los casos en que se emplearon precursores de Zr y Ti (Si-Zr, Si-Ti, Si-Ti-Zr) se observó la banda de acac libre. Esto se debe a una sustitución por moléculas de H<sub>2</sub>O las cuales hidrolizan lentamente a los precursores de Ti y Zr. Se detectaron los enlaces C-O-M (M: Zr, Ti) en la región 1260-1385 cm<sup>-1</sup>. Esta es la prueba de que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente, puesto que las bandas correspondientes a los enlaces de los grupos alcoxi son intensas tanto en los soles recién preparados como en los envejecidos. También se observó la formación de los enlaces M-O-Si, con lo que se comprueba que el procedimiento experimental es adecuado para preparar polímeros homogéneos de Si-Ti-Zr. La detección de los enlaces Si-O-Si a 430-450 cm<sup>-1</sup> se esperaba, puesto que la proporción molar de Si es muy grande (60 %) con respecto a Ti (10 %) y Zr (30 %).

En la Fig. 5.2 se presentan los espectros de FTIR de soles envejecidos a temperatura ambiente. En todos los casos se observó la banda de acac libre en la región de  $1900-1924\text{ cm}^{-1}$  [42], las bandas de C-O-M (M: Zr, Ti) en la región  $1260-1385\text{ cm}^{-1}$ , que aparece en soles recién preparados, también aparecen en espectros de soles envejecidos, por lo que podemos asignar el alargamiento del enlace C-O-Ti a la banda de  $1379\text{ cm}^{-1}$  y el alargamiento del enlace C-O-Zr a la banda de  $1279\text{ cm}^{-1}$ . También se observa la formación de enlaces Si-O-Ti en la región de  $1950\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Zr se observa muy claramente con el aumento de concentración del precursor de Zirconio, en la región  $630-740\text{ cm}^{-1}$ . Por lo que se puede decir que el método experimental nos ha permitido hasta ahora, obtener soles estables de Si-Ti-Zr por períodos mayores de 100 días.

#### ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISIBLE (*UV-Vis*)

Hasta donde nosotros sabemos, existe muy poca información en la literatura relativa a estos sistemas, por lo que su estudio es de interés. En algunos casos no existen asignaciones para las bandas, por lo que nosotros las proponemos aquí, con base en los espectros de moléculas que contienen Ti o Zr quelado con acac, y también con base en los cambios observados en los espectros durante el envejecimiento. La propuesta de la existencia de acac monodentado enlazado a Ti, se ha justificado con una serie de cálculos realizados empleando el denominado método de carga parcial [1,2]. En este método las especies cuya carga parcial es negativa son estables cuando están unidos a Ti o a Zr. En todos los casos [2] se ha determinado que acac tiene una carga negativa grande cuando está unido a Ti o a Zr ya sea como ligante bidentado o monodentado. También se puede justificar la existencia de acac como ligante monodentado debido a que la hidrólisis es lenta.

Los espectros de UV-Vis para soles envejecidos muestran las mismas bandas, no importando la variación de concentración. En la Fig. 5.4 se presenta el espectro de un sol de Si-Ti-Zr (61:9:30), envejecido 100 días, se observa una marcada diferencia con respecto al espectro del sol recién preparado, Fig. 5.3c. En la Fig. 5.4 se observa la banda asignada a EtOH a 240 nm [5]. También se observa la banda correspondiente a acac bidentado O-Ti como una banda ancha centrada a 300 nm, y acac bidentado de O-Zr a 360 nm. Las bandas de acac monodentado producen un hombro en la región de 380-390 nm, como puede observarse en la Fig. 5.3c.

#### VISCOSIDAD

A partir de los valores de viscosidad reportadas en las Tablas 4.1a y 4.1b, se observa que a temperatura ambiente, los soles son más estables con valores de pH alto (pH=4.5), es decir, que a una misma composición los soles son más viscosos a valores de pH bajo (pH=3.2), esto se debe a su mayor concentración del catalizador (HCl).

En las Tablas 4.2a y 4.2b se observa que al modificar la composición, el sol de Si-Ti-Zr es más estable a medida que aumenta el contenido de Zr.

#### TIEMPOS DE GELACION

Los tiempos de gelación de muestras a temperatura ambiente (Tabla 4.4) y muestras envejecidas a 70 °C (Tabla 4.3), coinciden con lo observado en el comportamiento de la viscosidad, a mayor contenido de Zr, mayor tiempo de gelación, y a menor pH menor tiempo de gelación.

## DIAGRAMA DE FASES

En la Fig. 4.6 se observa que la zona en que se obtienen soles homogéneos es aquella en la que el contenido de  $ZrO_2$  no supera el 55%, en el caso del  $TiO_2$ , este no debe ser mayor del 15%, de no cumplirse cualquiera de estas dos condiciones se presenta el fenómeno de separación de fases.

## BIBLIOGRAFIA CAPITULO VI

- [1] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 65 (1988).
- [2] J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna y C. J. Brinker, *Coloquio Lavoisier entre Europa y América: Las Ciencias Químicas y Biológicas 200 años después*, México, D. F., 15-17 de Junio 1994, p. 36.

## VII. CONCLUSIONES

Se desarrolló un procedimiento experimental para preparar soles homogéneos de Si-Ti-Zr que son transparentes y estables por períodos de tiempo mayores de 250 días a temperatura ambiente.

Se prepararon soles homogéneos de Si-Ti-Zr. Se detectaron las vibraciones de los enlaces M-O-Si (M: Zr, Ti) mediante espectroscopía FTIR. Aunque este tipo de soles han sido poco estudiados, se puede proponer la existencia de bandas UV-Vis para acac como ligante monodentado a Ti y a Zr.

La transparencia y estabilidad de los soles y geles indican que la polimerización es controlada. Las espectroscopías de Infrarrojo y UV-Vis de líquidos permitieron comprobar que se forman los enlaces M-O-Si (M: Zr, Ti) y que el Zr y el Ti existen como especies queladas.

El estudio sistemático de la viscosidad de los soles permite predecir su tiempo de gelación, el cual depende de la composición molar del sistema, de la temperatura, y de la cantidad de catalizador utilizado en su preparación.

Las aplicaciones potenciales de estos polímeros son la preparación de películas con índice de refracción graduado y la preparación de membranas para separar gases.

## VIII. A P E N D I C E

ALCOXIDO.- Compuesto orgánico que contiene un ion del tipo  $RO^-$ , donde R es un grupo alquílico. Los alcóxidos se forman por la reacción de sodio metálico sobre un alcohol. Un ejemplo es el etóxido de sodio ( $C_2H_5O^-Na^+$ ).

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

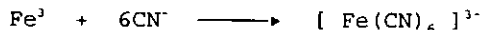
CATALIZADOR.- Sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin cambiar ella misma durante la reacción. Sin embargo, la sustancia catalizadora si puede presentar cambios físicos. Por ejemplo, grandes grumos de catalizador pueden convertirse en polvo sin perder masa. Generalmente se requiere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

La función del catalizador es suministrar un nuevo camino para el cual el paso determinante de la velocidad de reacción tiene una energía de activación menor que la reacción no catalizada. El catalizador no cambia los productos en las reacciones de equilibrio y su concentración es idéntica a aquélla de la reacción no catalizada, o sea que la posición de equilibrio no varía. El catalizador simplemente aumenta la velocidad a la cual se logra el

equilibrio. En la autocatálisis uno de los productos de la reacción actúa como catalizador. En este tipo de reacción la velocidad aumenta con el tiempo hasta un máximo y luego disminuye. Por ejemplo en la hidrólisis del acetato de etilo, el ácido acético producido cataliza la reacción.

COLOIDE.- Sistema heterogéneo en el cual las interfases entre las fases, aún cuando no son aparentes a simple vista, son factores importantes para determinar las propiedades del sistema. Los tres atributos principales de los coloides son: (1) Contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la unidad distintiva o Fase Dispersa. (2) Las partículas se distribuyen en un medio continuo (Fase Continua o Dispersante). (3) Hay un Agente Estabilizante que tiene afinidad tanto con la partícula como con el medio. En muchos casos el Estabilizador es un grupo polar. Las partículas en la fase dispersa tienen diámetros entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  mm. La leche, el caucho y las pinturas de emulsión son ejemplos típicos de coloides.

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



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

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

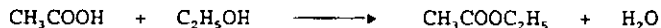


CRISTAL.- Sustancia sólida de forma geométrica definida. Un cristal tiene ángulos fijos entre sus caras las cuales tienen bordes definidos. Los cristales brillan cuando sus caras reflejan la luz. Los ángulos constantes son originados por la organización regular de las partículas (átomos, iones o moléculas).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

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

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

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



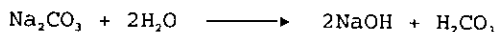
Durante la preparación de ésteres éstos se destilan o se elimina el agua para aumentar la producción. La reacción inversa es hidrólisis.

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

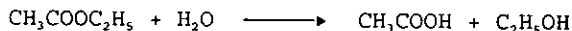
GEL DE SILICE.- Gel que se produce coagulando un sol de silicato de sodio. El gel se seca por calentamiento y se utiliza como catalizador y como agente secante. El gel de sílice empleado en desecadores y en los compartimientos de balance químico para eliminar la humedad, está generalmente coloreado con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

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

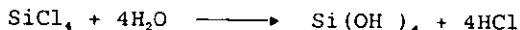
Salas de ácidos débiles:



Esteres:



Ciertos haluros inorgánicos:



MEMBRANA .- Hoja delgada y flexible de tejido u otro material que actúa como límite. Las membranas pueden ser naturales (como en las células, la piel, etc.), o modificaciones sintéticas de materiales naturales (derivados de celulosa o cauchos). En los estudios fisicoquímicos, las membranas se colocan sobre materiales porosos, como la porcelana, para suministrar fuerza mecánica. Por lo general tienen cierto grado de permeabilidad.

Las membranas se pueden preparar para permitir el paso de otras moléculas y material micromolecular. Puesto que tienen efectos de permeabilidad, las diferencias de concentración en una membrana originan una amplia gama de estudios de equilibrio membranoso; algunos ejemplos son la ósmosis, la diálisis, y la ultrafiltración.

MEMBRANA SEMIPERMEABLE.- Membrana que al separar una solución de un solvente puro permite que las moléculas del solvente pasen a través de ella pero que no permite la transferencia de moléculas de soluto. Las membranas semipermeables sintéticas generalmente están sostenidas por un material poroso, como porcelana sin esmaltar o

pantallas de alambre muy fino, y comúnmente se forman de celulosa o materiales relacionados. Se utilizan en estudios osmóticos, separaciones de gases y en aplicaciones médicas.

El equilibrio se logra en la membrana semipermeable si los potenciales químicos de ambos lados se vuelven idénticos; la migración de moléculas de solvente hacia la solución es un intento del sistema por alcanzar el equilibrio. La presión requerida para detener esta migración es la presión osmótica.

OXIDO DE TITANIO (IV).- (Dióxido de titanio,  $TiO_2$ ) Sólido iónico blanco que aparece naturalmente en tres formas cristalinas: rutilo (tetragonal), broquita (ortorrómbico) y anatasa (tetragonal). Reacciona lentamente con los ácidos y es atacado por los halógenos a temperaturas elevadas. Al calentarse se descompone para dar óxido de titanio (III) y oxígeno. El óxido de titanio (IV) es anfótero; se utiliza como pigmento blanco. Con ácido sulfúrico concentrado caliente forma sulfato de titanilo,  $TiOSO_4$ . Al fundirse con álcalis forma titanatos.

POLIMERIZACION.- Proceso en el cual uno o más compuestos reaccionan para formar un polímero. La Homopolimerización es la polimerización de un monómero, (por ejemplo, la formación de polietileno). La Copolimerización incluye dos o más monómeros diferentes (como en el nylon). La Polimerización de Adición ocurre cuando los monómeros se polimerizan por reacciones aditivas sin que se forme otra sustancia. La Polimerización de Condensación incluye la eliminación de pequeñas moléculas en la formación del polímero.

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

QUELATO.- Complejo metálico de coordinación en el cual un ligando está unido por uno o más puntos al mismo ion metálico. El complejo resultante contiene anillos de átomos que incluyen el átomo metálico. Ejemplo de un agente de quelación es el 1,2-diaminoetano

( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), el cual coordina sus dos grupos amino con el mismo átomo metálico. Este es un ejemplo de un ligando bidentado (que tiene dos "dientes"). El edta [ácido etilendiaminotetracético, compuesto de fórmula  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Se utiliza para formar quelatos de metales de transición.], que puede formar hasta seis enlaces, es otro ejemplo de un agente de quelación. La palabra quelato viene del griego que significa garra.

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

SILANO.- Cualquiera de un pequeño número de hidruros de silicio:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , etc. Los silanos se pueden producir por la acción de ácidos sobre siliciuro de magnesio ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ). Son compuestos inestables y se encienden espontáneamente en el aire. Solamente los primeros miembros de la serie son conocidos y no hay una gama de compuestos de "hidrosilicio" para comparar con los hidrocarburos.

SILICATOS.- Diversos compuestos que contienen iones metálicos y compuestos complejos de silicio-oxígeno. El ion negativo en los silicatos es de la forma  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$ , etc. y muchos son polímeros, que contienen unidades  $\text{SiO}_4$ , unidos en cadenas largas, hojas o arreglos tridimensionales. Los aluminosilicatos y borosilicatos son materiales parecidos que contienen átomos de aluminio o boro en la estructura. Muchos silicatos se encuentran naturalmente en las rocas y minerales.

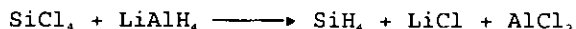
SILICE (Silica) u OXIDO DE SILICIO (IV).- (Dióxido de silicio, sílice,  $\text{SiO}_2$ ) Compuesto cristalino duro que aparece naturalmente en tres formas cristalinas (cuarzo, tridimita y cristobalita). La arena es en su mayoría óxido de silicio (IV). La sílice fundida es una sustancia vidriosa utilizada en aparatos de laboratorio. La sílice se emplea en la manufactura del vidrio.

SILICIO.- Elemento metaloide, agrio, duro y de color gris, segundo

en el grupo IV de la tabla periódica. Tiene la configuración electrónica del neón, con cuatro electrones exteriores adicionales, o sea,  $[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{p}^2$ .

El silicio conforma el 27.7% de la masa de la corteza terrestre, y aparece en una gran variedad de silicatos con otros materiales, arcillas, micas y arena, más que todo como  $\text{SiO}_2$ . El elemento se obtiene en pequeña escala por la reducción de óxido de silicio (IV) ( $\text{SiO}_2$ ) por carbono o carburo de calcio. Para aplicaciones semiconductoras se produce silicio muy puro por la reacción directa de silicio con una mezcla de  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ , para dar tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ), que se puede purificar por destilación. Este se descompone sobre un alambre térmico en una atmósfera de hidrógeno. Para muestras ultrapuras, se utiliza una zona de refinamiento. A diferencia del carbono, el silicio no forma alótropos sino que tiene la estructura tipo diamante.

El silicio no reacciona con el hidrógeno excepto bajo condiciones extremas en presencia de cloro, y en tal caso los compuestos como el triclorosilano ( $\text{HSiCl}_3$ ) son los que se obtienen. El hidruro  $\text{SiH}_4$ , se puede preparar en el laboratorio por la hidrólisis de siliciuro de magnesio (se obtienen hidruros hasta  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ ), o más convenientemente por reducción de tetracloruro de silicio con tetrahidridoaluminato de litio:



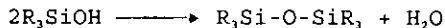
Estos silanos son moderadamente explosivos pero los silanos cloroalquílicos lo son en extremo.

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

Siendo un metaloide, el silicio es más o menos anfótero y, por consiguiente, la sílice es débilmente ácida, disolviéndose en álcalis fundidos para formar el silicato apropiado.

El silicio también forma un gran número de derivados orgánicos. En muchos casos donde solamente están involucrados enlaces sencillos, estos compuestos son parecidos a los análogos orgánicos con la distinción general de que la adición nucleofílica ocurre en el silicio (en lugar del hidrógeno) y los ángulos de enlace en el oxígeno y nitrógeno son más grandes que en los materiales orgánicos. Se observa la actividad óptica y la inversión de

actividad. Las principales diferencias se observan en el tipo de enlace doble disponible al carbono ( $p \pi - p \pi$ ) y en el silicio ( $p \rightarrow d \pi$  o retroenlace). El silicio no forma enlaces dobles convencionales y sus enlaces con el oxígeno son del tipo éter (como en los siloxanos) más bien que del tipo cetona. El enlace Si-OH es mucho menos estable que la unión de alcohol, R-OH, y la condensación rápida al siloxano ocurre en el caso del silicio:



Símbolo: Si p. f. 1414 °C; p. e. 2355 °C; densidad 2,32 - 2,34 (g/ml); número de protones (número atómico) 14; masa atómica relativa (peso atómico) 28.086

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

SOL.- Coloide que consiste de partículas sólidas distribuidas en un medio líquido. Se conocen una amplia variedad de soles; los colores dependen generalmente del tamaño de las partículas. El término Aerosol se utiliza para fases sólidas y líquidas dispersas en un medio gaseoso.

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

TAMIZ MOLECULAR.- Sustancia a través de la cual pueden pasar moléculas de rango limitado de tamaño, permitiendo separar mezclas volátiles. Las zeolitas y otros metales de silicatos de aluminio se pueden preparar con poros de dimensiones constantes en su estructura molecular. Al pasar una muestra por una columna llena de gránulos de este material, algunas moléculas entran a los poros y

quedan atrapadas. El resto de la mezcla pasa a través de los intersticios de la columna. Las moléculas atrapadas se recuperan mediante calentamiento. La cromatografía de tamiz molecular se utiliza ampliamente en la química y en la bioquímica. Una forma modificada de tamiz molecular se utiliza en la Filtración Gel. El tamiz es un gel continuo formado por un polisacárido. En este caso, las moléculas que son más grandes que el poro más grande quedan totalmente excluidas de la columna.

TITANIO.- Metal de transición que aparece en diversas menas como óxido de titanio (IV), y también combinado con hierro y oxígeno. Se extrae mediante la conversión de óxido de titanio (IV) en el cloruro, el cual se reduce en metal calentándolo con sodio. El titanio es reactivo a temperaturas elevadas. Se utiliza en la industria aeroespacial puesto que es fuerte, resistente a la corrosión y tiene baja densidad. Forma compuestos en los estados de oxidación +4, +3 y +2, siendo el estado +4 el más estable. Símbolo: Ti; p.f. 1680 °C; p.e. 3280 °C; densidad 4.51 (g/ml); número de protones (número atómico) 22; masa atómica relativa (peso atómico) 47.9 .

ZIRCONIO.- Elemento de transición que aparece en una gema, zircón ( $ZrSiO_4$ ). Se utiliza en algunas aleaciones fuertes de acero. Símbolo Zr; p.f. 1850 °C; p.e. 4380 °C; d.r. 6.5; n.p. 40; m.a.r. 91.22 .