



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

“Obtención de sistemas mixtos de $SiO_2 - Ga_2O_3$
sintetizados por el Proceso Sol-Gel”

T E S I S

Para obtener el título de:
Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Jaqueline Jasso Calvo
Andrea Luna Chores

DIRECTORA DE TESIS

Mtra. Atenea Josefina Chong Santiago



Ciudad de México

Agosto, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: I.Q. MANDUJANO ORTIZ FRANCISCO JAVIER
VOCAL: MTRA. CHONG SANTIAGO ATENEA JOSEFINA
SECRETARIO: DR. ROJAS ZAMORANO JOSE ANGEL
1^{ER} SUPLENTE: MTRO. ROMO CASTORENA VICTOR HUGO
2^{DO} SUPLENTE: Q.F.B. CRUZ ORTIZ SERGIO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio No. 2, Segundo Piso de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de Zaragoza (UMIEZ), de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.

ASESOR DE TESIS

Mtro. Romo Castorena Víctor Hugo

ASESOR DE TESIS

Dr. Rojas Zamorano José Ángel

DIRECTORA DE TESIS

Mtra. Atenea Josefina Chong Santiago



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



AGRADECIMIENTOS

Agradecemos infinitamente a la Universidad Nacional Autónoma de México en especial a la dependencia donde nos formamos académicamente, la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, gracias por habernos permitido prepararnos en ella, gracias a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, quienes fueron responsables de realizar su pequeño aporte, que el día de hoy se ve reflejado en la culminación de nuestro paso por la universidad.

Gracias a nuestros docentes por haber compartido sus conocimientos a lo largo de la preparación en nuestra profesión, personas de gran sabiduría que se han esforzado por ayudarnos a llegar al punto en el que nos encontramos.

Finalmente queremos expresar nuestro más grande y sincero agradecimiento a la Mtra. Atenea Josefina Chong Santiago, principal colaboradora de todo el proceso, quien con su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración permitió el desarrollo de este trabajo. Gracias por sus orientaciones.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



DEDICATORIAS

Todo el esfuerzo aplicado a este trabajo lo dedicamos ampliamente a nuestras familias pero principalmente a nuestras madres, quienes fueron el soporte económico y emocional durante esta increíble trayectoria, su apoyo fue incondicional, gracias a ellas logramos concluir satisfactoriamente esta etapa y asimismo todos los retos que se han presentado en el transcurso de la vida.

Nuestros valores, principios, carácter, empeño, perseverancia y coraje fueron elementos básicos para cumplir una meta tan compleja como este trabajo.

Este trabajo se llevó a cabo gracias a la Mtra. Atenea Josefina Chong Santiago, por lo cual este logro se lo dedicamos con el aprecio y cariño que le tenemos, hemos aprendido mucho de ella y deseamos seguir haciéndolo.

De igual forma deseamos hacer mención al Dr. Roberto Mendoza Serna por ser un pionero del área de Ciencia de Materiales y ser una guía para esta importante etapa en los últimos semestres en la FES Zaragoza, gracias a su esfuerzo esto fue posible.

También dedicamos gran parte de este trabajo a nuestros amigos, aquellos con los que procuramos ir de la mano durante nuestra formación académica, juntos logramos forjar un carácter competitivo además de que aprendimos a trabajar en equipo, y que hicieron muy placenteros cada uno de los momentos que pasamos juntos.

Finalmente pero no el menos importante a Dios quien nos concedió la fuerza necesaria para superar la pandemia sin ninguna secuela que impidiera concluir este importante proyecto.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
RESUMEN.....	3
JUSTIFICACIÓN	5
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	7
HIPÓTESIS DE TRABAJO (EXPERIMENTAL).....	8
ALCANCES.....	9
CAPÍTULO I.....	10
GENERALIDADES DE OXIDO DE GALIO (Ga_2O_3) Y ÓXIDO DE SILICIO (SiO_2)	10
<i>Galio (Ga)</i>	11
<i>Óxido de galio (Ga_2O_3)</i>	13
<i>Silicio (Si)</i>	17
<i>Óxido de silicio (SiO_2)</i>	18
CAPÍTULO II	21
PROCESO SOL-GEL.....	21
<i>Historia de la tecnología de sol-gel de materiales de Sol-Gel</i>	22
<i>Mecanismo general</i>	28
<i>Sol-gel: condensación</i>	29
<i>Hidrólisis y condensación catalizadas acidas</i>	29
<i>Hidrólisis y condensación catalizadas básicas</i>	30
<i>Formación del Sol</i>	30
<i>Modelos de la transición Sol-Gel</i>	31
<i>Medición de la transición de Sol a Gel</i>	34
<i>Ventajas y desventajas del método Sol-Gel</i>	36
CAPÍTULO III.....	38
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	38
<i>Difracción de rayos X</i>	39
<i>Espectroscopia (FT-IR)</i>	40
<i>Área superficial (BET)</i>	41
<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	42
<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	44
<i>Análisis termogravimétrico</i>	47
<i>Derivada del termograma (DTG)</i>	50
<i>TG-DTA y TG-DSC simultáneos</i>	52
CAPÍTULO IV	56
SINTESIS DE SISTEMAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ EN EL LABORATORIO.....	56
<i>Diseño experimental</i>	57
<i>Metodología</i>	59



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



CAPÍTULO V	64
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO	64
<i>Caracterización UV-Vis</i>	65
<i>Interpretación del Espectro de UV-Vis</i>	66
<i>Caracterización FT-IR</i>	67
<i>Interpretación de Espectros de FT-IR</i>	68
<i>Análisis termogravimétrico</i>	69
<i>Interpretación de Termograma</i>	69
<i>Patrones de Difracción de Rayos X</i>	72
<i>Interpretación del Difractograma</i>	72
<i>Análisis de Propiedades Texturales</i>	73
<i>Interpretación de las Isotermas de adsorción-desorción de N_2</i>	75
<i>Microscopia electrónica barrido (SEM)</i>	76
ANÁLISIS DE RESULTADOS	80
CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
APÉNDICE	85
LISTA DE TABLAS	85
LISTA DE FIGURAS.....	86
LISTA DE GRAFICOS	87
LISTA DE FOTOGRAFÍAS	88



INTRODUCCIÓN

Actualmente la ciencia de materiales tiene una gran importancia en la industria, ya que su estudio, nos permite conocer las propiedades físicas y químicas de los materiales para así poder hacer uso de ellos para el avance tecnológico en diseños nuevos para la industria, al igual que conduce a la creación de nuevos productos con el propósito de incrementar las mejoras y localizar los posibles defectos de los materiales que están en uso.

La obtención de estos materiales puede ser llevada a cabo a través de diferentes rutas de síntesis, de las cuales cabe destacar una de ellas muy particularmente, debido a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de la reacción de síntesis así como también el uso de bajas temperaturas en el proceso.

Un material que ha despertado gran interés como semiconductor es el óxido de galio (Ga_2O_3), esto se debe a que es un óxido de banda ancha con un valor de energía de 4.9 eV a temperatura ambiente y sus propiedades pueden variar en función del método de obtención, además presenta una combinación única de propiedades electrónicas y ópticas, con propiedades luminiscentes bajo determinadas condiciones. [1,2] Además de una notable estabilidad térmica y química que lo hace adecuado para muchas aplicaciones.

El óxido de galio (Ga_2O_3) se ha estudiado e implementado como sensor de oxígeno en alta temperatura en un rango de 600 - 1000 °C [3,4], en la preparación de catalizadores mixtos [5-6], en dispositivos opto electrónicos [7-8], en la conversión de energía solar y como dispositivo emisor en la región ultravioleta.

El óxido de silicio (SiO_2) es muy estable, expone alta área específica y posee excelentes propiedades mecánicas pero es bastante inerte lo que limita su aplicación como catalizador o soporte catalítico. [9] Para mejorar su estabilidad térmica, la síntesis de óxidos mixtos puede ser una alternativa.

Generalmente muchos de estos óxidos se obtienen a partir del método sol-gel, el cual se ha convertido en una herramienta muy versátil para la preparación de óxidos mixtos con estructura porosa debido a la posibilidad para el control de propiedades de textura y superficiales; además, estos materiales presentan estructuras amorfas, no cristalinas de tipo mesoporoso. Este método presenta ventajas con respecto a los tradicionales, debido a que se obtiene mayor homogeneidad de los productos de partida, temperaturas de síntesis muy bajas, lo que permite ahorrar energía y minimizar pérdidas por evaporación; y mayor homogeneidad y pureza de los productos finales.

De forma general el método sol-gel ocurre en dos etapas: hidrólisis de alcóxidos metálicos para producir grupos hidroxilo en presencia de cantidades estequiométricas de agua y catalizador ácido o básico; seguido de policondensación de los grupos hidroxilo resultantes y de los grupos alcoxi residuales para formar redes tridimensionales. [10]



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Diferentes alcóxidos metálicos basados en silicio (Si), aluminio (Al), titanio (Ti), circonio (Zr), estaño (Sn) entre otros, se han utilizado como precursores de reacciones sol-gel. La secuencia de reactividad del precursor se puede expresar como $\text{Zr(Or)}_4 > \text{Al(Or)}_3 > \text{Ti(Or)}_4 > \text{Sn(Or)}_4 > \text{Si(Or)}_4$, por lo que es conveniente usar estrategias químicas como la prehidrólisis y la modificación química para evitar la formación de dominios en la síntesis de óxidos mixtos. [10] Por otro lado, la pérdida de subproductos volátiles de las reacciones de hidrólisis y condensación, conlleva el encogimiento de la red tridimensional, lo cual es difícil de controlar.

Una de las ventajas del método sol-gel es que permite la incorporación de aditivos como agentes modeladores, directores de estructura que sirva como plantilla para generar porosidad controlada. El tratamiento hidrotérmico se ha aplicado ampliamente en la síntesis de zeolitas y en la producción de polvos cerámicos avanzados con tamaño de partícula ultrafino. [11] El control superficial y textural de los óxidos mixtos se realiza durante el proceso de síntesis controlando variables como composición del sol, pH, temperatura de reacción, tiempo de envejecimiento, naturaleza de solventes y aditivos, tratamiento hidrotérmico y calcinación.

El desarrollar una investigación que pueda aportar nuevos conocimientos en este ámbito, permitirá abrir nuevas opciones en la industria que mejoren la calidad de vida de las personas, promover así también el empleo y fomentado el avance económico y social de nuestro país.



RESUMEN

El principal propósito de investigación experimental en esta tesis, fue el de sintetizar sistemas de óxidos mixtos a base de silicio (Si) y galio (Ga) por medio del método de síntesis por sol-gel, y partiendo de ello, analizar las principales propiedades que describan el comportamiento del sistema así como también determinar la aplicabilidad potencial como por ejemplo en estudios de microondas y laser óptico, como materiales para fósforos y dispositivos electroluminiscentes, para detección química y catálisis, así como también para como recubrimientos conductores transparentes. Cabe mencionar que el enfoque de este trabajo de investigación de tesis es de tipo experimental, por tanto fue necesaria la revisión de los temas teóricos que respaldan los procesos utilizados en esta experimentación.

Por consiguiente, en el primer capítulo se hace una breve introducción sobre los conceptos más representativos acerca de los sistemas de óxidos de silicio (SiO₂) y óxidos de galio (Ga₂O₃), como sus antecedentes, su clasificación y sus principales aplicaciones, etc.

En el segundo capítulo, se realiza una búsqueda detallada del método de síntesis a emplear en esta investigación: “el proceso sol-gel”. De acuerdo a lo que se reporta en la literatura; este método de síntesis es el más óptimo con respecto a las propiedades de los materiales que se obtienen, debido a que el control de las variables de pH y concentración en las reacciones involucradas permite la obtención de materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con una estrecha distribución de tamaño de poros.

También como parte del proyecto de investigación, en el tercer capítulo, se describen las técnicas de caracterización que fueron aplicadas al sistema de óxidos mixtos de SiO₂ – Ga₂O₃ sintetizado, mediante diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas y espectrofotométricas. Entre las fisicoquímicas se utilizarán la adsorción de gases para la determinación de propiedades texturales (BET), y en cuanto a los métodos espectrofotométricos se empleará la espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), patrones de difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La estabilidad térmica se determinará por estudios termogravimétricos y por calorimetría diferencial de barrido (TG y DSC).

Teniendo en claro el objetivo de la investigación, en el cuarto capítulo se detalla la síntesis de los sistemas de óxidos mixtos de SiO₂ – Ga₂O₃ a partir de la metodología definida en el segundo capítulo. Nos especifica donde se llevó a cabo la experimentación y las condiciones aplicadas a la parte experimental del trabajo.

En la síntesis de los sistemas de óxidos mixtos bajo estudio, tuvieron que ser aplicados ultrasonidos de alta frecuencia, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para así poder obtener los correspondientes Xerogeles.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



El cuarto capítulo también muestra a detalle el proceso correspondiente de caracterización de los materiales obtenidos en el laboratorio, conociendo la instrumentación y operación de los equipos y fueron asimilados los resultados obtenidos a través de la interpretación de los espectros en el caso de las técnicas UV-Vis y FT-IR, el difractograma para los Rayos X, los termogramas en el caso de TG-DSC y las isothermas de adsorción-desorción y el tipo de material (micro, meso o macro poroso) en el caso de las propiedades texturales y las micrografías que permiten conocer la microestructura y morfología de las muestras.

Por medio de los softwares contenidos en cada uno de los equipos de análisis se obtuvieron gráficos, los cuales tuvieron que ser interpretados y analizados para así hacer la determinación del comportamiento de los sistemas con respecto a sus propiedades.

Finalmente, se presentan las conclusiones a las que esta investigación experimental ha llegado, tomando en consideración que las propiedades del material obtenido determinarían su aplicabilidad.



JUSTIFICACIÓN

Los progresos actuales en la ciencia de los materiales están posibilitando la mejora de los procesos de obtención de estos a través del diseño de nuevas y prometedoras tecnologías, por tal motivo en la actualidad, podemos observar que el campo de aplicación de los materiales ha ido en aumento.

El enfocar esta investigación a la nueva tecnología de los materiales, nos permitirá tener una visión más amplia sobre cómo pueden ser ocupados los conocimientos que fueron adquiridos a lo largo de nuestro desarrollo profesional.

Otro punto importante es que se pueda aportar nuevos estudios en esta área o de igual manera proponer alternativas de materiales que puedan estar conformados los nuevos materiales, para que así se pueda llegar a beneficiar a la sociedad para tener una mejor calidad de vida.

Cabe mencionar que a partir del proceso Sol-Gel podemos diseñar una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos y transparentes, para obtener sólidos de sistemas mixtos o ternarios, y esto ofrece otras alternativas tanto de materiales como de síntesis en esta área de aplicación.



OBJETIVO GENERAL

Se desea obtener un sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ empleando como método de preparación el Proceso Sol-Gel, analizando las propiedades de los sistemas obtenidos con respecto a sus características como lo son los tiempos de gelificación, propiedades físicas y químicas, o sus propiedades texturales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.- Sintetizar un sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$, empleando el Proceso Sol-Gel así como también Ultrasonidos de Alta Frecuencia, haciendo uso de los conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Fisicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química.

2.- Caracterizar los soles y xerogeles de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mediante las técnicas de: Espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Transformada de Fourier (FT-IR), Patrones de Difracción de Rayos X (XRD), determinación de Área Superficial, seguidas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y la estabilidad térmica se determinará por estudios Termogravimétricos y por Calorimetría Diferencial de Barrido (TG y DSC).

3.- Interpretar de los gráficos generados por los softwares de los equipos donde fueron analizadas las muestras, y los cuales nos permitirán tener un conocimiento más amplio sobre el comportamiento de los materiales sintetizados, ya sea con respecto a sus tiempos de gelificación y concentración de cada una de las muestras.



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se llevará a cabo una síntesis experimental de sistemas de óxidos mixtos de silicio (Si) y galio (Ga) aplicando la metodología de síntesis por Sol-Gel, y con ello se analizarán las propiedades que describan el comportamiento del sistema así como el describir la aplicabilidad potencial de dichos materiales por ejemplo en estudios de microondas y laser óptico, como materiales para fósforos y dispositivos electroluminiscentes, para detección química y catálisis, así como también para como recubrimientos conductores transparentes.



HIPÓTESIS DE TRABAJO (EXPERIMENTAL)

Con base en la información encontrada en la literatura, en la síntesis se espera igualar las velocidades de hidrolisis de los precursores de silicio (Si) y de galio (Ga) a través de la manipulación de algunas variables como el pH y la concentración, ya que estas influyen directamente en la reacción química, esto con el propósito de obtener soles homogéneos y transparentes del sistema, y así obtener un sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.



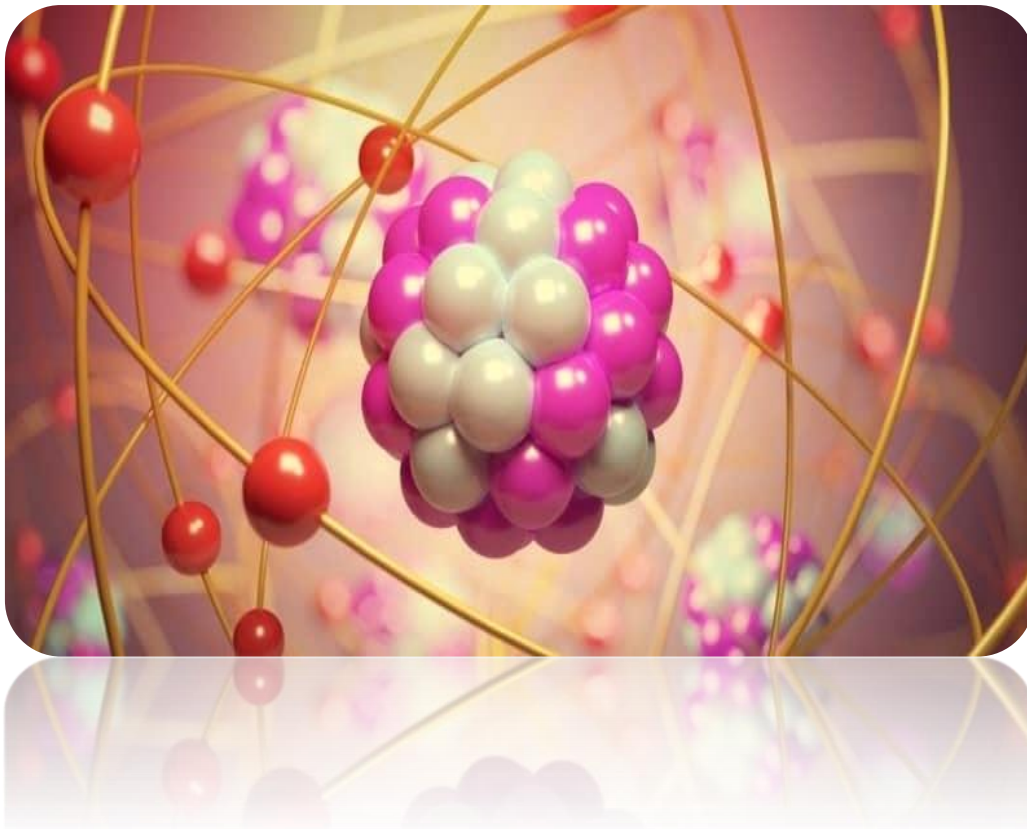
ALCANCES

La presente investigación experimental de Tesis pretende obtener materiales homogéneos y transparentes con base a los precursores silicio (Si) y galio (Ga), utilizando Ultrasonidos de Alta Frecuencia; para que de acuerdo a las reacciones que intervengan entre el silicato y el galio (Ga) se puedan obtener sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

En la parte experimental a desarrollar, se determinarán las propiedades de los materiales obtenidos a través de técnicas de análisis, en las cuales primeramente será comprendido el fundamento teórico de cada una de ellas, su instrumentación, la operación de los equipos y serán asimilados los resultados obtenidos a través de la interpretación correcta de los gráficos, para así poder deducir la funcionalidad de estos materiales, en cuanto se refiere al tiempo de gelificación, y las propiedades físicas y químicas que puedan llegar a tener los sistemas.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES DE OXIDO DE GALIO (Ga_2O_3) Y ÓXIDO DE SILICIO (SiO_2)





Galio (Ga)

El galio (Ga) fue descubierto en 1875 por el químico francés Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran lo descubrió en la esfalerita (un mineral de sulfuro de zinc), mediante espectroscopia, lo aisló tras la electrolisis de su hidróxido fundido en hidróxido de potasio (KOH). Fue el primer elemento de la historia descubierto haciendo uso de la tabla periódica.

La abundancia del galio (Ga) en la corteza terrestre es pequeña, generalmente menos de 19 partes por millón, no existe en forma elemental en la naturaleza, y son pocos minerales con alto contenido de galio (Ga), se encuentra en pequeñas cantidades (aproximadamente de 50 partes por millón) en muchos depósitos de bauxita (Al_2O_3) y zinc (Zn), se obtiene, principalmente de la minería. [12]

Es un metal blando, grisáceo en estado líquido y plateado brillante al solidificar, sólido quebradizo a bajas temperaturas que funde a temperaturas cercanas a las del ambiente. [13]

Compone aproximadamente el 0.0015% de la corteza terrestre y viene a ser tan abundante como el plomo (Pb), o sea unas 30 veces más que el mercurio (Hg) y 3000 veces más que el oro (Au), se encuentra distribuido más uniformemente que estos elementos y hay escasas zonas donde esté lo bastante concentrado para que su extracción resulte práctica. La germanita ($\text{Cu}_{13}\text{Ge}_2\text{Fe}_2\text{S}_{16}$) es la fuente natural más rica en galio (Ga) y los minerales de la principal mina, en el sureste de África, sólo contienen un 0.8% del elemento. [14]

El galio (Ga) se obtiene como un subproducto de la producción de zinc (Zn) al tratar el mineral con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y neutralizarlo para eliminar el hierro (Fe), el aluminio (Al) y el galio (Ga). Esta solución se trata con una base y se neutraliza para eliminar el aluminio (Al) y el galio (Ga). La mezcla se trata con ácido clorhídrico (HCl) para eliminar el galio (Ga) y algo de aluminio (Al). Luego se trata con éter (C_2H_5)₂O para eliminar el galio (Ga), se trata con una base para eliminar los restos de hierro (Fe) y se electroliza para recuperar el galio (Ga).

Propiedades

El galio (Ga), con número atómico 31, pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos. Tiene dos isótopos estables, ⁶⁹Ga (60.2%) y ⁷¹Ga (39.8%) y un peso atómico de 69,72 g/mol. Es un metal blando de color blanco plateado que adquiere un tinte azulado cuando se expone al aire. Tiene un punto de fusión de 29.8°C y un punto de ebullición de 2,403°C.

Es de las pocas sustancias, junto con el bismuto (Bi) y el agua (H_2O), cuya fase sólida es menos densa y más voluminosa que la líquida: el sólido a 29.6°C tiene densidad 5.904, mientras que en el líquido a 29.8°C es de 6.095. Esta expansión de aproximadamente 3.1% al solidificarse impide que se conserve en recipientes de metal o vidrio ya que podrían romperse. [15]

Se presenta principalmente como óxido, pero también puede presentarse como sulfuro. Se combina con antimonio, arsénico o fósforo para crear compuestos útiles en la fabricación de semiconductores.



Aplicaciones

El galio (Ga) se utiliza principalmente en la producción de semiconductores aplicados en la industria electrónica.

En 1952, los químicos alemanes produjeron los primeros semiconductores utilizando compuestos de galio (Ga). El antimonuro de galio (GaSb), el arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de galio (GaP) son los más útiles para este propósito. Estos compuestos se utilizan de la misma forma que los compuestos de silicio (Si) y los compuestos de germanio (Ge) en dispositivos electrónicos.

La convección térmica en galio (Ga) líquido se utiliza para estudiar aspectos de la magnetohidrodinámica¹ planetaria y astrofísica, y debido a su color plateado y capacidad para formar aleaciones metálicas, se utiliza para hacer espejos y también en la fabricación del lector de discos blue-ray.

Otro uso cada vez más importante es en dispositivos optoelectrónicas como diodos² emisores de luz (LED), diodos láser y células solares para aplicaciones en bienes de consumo, equipos médicos aeroespaciales, equipos industriales y telecomunicaciones. [16]

En el área de la salud es aplicado para el tratamiento de la hipercalcemia³ que está asociada con cáncer de hueso aunque también se reportó su eficacia para el tratamiento de sífilis experimental en conejos y tripanosomiasis⁴ en ratón.

Los efectos antimicrobianos en diversas bacterias patógenas de importancia como lo son *Mycobacterium tuberculosis*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Acinetobacter baumannii*, se basan en su similitud fisicoquímica con el hierro [III] (Fe_3), con la principal diferencia de que el galio (Ga) es estable y no se puede reducir.

Los circuitos integrados representaron el 72% del consumo nacional de galio (Ga), los dispositivos optoelectrónicos el 25% y la investigación y el desarrollo el 3%.

¹ Se refiere a los principios de movimiento de un fluido afectado por un campo magnético (MHD).

² Dispositivos/componentes electrónicos de dos terminales que funcionan como un interruptor unidireccional, es decir, permiten que la corriente fluya solo en una dirección.

³ Enfermedad en la que el nivel de calcio en la sangre está por encima del normal.

⁴ Es una enfermedad parasitaria que puede causar problemas serios al corazón y estómago.



Óxido de galio (Ga₂O₃)

Óxido de galio (Ga₂O₃) es un importante óxido conductor transparente de banda ancha, se utiliza ampliamente en muchos campos como la catálisis, la electroluminiscencia, la biología, etc.

Hay cinco polimorfos diferentes de Ga₂O₃:

- α -Ga₂O₃ (romboédrico)
- β -Ga₂O₃ (monoclínico)
- γ -Ga₂O₃ (espinela defectuosa)
- δ -Ga₂O₃ (cúbico)
- ϵ -Ga₂O₃ (ortorrómbico)

Entre ellos, tanto el α -Ga₂O₃ como el β -Ga₂O₃ son los polimorfos más comunes. El β -Ga₂O₃ es el polimorfo más estable en condiciones normales, y los otros cuatro polimorfos se pueden convertir en β -Ga₂O₃ bajo ciertas condiciones (por encima de 600°C).

A temperatura ambiente, normalmente, β -Ga₂O₃ es una partícula blanca con forma triangular con densidad de 5.95 g cm⁻³ y punto de fusión de 1900°C, insoluble en agua y soluble en ácidos. Es decir, el β -Ga₂O₃ ha atraído mucha atención de científicos e ingenieros debido a su buena estabilidad térmica y química.

Los principales métodos para preparar los nanomateriales de óxido de galio (Ga₂O₃) incluyen:

- Láser epitaxial de haz molecular (L-MBE)
- Método de recocido térmico
- Deposición química de vapor (CVD)
- Deposición de vapor químico orgánico metálico (MOCVD)
- Método de pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencia,
- Método de evaporación térmica
- Método de descarga de arco catalítico
- Método de calentamiento inductivo de alta frecuencia
- Métodos de reducción carbotérmica
- Métodos asistidos por catalizadores
- Método sol-gel
- Método de ablación con láser
- Deposición con láser pulsado
- Método de intercambio iónico
- Método hidrotermal

Los métodos sintéticos, como la epitaxia⁵ de rayos moleculares láser, el recocido térmico, la deposición de vapor químico y la evaporación térmica, se llevan a cabo principalmente a una temperatura más alta, a veces más de 1,600°C . Mientras tanto, estos métodos son de proceso más complejo con una mayor inversión de equipos además en algunos casos se aplican catalizadores costosos.

Para simplificar el proceso de síntesis y lograr un bajo consumo de energía, alta eficiencia y respetuoso con el medio ambiente, los procesos de síntesis química blanda y de baja temperatura son prometedores, que incluyen el método sol-gel, el método hidrotermal, etc. Los pasos de preparación de nanopartículas de Ga₂O₃ por método hidrotermal son los que se muestran en la Figura 1 que incluye la preparación del precursor GaOOH y la calcinación de GaOOH. Se pueden formar diferentes polimorfos de Ga₂O₃ a diferentes temperaturas de calcinación, por ejemplo, se puede obtener α-Ga₂O₃ después de la calcinación a 300-650°C, mientras que β-Ga₂O₃ se puede obtener por encima de 700°C.

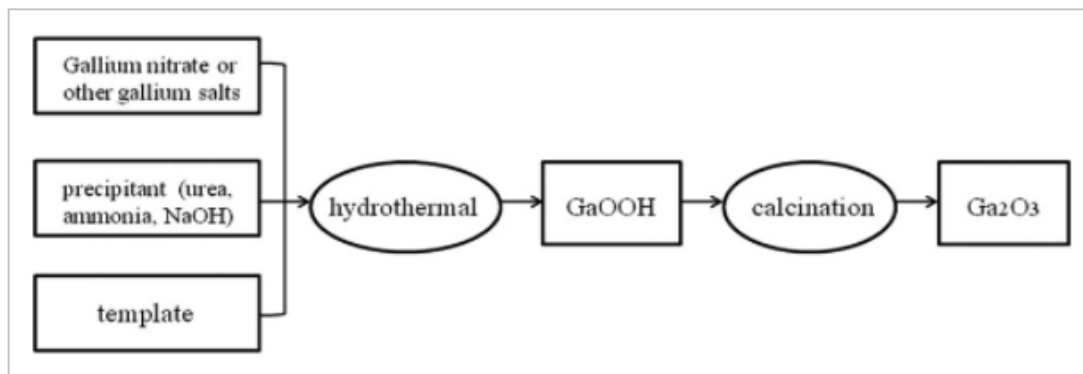


Figura 1 Diagrama de flujo del proceso hidrotermal para la preparación de Óxido de Galio (Ga₂O₃)

El óxido de galio (Ga₂O₃) es marrón-negro diamagnético sólido que es resistente a una mayor oxidación en aire seco. Comienza a descomponerse al calentarse a temperaturas superiores a 500°C, y la velocidad de descomposición depende de la atmósfera (vacío, gas inerte, aire).

Propiedades

El óxido de galio (Ga₂O₃) pertenece a una familia de óxidos semiconductores, transparentes conductores. Este compuesto se conoce desde hace décadas, permaneció en la periferia de la investigación convencional. En la tabla 1, se resumen las propiedades físico-químicas básicas del óxido de galio (Ga₂O₃).

⁵ Es el proceso de crecimiento de un cristal de una orientación particular sobre otro cristal, donde la orientación está determinada por el cristal subyacente.

Tabla 1 Propiedades físico-químicas del Óxido de Galio (Ga₂O₃)

Propiedad	
Peso atómico (g/mol)	187.4

Apariencia	Polvo blanco tipo cristalino
Punto de fusión (°C)	1,900 para su forma α 1,725 para su forma β
Densidad (g/cm³)	6.44 para su forma α 5.88 para su forma β
Solubilidad	Soluble en los ácidos. Es insoluble en el agua

Aplicaciones

Los nanomateriales de óxido de galio (Ga₂O₃) tienen una amplia gama de aplicaciones, como se muestra en la Figura 2, que se ha investigado en los campos de administración de fármacos, dispositivos de potencia, sensores de gas, electroluminiscencia, detectores de UV, luminiscencia.

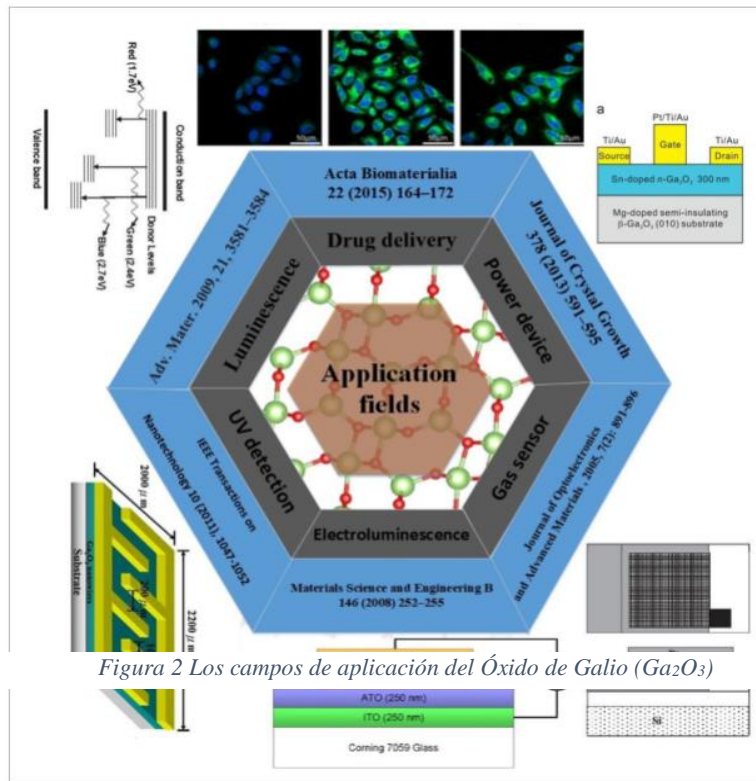


Figura 2 Los campos de aplicación del Óxido de Galio (Ga₂O₃)

En los últimos años, los nanomateriales en los campos de la biomedicina y la medicina del cáncer tienen grandes perspectivas y han llamado la atención.

las aplicaciones de inorgánicos en los campos de la biomedicina y la medicina del cáncer tienen grandes perspectivas y han llamado la atención.

Si se resuelve la permeabilidad, efecto de retención, focalización y acumulación de nanomateriales inorgánicos, los nanomateriales inorgánicos se pueden aplicar en el campo de la biomedicina.

La mayoría de las aplicaciones para dispositivos electrónicos semiconductores se clasifican como de alta velocidad o de alta potencia. En la Figura 3 se ofrece una guía aproximada de este espacio de aplicación, como un corte bidimensional en frecuencia industrial. El eje de potencia es una función de la capacidad de manejo de corriente y voltaje, así como la confiabilidad (consideraciones térmicas y robustas), el rendimiento (linealidad, eficiencia), el tamaño, el costo y el legado. Las aplicaciones de Ga₂O₃ incluyen electrónica de potencia, detectores de rayos ultravioleta ciegos solares y sensores de gas.

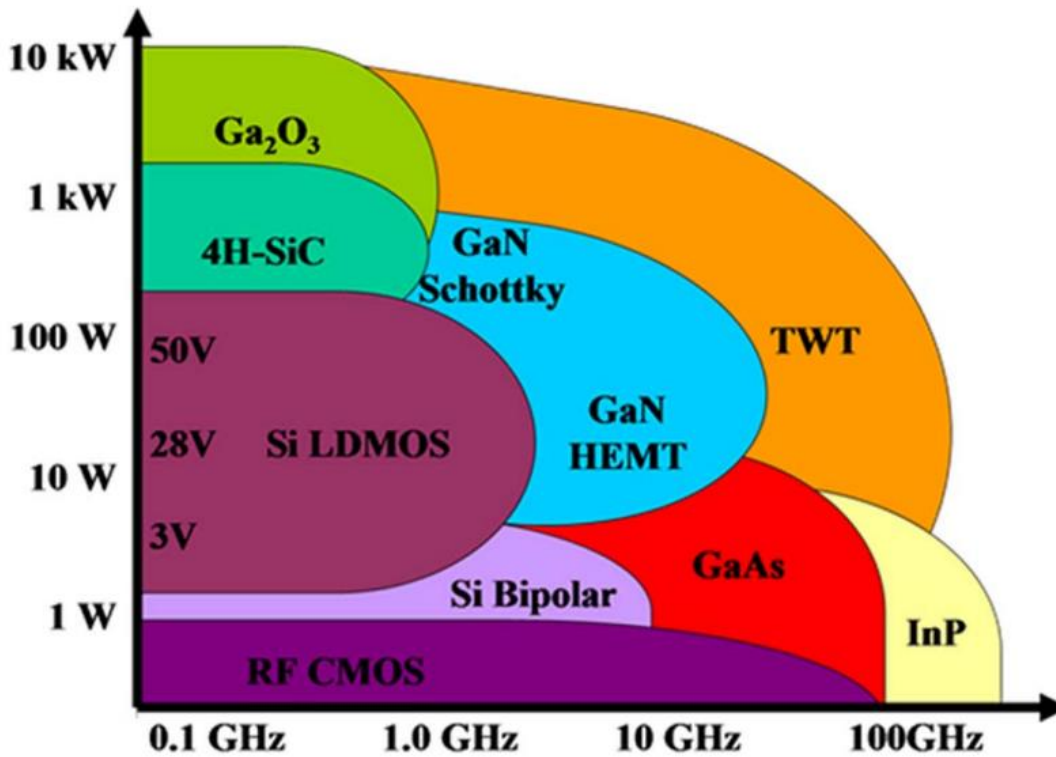


Figura 3 Los campos de aplicación del Óxido de Galio (Ga₂O₃)



Silicio (Si)

En 1787 Lavoisier sospechó que la sílica (SiO_2) era un óxido de un elemento nuevo que no había sido identificado. Sir Humphry Davy trató de aislarlo en el año 1808, y le dio el nombre con el que se le conoce actualmente. Davy pensó que se trataba de un metal, por tanto, lo llamó “Silisium”. En 1811 Gay Lussac y Thenard experimentaron calentando tetracloruro de silicio (SiCl_4) con potasio (K) puro pero no identificaron al silicio (Si) como un elemento nuevo. El nombre actual le fue asignado hasta 1817 por Thomas Thomson quien fue un químico escocés. Thomson clasificó al nuevo elemento como un no metal, y cambió en el nombre la terminación -ium correspondiente a los metales por -on (en inglés), que corresponde a los no metales, como el carbono (C) y el boro (B). Fue purificado y caracterizado en 1823 por Jacob Berzelius, quien lo preparó en su forma amorfa, siguiendo el mismo proceso propuesto por Gay Lussac. Partió de potasio metálico muy puro más tetracarburo de silicio (SiCl_4) y también silicatos. Berzelius logró obtenerlo en su forma pura como un polvo café. Se considera a Berzelius como el descubridor de este elemento. [17]

El silicio (Si) es un elemento abundante en el universo. No aparece como un elemento puro en la naturaleza; se encuentra presente en forma de: polvos, arenas, en planetoides y planetas, en varias formas de sílica (SiO_2) o silicatos. El 90% de la corteza terrestre está formada de minerales tipo silicatos, por tanto el silicio ocupa el segundo lugar como el elemento más abundante en la tierra, puede llegar hasta el 28% en peso, solo después del oxígeno (O_2) que es el más abundante.

El silicio (Si) se encuentra bajo la superficie, en la composición de minerales como arena, ágata, amatista, cuarzo, pedernal, entre muchos más que contienen sílice, mientras que como silicatos está presente en la arcilla, en el granito, feldespato, mica y hornblenda. [18]

Su importancia es tan grande que los geólogos clasifican a las rocas en base a su porcentaje de silicio (Si). Además, se ha logrado comprobar que es parte importante del sol, de otras estrellas e incluso de meteoritos.

Propiedades

El silicio (Si), con número atómico es 14, pertenece a la familia XIVA de la tabla periódica. El elemento puro es un sólido muy duro y frágil, de coloración grisácea con brillo. Químicamente se le clasifica como un metaloide tetravalente. El silicio (Si) puro es un sólido a temperatura ambiente, funde a temperatura elevada de $1,414\text{ }^\circ\text{C}$, su temperatura de ebullición es de $3,265\text{ }^\circ\text{C}$, como en el caso del agua, su densidad en estado líquido es mayor que en el estado sólido, a diferencia de la mayoría de las sustancias, se expande a la temperatura de congelación, por lo tanto, partículas sólidas de Si flotan en su líquido. Los isótopos más comunes son: ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , ^{31}Si y ^{32}Si . La conductividad térmica es de $4.35 \times 10^{-4}\text{ Sm}^{-1}$. Por lo tanto, el Si es un semiconductor; el elemento mejora su conductividad eléctrica a altas temperaturas (a diferencia de los metales), y es un buen conductor del calor. Su dureza es alta: en la escala de Mohs alcanza el valor de 7. Es soluble en ácido fluorhídrico (HF) y álcalis.

Se clasifica químicamente como metaloide ya que dona o comparte sus cuatro electrones externos para formar cuatro enlaces como lo hace el carbono (C), y se combina con muchos elementos y compuestos. A diferencia del carbono (C) acepta electrones adicionales y forma cinco o seis enlaces en su forma activa.



Aplicaciones

El silicio (Si) forma cadenas largas de polímeros que tienen propiedades útiles en muchas áreas de la medicina y como materiales selladores.

Los compuestos de silicio (Si) con oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) resisten bien las altas temperaturas, por eso se emplean para producir utensilios de cocina, charolas para hornear y guantes de cocina.

Materiales de construcción: los silicatos se emplean comercialmente como: arcilla, arena y piedras de construcción, todos ellos materiales estructurales. Los silicatos se usan en la fabricación de cemento Portland, combinado con arena, grava y granito se tiene el cemento usado en las grandes construcciones.

Materiales cerámicos y vidrio: los minerales base silicatos se usan para fabricar vidrio y cerámica, como vajillas y otras piezas de decoración, así como ladrillos refractarios.

Para la construcción de dispositivos semiconductores es necesario un silicio (Si) de mayor pureza. Los métodos físicos de purificación se basan en la mayor solubilidad de las impurezas en el silicio líquido (Si), de forma que éste se concentra en las últimas zonas solidificadas. [19]

Los componentes de este elemento son creados para las computadoras, los transistores, para paneles o células solares, para las pantallas LCD y otros dispositivos.

Óxido de silicio (SiO_2)

El dióxido de silicio, óxido de silicio o sílice (SiO_2) es un compuesto natural de silicio (Si) y oxígeno (O_2) que se encuentra principalmente en la arena. Tiene tres variedades cristalinas principales: cuarzo, tridimita y cristobalita.

Los compuestos de sílice se pueden dividir en dos grupos, sílice cristalina (c-sílice) y sílice amorfa (a-sílice o sílice no cristalina). Los compuestos de c-sílice tienen estructuras con patrones repetidos de silicio (Si) y oxígeno (O_2). Las estructuras químicas de la a-sílice están unidas de forma más aleatoria en comparación con la c-sílice. Todas las formas de sílice (SiO_2) son sólidos inodoros. [20]

La molécula de dióxido de silicio (SiO_2) se puede describir como una red tridimensional de células tetraédricas, con cuatro átomos de oxígeno rodeando cada ion de silicio.

El proceso húmedo, para la obtención de óxido de silicio (SiO_2) se basa principalmente en la precipitación de partículas de dióxido de silicio (SiO_2) amorfo a partir de una solución acuosa de silicato de metal alcalino mediante neutralización ácida. Por lo general, se usa ácido sulfúrico (H_2SO_4), aunque se pueden usar dióxido de carbono (CO_2) y ácido clorhídrico (HCl), dependiendo del pH final de la solución, se pueden obtener las siguientes dos clases diferentes de sílices amorfas sintéticas:

- Sílices precipitadas obtenidas en condiciones neutras o alcalinas
- Geles de sílice obtenidos en condiciones ácidas.



Los principales pasos de fabricación incluyen precipitación, filtración, lavado, secado y trituración.

Propiedades

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de silicio (SiO_2)

Propiedad	
Estructura cristalina	Amorfo
Apariencia	Polvo inodoro transparente a gris
Peso atómico	60.08 g / mol
Densidad (térmica, seca / húmeda)	2.27 / 2.18 g / cm^3
Moléculas	$2.3 \times 10^{22} / \text{cm}^3$
Calor específico	1.0J / gK
Punto de fusión	1,700 °C
Coefficiente de expansión térmica	$5.6 \cdot 10^{-7} / \text{K}$
Módulo de Young	$6.6 \times 10^{10} \text{ N} / \text{m}^2$
Coefficiente de Poisson	0.17
Conductividad térmica	1.1 W / mK – 1.4 W / mK
Constante dieléctrica relativa	3.7 – 3.9
Resistencia dieléctrica	$10^7 \text{ V} / \text{cm}$
Banda prohibida de energía	8.9eV
Resistividad DC	$10 \text{ cm}^{-1} \Omega$

Aplicaciones

La sílice (SiO_2) amorfa se incorpora en una variedad de productos alimenticios como agentes antiaglomerantes en niveles de hasta el 2% en peso.

Otros usos se encuentran en aditivos para pasta de dientes, pinturas, caucho de silicona, material aislante, sistemas líquidos en recubrimientos, adhesivos, tintas de impresión, capas de fondo de plastisol para automóviles, cosméticos, coadyuvantes de elaboración, específicos para la producción de petróleo y pigmentos.

Los vidrios bioactivos son sustitutos óseos tensioactivos a base de sílice que han demostrado una buena biocompatibilidad tanto en hueso como en tejidos blandos y se utilizan en el aumento óseo oral y maxilofacial. [21]

Es resistente a muchos productos químicos utilizados durante el grabado de otros materiales, al tiempo que se permite grabar selectivamente con determinados productos químicos o grabar en seco con plasmas.

Puede utilizarse como material de bloqueo para la implantación de iones o la difusión de muchas impurezas no deseadas.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”

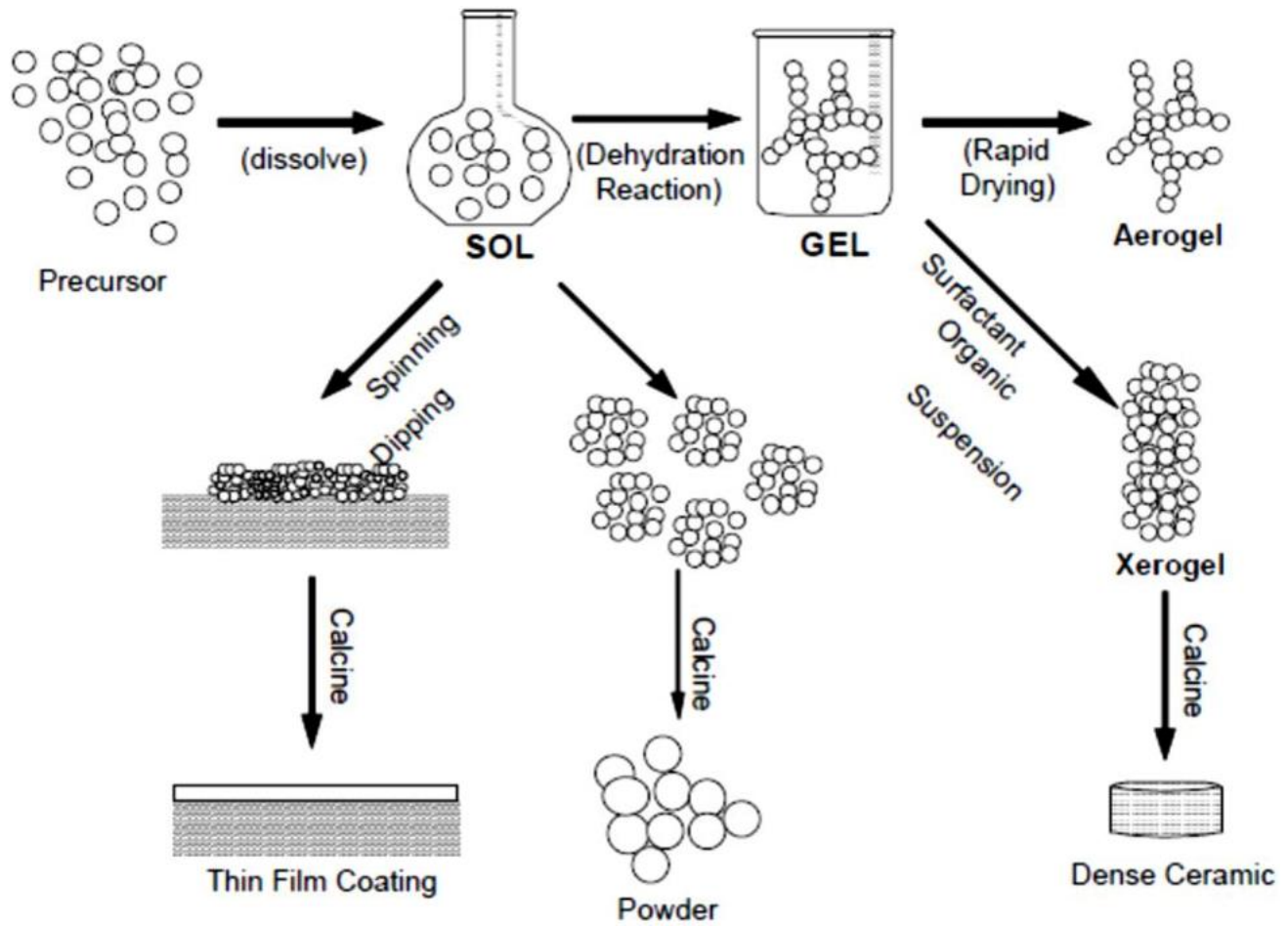


Tiene una alta rigidez dieléctrica y una banda prohibida relativamente amplia, lo que lo convierte en un excelente aislante.

Tiene una alta estabilidad de temperatura de hasta $1,600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que lo convierte en un material útil para la integración de procesos y dispositivos.

CAPÍTULO II

PROCESO SOL-GEL





El surgimiento del proceso sol-gel se dio en el año 1921. En la década de 1960 su desarrollo se dio debido a la necesidad de nuevos métodos de síntesis en la industria nuclear. [22]

Historia de la tecnología de sol-gel de materiales de Sol-Gel

Antes de la década de 1960, Kistler informó la preparación de aerogeles. Estos aerogeles pueden considerarse como los primeros productos significativos del sol-gel, aunque la palabra "gel" no se usó. Kistler usó vidrio de agua (solución acuosa de silicato de sodio (Na_2SiO_3)) como fuente de sílice (SiO_2) y secó el gel de sílice (SiO_2) resultante bajo la condición supercrítica de metanol (CH_3OH) después de intercambiar agua (H_2O) por metanol (CH_3OH). El secado supercrítico suprime de otro modo posible una extracción grande. Roy (1956) usó mezclas de alcóxidos de metal para construir diagramas de equilibrio de fase. Se prestó atención a la homogeneidad compositiva de geles preparados a partir de mezclas de alcóxido.

La tecnología sol-gel a fines de la década de 1960 y principios de 1980

Alrededor del año 1969 y más tarde, la actividad sol-gel se volvió alta. Schröder (1969) depositó películas delgadas sobre un sustrato de vidrio de una solución orgánica de metal, y Mazdiyani (1969) preparó polvos de titanato de bario (BaTiO_3) de alta pureza a partir de alcóxidos de bario (Ba) y titanio (Ti). Roy (1969) preparó pequeñas piezas de vidrio de sílice calentando vidrio de agua gelificado. Estos trabajos fueron interesantes, pero no despertaron mucha atención entre los investigadores de materiales. Por otro lado, el trabajo de Dislich (1971) sobre nuevas rutas para vidrios de óxido multicomponente publicado en 1971 atrajo mucho la atención de los investigadores del vidrio. Se demostró que el polvo de gel derivado de una solución homogénea que consiste en alcóxidos de sodio (Na), boro (B), aluminio (Al) y silicio (Si) produce lentes de vidrio transparentes tipo Pyrex al prensar en caliente a temperaturas sorprendentemente bajas, de hasta 630°C . Es bien sabido que el vidrio tipo Pyrex necesita temperaturas muy altas de más de 1500°C para su fabricación mediante la técnica de templado por fusión.

El trabajo de Dislich tuvo un gran impacto en los investigadores del vidrio. Sakka (1974) publicó un artículo sobre la preparación de materiales amorfos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por el método sol-gel, en el 10° Congreso Internacional sobre Vidrio. A partir de entonces, la investigación sol-gel se dirigió hacia la preparación de materiales de óxido a granel. Se hizo especial hincapié en las piezas grandes de vidrio de sílice y el vidrio de SiO_2 dopado con óxido de titanio TiO_2 .

El Primer Taller Sol-Gel en 1981

En 1981 se llevó a cabo una conferencia internacional denominada “Taller Internacional sobre Vidrios y Cerámica de Vidrio a partir de Geles” (Gottardi 1982) en Padova, Italia, que sirvió para familiarizar el método sol-gel a las industrias así como el mundo académico. En este taller, participaron 80 investigadores de diferentes países, incluidos, Egipto, Inglaterra, Francia, Alemania, Italia, Japón y EE. UU. Se presentaron 18 trabajos de investigación sobre ciencia y tecnología sol-gel.

Después del taller Internacional, la investigación sobre el procesamiento de vidrio de sílice a granel continuó activamente hasta obtener vidrios de tamaño muy grande.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Concepto de materiales novedosos derivado de la tecnología Sol-Gel

Alrededor de 1984 en el segundo taller celebrado en 1983, Philip y Schmidt (1984) publicaron un documento sobre la preparación de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, que son transparentes y homogéneos y se pueden utilizar como lentes de contacto. Estos materiales se prepararon mediante reacciones en una mezcla de epoxisilano, metacriloxisilano, alcóxido de titanio y metacrilato monomérico y se caracterizan por la presencia de enlaces químicos entre especies orgánicas e inorgánicas. En 1984, se preparó otro tipo de materiales híbridos inorgánicos-C-orgánicos mediante la matriz de sol-gel de dopaje con moléculas orgánicas funcionales.

Desarrollo en 1985-1995

Los nuevos materiales funcionales por la preparación de métodos sol-gel de materiales avanzados en 1985-1995 fueron realmente notables como se ve desde los siguientes ejemplos.

Elementos fotónicos, como los fósforos (Reisfeld 1990), los láseres de colorante (Knobbe 1990), óptico no lineal (Zieba 1992). El procesamiento de sol-gel también se aplicó a materiales electrónicos, como la conducción transparente utilizada como electrodo para células solares sensibilizadas a tinte. La investigación sobre materiales ferro eléctricos mostró un progreso considerable.

El concepto de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos creado en 1984 amplió el área del método sol-gel incluso a las tecnologías bioquímicas y biomédicas.

Progreso de la tecnología Sol-Gel en 1995-2005

Uno de los temas más importantes en el área de los materiales ópticos de sol-gel en esta década es la preparación de sol-gel de fotocatalizador. El concepto de fotocatalizador surgió del descubrimiento del efecto Honda-Fujishima, en el que el agua se descompone en H^+ y OH^- Iones en la superficie del cristal óxido de titanio (TiO_2) en la luz UV, Hashimoto y Fujishima (1994) mostraron que los fotocatalizadores de óxido de titanio (TiO_2) descomponen los contaminantes, que consisten principalmente en compuestos orgánicos y bacterias, limpiando la superficie de las paredes, ventanas, etc. La hidrofiliidad de la superficie de óxido de titanio (TiO_2) causada por la exposición a la UV promueve la eliminación de contaminantes. Alrededor de 2000, el fotocatalizador preparado por sol-gel se aplicó comercialmente a las ventanas de edificios como revestimiento de autolimpieza.

El rendimiento fotocatalítico depende no solo de la microestructura de la película, incluida la porosidad y el tamaño de los poros, sino también la formación compuesta o el dopaje. Los efectos de los dopantes y así sucesivamente se examinaron para óxido de titanio (TiO_2) eficaces UV tales esfuerzos han sido continuados hasta el presente. En el área de materiales electrónicos, los materiales ferroeléctricos experimentaron una marcada expansión y regulación sobre el uso del plomo (Pb). Se observó un cierto progreso en el recubrimiento de sol-gel de sustratos plásticos en esta década.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Avances de la Tecnología Sol-Gel en 2005–2015

También en esta década, la tecnología sol-gel continuó avanzando. Uno de los temas más conocidos en el área de la óptica es la popularización del diodo emisor de luz blanca (LED) para iluminación o iluminación. El LED blanco fue posible gracias a la invención del LED emisor de rayos azules.

La comercialización del sistema de iluminación LED blanco avanzó rápidamente. La tecnología sol-gel es muy importante para adaptar los fósforos utilizados para LED blanco. Cabe señalar que los híbridos inorgánicos-orgánicos derivados de sol-gel y la sílice se proponen como materiales para encapsulantes de fósforos.

Uno de los desarrollos en el área de los materiales electrónicos en esta década es la aplicación del método sol-gel a la preparación de nuevos conductores de óxido transparente descubiertos antes y fabricados por pulverización catódica y otras técnicas físicas. El efecto de la composición de las películas sobre la estructura de la película se examinó con precisión mediante la adopción de la técnica de procesamiento sol-gel y se encontró, por ejemplo, que un aumento en el contenido de galio (Ga) facilita la preparación de películas amorfas.

La tecnología sol-gel ha presentado resultados favorables en el procesamiento de baterías de iones de litio. Actualmente son las baterías más populares para dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y aviones debido a su alta densidad de energía, buena estabilidad de ciclo y alto voltaje. Además, se preparan baterías de iones de litio de estado sólido.

Se observa que el método sol-gel es valioso para estudios sobre el efecto del dopaje o la composición también en baterías de iones de litio. En esta década se han logrado avances considerables en el área del recubrimiento sol-gel de plásticos. Tanaka exploró una película de capa resistente basada en un polímero terminado en silsesquioxano oligomérico poliédrico fluorado. En el 2011 se aplicaron microondas para mejorar la resistencia al rayado del revestimiento de policarbonato. Kajiwara también utilizó el método sol-gel asistido por microondas para preparar híbridos luminiscentes intensos con alta fotoestabilidad y baja lixiviación. Kozuka propusieron un método novedoso y versátil para aplicar películas delgadas de cerámica de gran área sobre plásticos. En este método, una película de gel se deposita sobre un sustrato de silicón recubierto previamente con una capa de liberación, la película de gel se funde en una película de cerámica y, luego, se transfiere a los plásticos mediante el ablandamiento de la superficie del plástico. La ventaja de este método es la posibilidad de cristalizar completamente películas cerámicas funcionales. También se pueden preparar películas estampadas mediante esta técnica. [23]

Hasta ahora, la historia de la tecnología sol-gel en general se ha descrito en términos de materiales funcionales derivados de sol-gel. Se demostró que la tecnología sol-gel continuó progresando durante estas varias décadas.

Tecnología de sol-gel en México

En México, uno de los pioneros en este campo fue el Dr. Antonio Campero Celis, quien formó un grupo de investigación en la ciencia sol-gel, en los años ochenta. El Dr. Campero Celis nos cuenta: “convertí en 1983, mi viejo laboratorio en el primer laboratorio interesado específicamente en sol-gel en



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Latinoamérica, tal vez acompañado de uno en Brasil”. En paralelo, otros investigadores consolidados como el Dr. Ricardo Gómez y Dr. Pedro Bosch, aplicaron tanto en la química, como en los campos de biología y física, el proceso sol-gel. De esta manera se fueron integrando y extendiendo los primeros grupos de jóvenes investigadores entre los que destacan la Dra. Tessy López, el Dr. Bokhimi, el Dr. Víctor M. Castaño, Dr. Jesús González, Dr. Fernando Rojas González, Dr. Rubén Arroyo, el Dr. Rogelio Rodríguez, el Dr. Juan Méndez Vivar, la Dra. Leticia Lomas, Dr. Novaro, el Dr. Juan Francisco Pérez Robles, entre otros.

El conocimiento del proceso químico y sus alcances ha permitido el estudio de los mecanismos de reacción de este proceso, así como la producción y diseño de materiales como: nanopartículas, materiales híbridos, entre otros, con aplicaciones específicas en sensores, semiconductores, catalizadores, fotocatalizadores, absorbentes, materiales de encapsulamiento para liberación controlada de drogas, biomateriales, materiales ópticos, películas delgadas por mencionar algunas. Recientemente se ha mostrado gran interés en la producción de materiales con tamaños nanométricos, estos materiales pueden producirse mediante el proceso sol-gel por la gran facilidad ya que pueden ser diseñados de acuerdo con las características y propiedades requeridas, lo que ha sido precisamente una de las ventajas de este método de síntesis. Dentro de estos materiales podemos mencionar a los híbridos, lo cual permite incorporar partículas de diferentes tamaños a una matriz orgánica con aplicaciones muy variadas, tales como materiales termoluminiscientes para detectores de luz UV y rayos gamma o bien, para recubrimientos con el fin de modificar la resistencia de la superficie de dispositivos electrónicos. Estos nanomateriales abren una gran brecha al área de la medicina con fines curativos de enfermedades tales como el cáncer, diabetes, etc., que son la principal causa de mortandad en este siglo. La nanomedicina tiene como finalidad encapsular fármacos en nanodispositivos del orden de las enzimas, células, proteínas, etc. e ir liberando dicho fármaco en forma controlada hasta llegar al órgano blanco de manera selectiva. [24]

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define un sol como un sistema coloidal fluido de dos o más componentes. Esto es bastante general además se necesita conocer la definición de un sistema coloidal para entender el concepto, la IUPAC lo define como un estado de subdivisión, es decir que implica que las moléculas o partículas polimoleculares dispersas en un medio tienen al menos en una dirección una dimensión aproximada de entre 1 nm y 1 μm , o que en un sistema se encuentran discontinuidades en distancias de ese orden.

De acuerdo a las definiciones, un sol necesita al menos dos componentes uno debe ser un fluido mientras que los otros componentes (uno o más) se caracterizan por la propiedad de tener dimensiones menores a 1 μm . El componente no fluido que forma un sol no se define por su naturaleza sino por la dimensión.

Para la enciclopedia británica un sol es un coloide (agregado de partículas muy finas dispersas en un medio continuo) en el que las partículas son sólidas y el medio de dispersión es fluido. Esto significa que podríamos restringir la definición, un sol es un sistema binario de un fluido y partículas sólidas dispersas de dimensiones inferiores a 1 μm .

Las partículas en un sol tampoco necesitan poseer simetría particular; la forma y las dimensiones en los tres ejes no están definidas con precisión además de la limitación de estar entre 1 nm y 1 μm . Tampoco se



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



dan limitaciones particulares a la estructura de las partículas y pueden ser amorfas, cristalinas, porosas o densas.

Se estableció este límite de dimensiones ya que por debajo de este valor el equilibrio del sistema está gobernado por el movimiento browniano; más allá de esta dimensión (que, por supuesto, debe tomarse como un valor promedio teórico), la fuerza de gravedad se vuelve predominante sobre las fuerzas de corto alcance y empuja las partículas a la sedimentación. Poniendo el límite de $1\ \mu\text{m}$ ya que el sol debe ser estable.

Debemos enfatizar que los términos solución y sol se refieren a algo bastante diferente, en una solución el solvente y el soluto forman una sola fase, mientras que en un coloide como sol, las fases deben haber al menos dos, una fase dispersa de partículas en suspensión, y una fase continua, la líquida, que es el medio de suspensión.

La definición de gel de la IUPAC, es una red coloidal no fluida o red polimérica que se expande en todo su volumen por un fluido. El líquido queda atrapado dentro de una red sólida y es responsable de la expansión de la fase sólida, por lo tanto, cualquier eliminación del líquido a través de un proceso de secado produce una contracción del sistema. El concepto de continuidad de las fases en un gel también es muy importante y ha sido descrito por Jeffrey Brinker y George Scherer: “Continuidad significa que uno podría viajar a través de la fase sólida de un lado a otro de su muestra sin tener que entrar el líquido; por el contrario, uno podría hacer el mismo viaje completamente dentro de la fase líquida”. Podemos imaginar un viaje de dos pequeñas nanocápsulas, la primera viaja dentro de un túnel líquido a lo largo de todo el gel la otra en una especie de autopista formada por la parte sólida del mismo gel; cada vez que se complique la ruta y aunque por casualidad se acerquen mucho (aunque sea unos pocos nanómetros) nunca podrán ponerse en contacto. El gel es la coexistencia de dos fases, una sólida continua (la macromolécula expansiva) y el componente líquido (el sol residual). Esta dificultad para describir un gel ha sido bien definida por Hensch: “Un gel es un sistema de dos componentes de naturaleza semisólida rica en líquido”.

Hay otra propiedad de los geles que es importante, demuestran una resistencia mecánica, y la formación de un gel está asociada con la resistencia a un esfuerzo cortante y una deformación elástica. Esto es bastante útil para definir un gel y monitorear el cambio de propiedades mecánicas, es una de las mejores formas de observar la transición de un sol a un gel.

El desarrollo de una respuesta elástica es lo que distingue a un gel de un sol y esta diferencia también se puede utilizar para dar una definición más precisa de gel (Encyclopædia Britannica): masa coherente que consiste en un líquido en el que las partículas son demasiado pequeñas para ser vistas en un microscopio óptico ordinario pero están dispersas en una fina red a lo largo de la masa. Un gel puede ser notablemente elástico y gelatinoso o bastante sólido y rígido. Los geles son coloides en los que el medio líquido se ha vuelto lo suficientemente viscoso como para comportarse más o menos como un sólido. Otra observación, un gel es un estado desordenado y no exhibe ningún orden significativo. [25]

La familia de materiales de gel es muy amplia, incluye polímeros orgánicos, óxidos e híbridos orgánico-inorgánicos.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Sin embargo, necesitamos restringir el límite del proceso sol-gel, la decisión de la IUPAC es el proceso a través del cual se forma una red a partir de la solución por un cambio progresivo de precursor líquido (s) en un sol, en un gel y, en la mayoría de los casos, finalmente en una red seca.

Siguiendo la IUPAC, el proceso sol-gel implica, por tanto, la transformación de un sistema coloidal a un sistema de gel; al final del proceso se obtiene un gel, la eliminación del líquido mediante secado permite obtener un material sólido.

Entonces el punto del gel es el momento en el que se forma la red en el proceso de formación de una red polimérica química o física.

Xerogel (gel denso), se utiliza a veces para definir el material obtenido tras el secado de un gel. Si se sustituye la fase líquida de un gel a granel por una gaseosa se obtiene un material con una altísima porosidad (hasta el 99,8 %) y con aire como componente principal. Este material se define como un aerogel y se puede fabricar a partir de un gel tras la extracción de la fase líquida mediante secado supercrítico.

Otro término que se usa comúnmente para indicar un tipo específico de gel es hidrogel, cuya red sólida está formada por un polímero hidrofílico y la fase líquida es agua.

Entonces la definición de un proceso sol-gel, indica claramente la formación de un gel químico inorgánico resultado de una transformación “progresiva”; el proceso es continuo, pero se pueden definir diferentes etapas con la precaución de que la identificación clara de cada etapa se ve obstaculizada por la superposición de varios procesos en competencia, como la hidrólisis y la condensación. El primer paso del proceso es la formación de un sol a partir de un precursor; el segundo es la formación de un gel a través de la transición de sol a gel (Figura 4). Esta transformación se debe a las reacciones de hidrólisis y condensación y la conversión progresiva de sitios reactivos en enlaces puente. Aunque el esquema parezca simple, es bastante efectivo resumir las diferentes etapas que intervienen en el proceso, el precursor, el sol, la transición del sol al gel y la fase de gel. El material final, un óxido denso o inorgánico orgánico híbrido, se obtiene solo después de la eliminación del solvente residual (etapa de secado) y la condensación total de la red.

Mecanismo general

Una descripción del proceso sol-gel puede ser la formación de una red de óxido a través de reacciones de policondensación de un precursor molecular en un líquido.

En general, en este proceso se identifican varias etapas, comenzando con una solución de silicato y luego formando un sol, que luego se transformará en un gel, y finalmente se obtiene un gel seco que generalmente está formado por una red tridimensional de sílice, con numerosos poros de varios tamaños interconectados. La Figura 5 presenta un esquema de las rutas de este mecanismo.

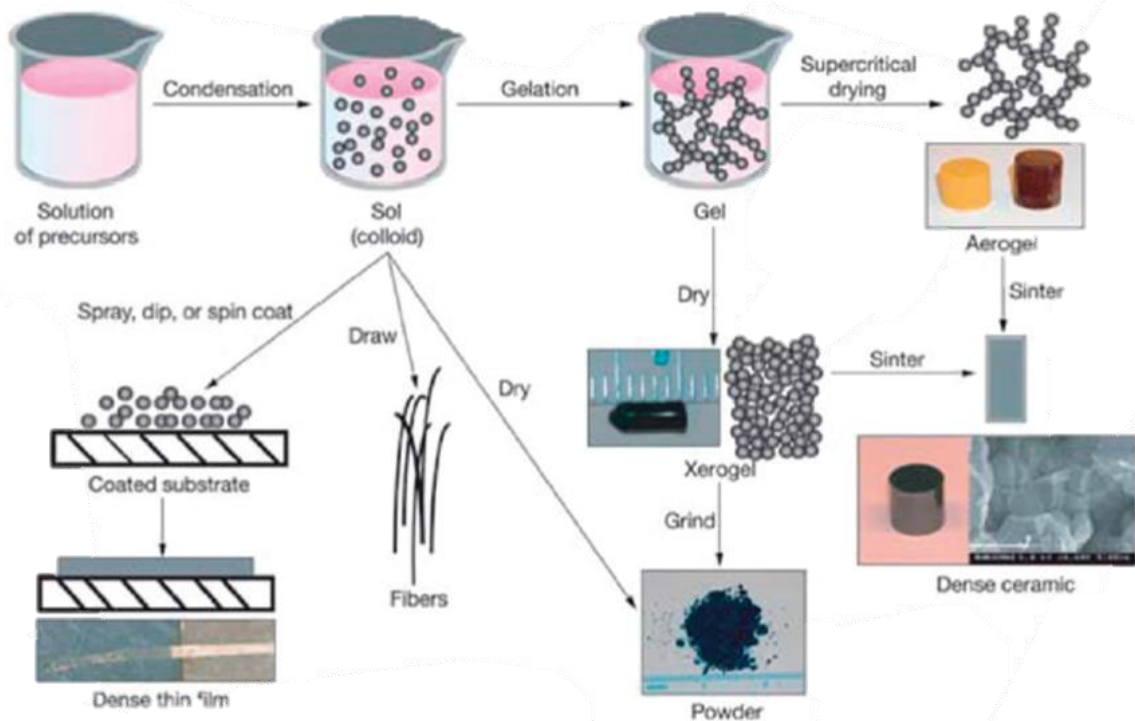


Figura 4 Diferentes fases del proceso Sol-Gel

Los precursores, en general, pueden ser una sal de metal inorgánico (cloruro, nitrato, sulfato, etc.) o un alcóxido de metal. Esta última forma parte de la familia más grande de compuestos metal orgánicos y son los precursores más utilizados, ya que reaccionan fácilmente con el agua y están disponibles para muchos metales.

Sin embargo, existe una diferencia importante entre el silicio (Si) y los alcóxidos de metales de transición, la química de los alcóxidos de silicio es relativamente más fácil de manejar en comparación con los alcóxidos de metales de transición (como Ti, Al, Zr), que son mucho más reactivos.

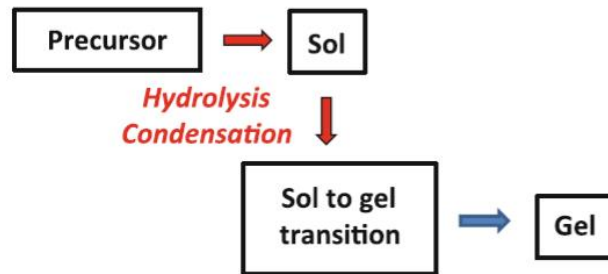


Figura 5 Esquema de los estados involucrados en la transición inorgánica o sistemas híbridos en el proceso Sol-Gel

La familia más popular de precursores para el procesamiento de sílice sol-gel está compuesta por alcóxidos de silicio (alcoxisilanos). Se caracterizan por el fuerte enlace covalente Si-O, son inmiscibles con agua.

El silicio (Si) también es capaz de formar un enlace fuerte e hidrolíticamente estable con el carbono, por lo que es posible la síntesis de una familia de derivados órgano-sustituídos (alcóxidos modificados orgánicamente) con diferentes funcionalidades. Esta es una familia bastante grande de precursores cuyas propiedades dependen de los grupos orgánicos sustitutos que se unen covalentemente a los grupos alcoxisililo a través de los enlaces Si-C; estos grupos se caracterizan por su diferente geometría, longitud, rigidez y funcionalidad.

Sol-gel: condensación

Tan pronto como se producen los primeros grupos -OH reactivos, también comenzarán las reacciones de condensación. En los sistemas de sílice la condensación forma unidades -Si-O-Si- al liberar una molécula de agua o de alcohol.

Con el progreso de las reacciones de policondensación, se forma una extensa red de óxidos cuya estructura y crecimiento dependen de un conjunto de parámetros de síntesis. Hemos visto que el agua no es suficiente para iniciar la reacción de hidrólisis y condensación y necesitamos un catalizador. Esta es una elección importante porque la estructura del sol depende en gran medida de la selección del catalizador y, por lo tanto, también del tiempo de gel y de la transición de sol a gel. Por lo tanto, la primera elección es entre una vía ácida y una básica para el procesamiento sol-gel; gran parte de la estructura final del gel dependerá de este parámetro.

Hidrólisis y condensación catalizadas ácidas

En una catálisis ácida, los protones que están disponibles en las soluciones intentarán encontrar electrones y el mejor lugar para conseguirlos es el átomo de oxígeno del grupo Si-OR. Después del ataque del protón, la nube electrónica en el enlace Si-O se desplazará de silicio a oxígeno y esto aumentará a su vez la carga positiva del átomo de silicio.

En este punto el silicio se vuelve más electrofílico y reactivo al ataque del agua en la hidrólisis o de los silanoles (Si-O-H) en las reacciones de condensación.

La mayor electrofilia del silicio inducida por la protonación también tiene otro efecto que es un cambio de su reactividad; el alcóxido sin reaccionar (Si-(OR)₄) se hidroliza más rápido que las especies parcialmente hidrolizadas (Si(OR)_{4-x}(OH)_x) o condensadas (-Si-O-Si-). Este es un punto interesante de captar porque cuanto más continúen las reacciones de hidrólisis y condensación, más cambiará el pH del sol. Los grupos silanol, de hecho, se vuelven más ácidos con el aumento de la condensación cuando hay más enlaces Si-O-Si.

Hidrólisis y condensación catalizadas básicas

En el caso de la hidrólisis y condensación catalizadas por bases, las reacciones son causadas por iones hidroxilo (OH⁻) que tienen una fuerte nucleofilia y son lo suficientemente fuertes como para atacar directamente al átomo de silicio. El silicio (Si) en el alcóxido es el átomo que lleva la carga positiva más alta y, por lo tanto, se convierte en el objetivo del ataque nucleofílico de los hidroxilos (OH⁻) o silanoles (≡Si-O-) desprotonados. En la reacción catalizada básica, las especies OH⁻ y ≡Si-O- reemplazarán a OR (hidrólisis) o ≡Si-OH (condensación), respectivamente. El mecanismo asociativo implica la formación de un intermediario pentacoordinado.

Formación del Sol

Las reacciones de hidrólisis y condensación comienzan tan pronto como se agrega el catalizador a la solución, a partir de este momento comienza a formarse una red de sílice interconectada. Los agregados pronto alcanzarán una dimensión coloidal (submicrómetro) y finalmente se obtiene un sol. La estructura de estas partículas y su densidad dependen de los parámetros de síntesis, como el pH y la relación alcóxido del agua.

La estructura de estas partículas también depende del tipo de catálisis, los sistemas catalizados por bases se caracterizan por estructuras ramificadas, mientras que los sistemas catalizados por ácidos formarán estructuras más lineales con pequeñas ramificaciones (Figura 6).

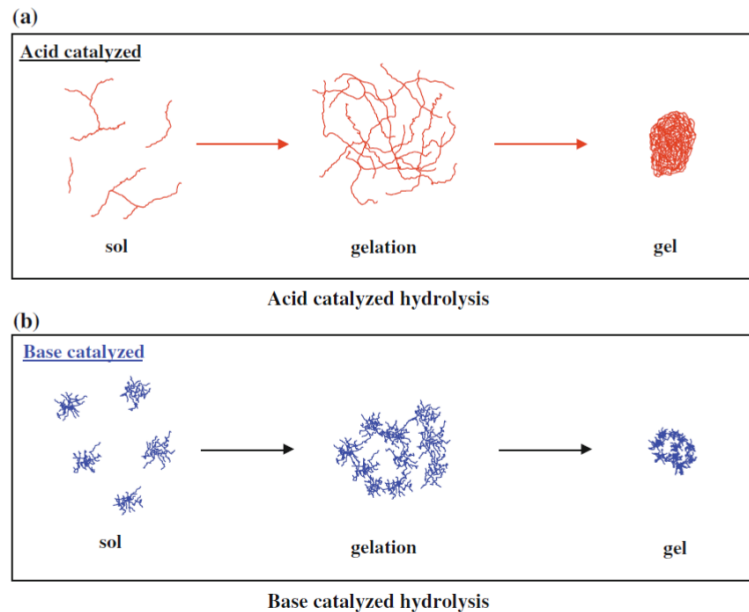


Figura 6 Formación de un gel desde un catalizador ácido (a) o básico (b)

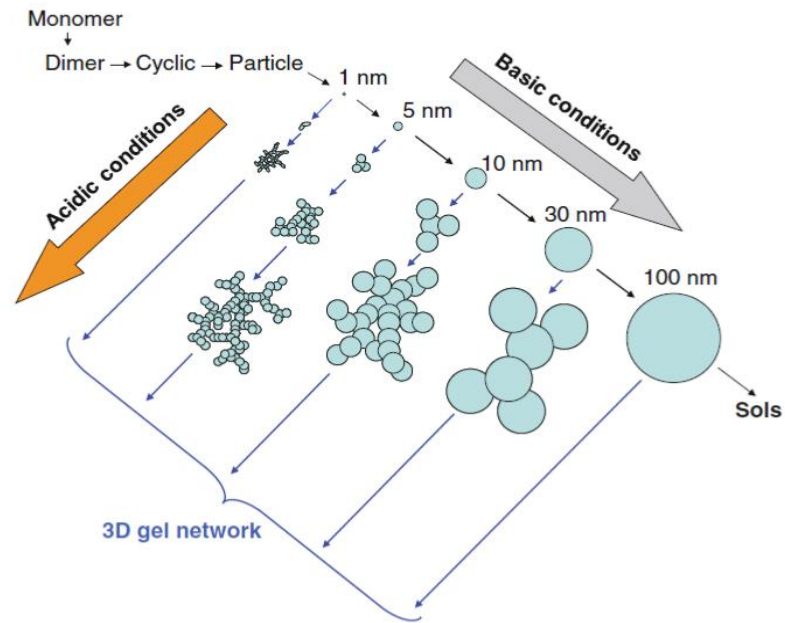


Figura 7 Esquema de las redes en 3D de los sistemas catalizados por bases y sistemas catalizados por ácidos

La condensación a través de catálisis ácida de los primeros oligómeros⁶ da especies ramificadas y lineales, mientras que la ruta básica produce principalmente pequeñas nanopartículas que se agregan para formar un gel o eventualmente aumentan de tamaño. [26]

Modelos de la transición Sol-Gel

La transición sol-gel es un fenómeno crítico que se observa en sistemas de distinta naturaleza y composición. Se han desarrollado varias teorías con diferentes enfoques matemáticos con el objetivo principal de hacer una predicción del punto de gel. Estos modelos han sido aplicados a sistemas que crecen de forma estocástica y a diferentes problemas prácticos. La mayoría de estas teorías se han utilizado para estudiar la gelificación en polímeros orgánicos y sistemas coloidales de partículas, pero también se han aplicado, aunque en menor medida, a sistemas inorgánicos sol-gel. Algunos de estos modelos alcanzan una correspondencia bastante buena con los resultados experimentales, en otros casos, incluso si no coinciden con los datos, son una herramienta importante para una comprensión básica del proceso. Los modelos también se utilizan para hacer previsiones y encontrar respuestas a algunas preguntas fundamentales: ¿cuándo gelificará el sistema?, ¿cuál es el número mínimo de reacciones (formación de enlaces) para observar una transición de sol a gel?

⁸ Es una molécula formada por varias unidades estructurales similares enlazadas en cantidad moderada.



El modelo estadístico clásico (teoría del campo medio)

Una de las teorías más importantes para describir los sistemas polimerizantes es la teoría estadística clásica (también conocida como teoría del campo medio) que ha sido desarrollada por Flory y Stockmayer (FS). El modelo considera cómo un monómero con una funcionalidad específica puede formar una estructura interconectada (un gel) sin formar anillos. El modelo se basa en algunos supuestos; no todos estos supuestos encajan bien con el caso real y esto representa el límite del modelo clásico. La teoría, sin embargo, tiene el mérito de dar una primera respuesta general a una de las preguntas anteriores, ¿cuántos enlaces necesitamos para formar un gel?

Los supuestos en los que se basa el modelo son:

- La reactividad de todos los grupos funcionales de un monómero permanece igual durante todo el proceso de polimerización.
- Los enlaces de conexión se forman solo entre diferentes monómeros o polímeros y, por lo tanto, no se permite la formación de anillos. (La formación de especies cíclicas juega, en cambio, un papel importante en el proceso sol-gel).
- Los efectos de volumen y de impedimento estérico se consideran insignificantes.

Usando estas hipótesis, la polimerización en el modelo clásico se puede visualizar mediante un gráfico llamado árbol de Cayley. El gráfico se dibuja utilizando los supuestos anteriores, la funcionalidad del monómero, o número máximo de enlaces permitidos, **f**, el número de nodos, **n**, y el número total de enlaces, **b**; y la probabilidad de formación de enlaces, **p**, depende de estos parámetros:

$$p = \frac{b}{fn}$$

En la teoría clásica, la probabilidad **p** de que un monómero pueda formar uno de los **f** posibles enlaces no depende de cuántos de los otros **f-1** enlaces ya se hayan formado.

La teoría de la percolación

La transición de fase de un sol a un gel también se puede tratar utilizando un enfoque matemático, este es el caso de la teoría de la percolación, un modelo que se ha aplicado a muchos sistemas diferentes. Esta teoría, aunque no tiene una solución analítica, es un modelo muy elegante para describir una transición de fase, significa que será posible proporcionar solo una solución estadística o probabilística que se base en cálculos numéricos; procura dar una previsión precisa.

La aplicación de la teoría de la percolación a la transición de sol a gel, es para comprender el proceso de crecimiento aleatorio que está en la base de la transición y hacerlo más intuitivo. La principal diferencia con la teoría clásica, es que se permite la formación de anillos o bucles cerrados.

Percolación

El movimiento lento y la filtración de un fluido a través de un medio poroso se definen generalmente como percolación. El filtrado de café es un ejemplo común para obtener una visualización fácil de la percolación, el agua caliente se filtra a través de una capa de café en polvo para extraer el componente soluble. La percolación inducida por alta presión es lo que hay detrás de un buen expreso. En cualquier caso, las moléculas de agua tienen que encontrar su camino hasta el fondo de la capa de café, que actúa como una membrana filtrante porosa; por eso, el café en polvo para preparar un expreso debe comprimirse de la manera adecuada, no demasiado, de lo contrario no permitirá la percolación del agua (Figura 8). Durante el proceso, las moléculas de agua se moverán desde la parte superior a la inferior de la capa de café a través de un camino aleatorio en 3D.

El problema se puede ver de una manera más general considerando un líquido vertido sobre un material poroso y el camino aleatorio 3D que tiene que atravesar para llegar al fondo; el modelado matemático de tal problema es la teoría de la percolación.

Esta teoría es una de las mejores herramientas para hacer previsiones de sistemas que crecen aleatoriamente y tiene un campo de aplicación muy amplio, como un brote de gripe, un incendio que se propaga en un bosque y la polimerización en química. Se ha aplicado ampliamente para estudiar y modelar la gelificación en polímeros orgánicos y sistemas de partículas, pero también se aplica bastante bien a la transición de sol a gel en sistemas inorgánicos e híbridos orgánico-inorgánicos.

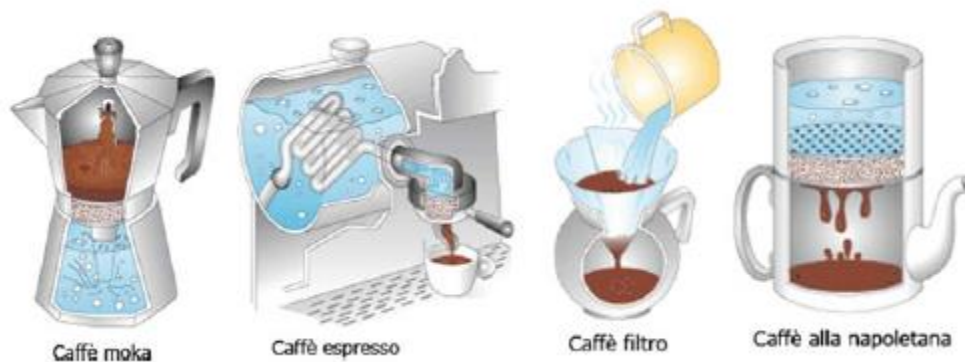


Figura 8 Ejemplo de percolación

La transición de sol a gel no es un evento termodinámico sino una transición continua, por lo que no hay un valor específico de temperatura, presión y volumen que describa el evento de transición que es continuo y definido en términos estadísticos. Es una serie de procesos de agregación sin equilibrio que conduce a una transición de sol a gel.

Si tomamos el valor de p como referencia para una transición de sol a gel, vemos que si p es inferior a p_c todavía tenemos un sol mientras que un valor de p superior a p_c indica la formación de un gel:



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



$$\begin{aligned} p < p_c &\rightarrow \text{sol} \\ p = p_c &\rightarrow \text{gelation} \\ p > p_c &\rightarrow \text{gel} \end{aligned}$$

En el mundo real, el umbral de percolación corresponderá a un cambio de las propiedades macroscópicas de líquido a sólido cuando el sistema deja de fluir.

Fracaso del modelo clásico

La teoría clásica (ramificación aleatoria), funciona bastante bien para predecir, al menos desde un punto de vista cualitativo, la gelificación y la distribución del tamaño molecular en sistemas orgánicos que experimentan una transición sol-gel. La teoría, sin embargo, no se ajusta tanto como a los geles inorgánicos, que están muy lejos de comportarse como un sistema ideal que cumple estrictamente la hipótesis restrictiva inicial de la teoría FS. Debido a la complejidad de la química involucrada

Medición de la transición de Sol a Gel

Definición del Punto de Gel y el Tiempo de Gel

Se ha introducido la definición de sol, gel y transición de sol a gel; otro tema importante es, ¿Cómo medir el punto de gel en los diferentes sistemas?. Este no es un aspecto trivial porque solo son posibles medidas indirectas y no se libera calor latente durante la transición. La evaluación de las propiedades macroscópicas, como la viscosidad y el esfuerzo cortante, brinda una buena indicación de la transición entre los dos estados, sol y gel, pero una medida clara del punto de gel exacto sigue siendo un gran desafío. Esto también es razonable porque ahora sabemos que un gel se forma a través de un proceso continuo, el punto de gelificación se alcanza cuando el cúmulo más extenso forma una estructura el cual está completamente interconectado de un lado al otro del contenedor pero no existe una discontinuidad física que marque el proceso. Sin embargo, los modelos para describir la transición de sol a gel han demostrado que cerca del punto de gel se debe esperar una clara divergencia de algunas propiedades. Es exactamente esta divergencia la que generalmente se mide y se utiliza como medida indicativa de la transición.

La forma más sencilla de monitorear la gelificación es poner un sol en un recipiente y observar cuando el contenido no cae cuando “el menisco de un sol en un recipiente ya no permanece horizontal cuando el recipiente está inclinado”. Este es un enfoque fácil para obtener una idea cualitativa de la gelificación, pero no es muy preciso y deja espacio para una evaluación subjetiva del tiempo de gelificación. Las cosas son aún más complicadas si tratamos de medir el punto de gel en una película, que es un sistema de evaporación rápida que requiere un enfoque especial.

El monitoreo de las propiedades reológicas, como la viscosidad y la visco-elasticidad, durante la transición de sol a gel en un gel a granel es uno de los métodos más comunes para evaluar el tiempo de gelificación, gel.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Esta no es la única información que es posible obtener de las medidas reológicas, de hecho, si se correlacionan las respuestas viscosas o mecánicas con los parámetros de síntesis, como por ejemplo composición, pH y concentración, también se pueden deducir algunos detalles de la microestructura.

Medición del punto de gel a través de las propiedades reológicas

Viscosidad

La divergencia de una propiedad macroscópica como la viscosidad, η , es una indicación de los cambios drásticos que ocurren cerca del punto de gel durante la transición de la fase sol. Como sabemos, el sol se vuelve macroscópicamente rígido debido a la formación del cúmulo gigante interconectado. Este cambio macroscópico en las propiedades reológicas no está acompañado, sin embargo, por un cambio similar como la variación drástica a nivel molecular; sólo se produce una pequeña reducción de la movilidad de cualquier molécula huésped debido a la estructura abierta del gel. Este es un punto importante a destacar, la rigidez a nivel macroscópico tras la gelificación no es seguida inversamente por una rigidez similar a nivel molecular.

La viscosidad como propiedad macroscópica diverge cerca del punto de gel. Antes de acercarse al tiempo de gelificación, la viscosidad solo aumenta ligeramente, pero cerca del punto de transición de sol a gel aumenta abruptamente de 2 a 18,4 mPa·s en pocos minutos. El punto de gelificación cambia a tiempos más largos con la disminución de la concentración de sol, pero las curvas de viscosidad no cambian, de acuerdo con la teoría de percolación.

La medición de la viscosidad durante la transición de sol a gel también brinda información estructural

En general, un aumento de la viscosidad intrínseca en función del tiempo de reacción es una indicación de una mejora de la policondensación en el sol. La respuesta de la función de viscosidad intrínseca da una indicación directa de las diferencias estructurales entre los dos soles. La viscosidad intrínseca en un sol ácido es siempre mayor, a la misma concentración de óxido, que la del sol catalizado con base, en general, las soluciones que contienen polímeros lineales son más viscosas que las que contienen polímeros esféricos.

La viscosidad durante la transición de sol a gel es un buen indicador del cambio macroscópico asociado con el proceso de gel, que también depende del tamaño y la forma de las especies moleculares en el sol. Podríamos estar tentados a asociar un valor específico de viscosidad al tiempo de gelificación, pero las peculiares condiciones de preparación afectan tanto el cambio de viscosidad durante el proceso que se pueden observar grandes diferencias incluso en sistemas de composición similar. Otra limitación es que la medida de la viscosidad en función del tiempo se realiza generalmente en condiciones de esfuerzo cortante o velocidad de corte constante, esto produce una fuerte interacción con el gel que puede modificar el proceso de forma descontrolada.

Una solución para superar este problema es utilizar métodos dinámicos, como las mediciones de cizallamiento oscilatorio.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Sondeo de la transición de sol a gel en la estructura del gel

Mecanismos de formación de redes

El proceso sol-gel es una reacción química que parte de un ion o un compuesto molecular y forma una red tridimensional a través de la formación de enlaces de oxígeno entre los iones y la liberación de agua u otras moléculas pequeñas.

Por lo tanto, el proceso es una reacción de policondensación que conduce a una red tridimensional.

En el proceso sol-gel acuoso, la especie formada en el primer paso es un enlace M-OH que no es estable y reacciona con otras especies. Este primer paso se llama hidrólisis. En un segundo paso, el grupo lábil M-OH se condensa con otros grupos M-OH o M-OR (si los alcóxidos fueron los precursores en el paso sol-gel) para formar enlaces M-O-M bajo la liberación de agua o alcohol. Así, se forma una red tridimensional. Generalmente, las especies producidas no se condensan completamente en este proceso cinético, pero aún incluyen agua o grupos OH.

Ventajas y desventajas del método Sol-Gel.

Tabla 3 Ventajas y desventajas del método Sol-Gel

VENTAJAS.	DESVENTAJAS.
<ul style="list-style-type: none">• Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.• Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, composites, etc. Debido a las propiedades reológicas de los soles.• Baja temperatura de procesado.• Ahorro de energía• Mínima pérdida por evaporación.• Mínima contaminación de aire y medio ambiente.• Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.	<ul style="list-style-type: none">• Elevado costo de los materiales de partida (no en todos los casos).• Problemas de encogimiento durante el secado.• Presencia de poros residuales.• Grupos hidroxilo residuales.• Carbono residual.• Riesgos de las disoluciones orgánicas.• Larga duración del proceso.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Podemos resaltar las principales ventajas que ofrece el proceso sol-gel:

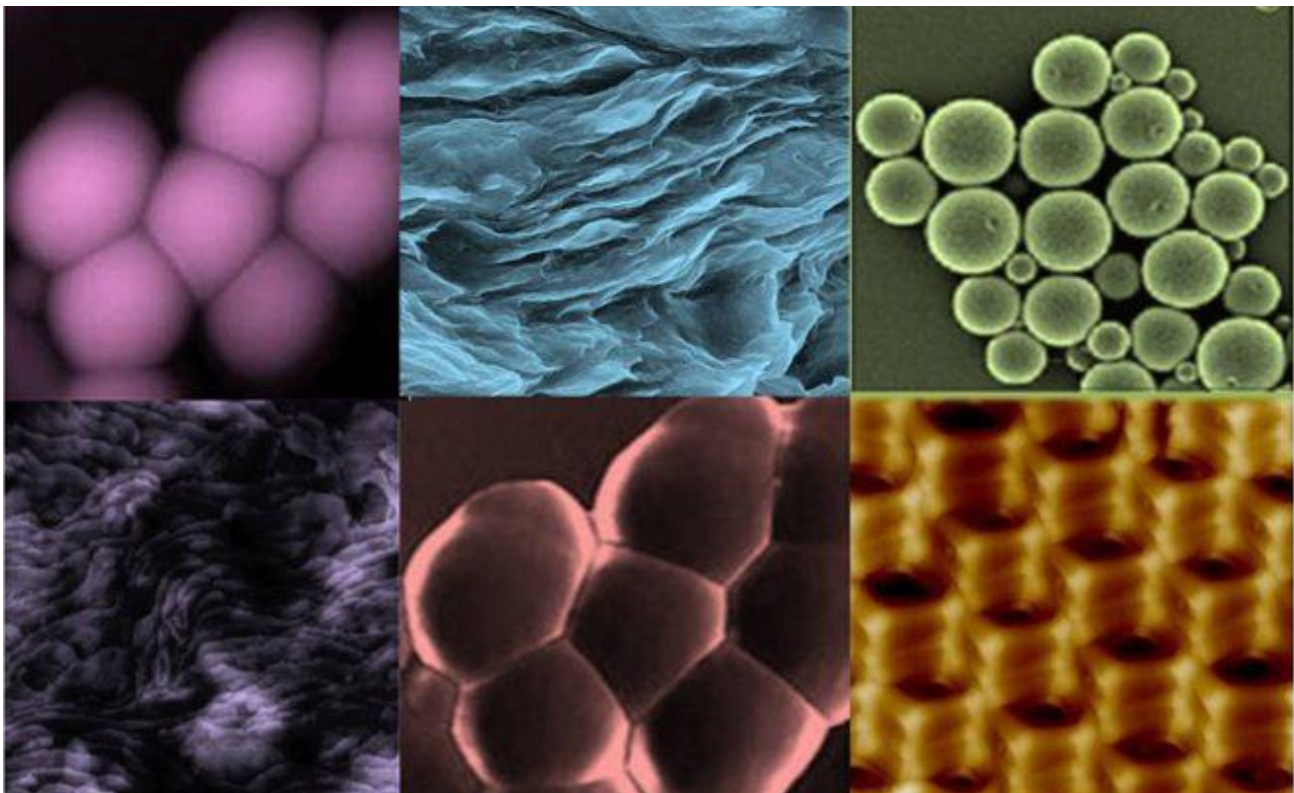
- Utiliza temperaturas relativamente bajas.
- Puede crear polvos muy finos.
- Produce composiciones que no son posibles por fusión en estado sólido.

Desafortunadamente las principales desventajas del proceso sol-gel:

- El costo de las materias primas (los productos químicos) puede ser alto.
- A menudo hay una contracción y agrietamiento de gran volumen durante el secado (tenemos que eliminar los "orgánicos").
- La química orgánica a menudo usa terminología confusa y los ceramistas la evitan siempre que sea posible.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN



La caracterización de un material mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente cómo está constituido y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química. Algunas técnicas de caracterización que existen son:

- Difracción de rayos X
- Espectroscopia (FT-IR)
- Área superficial (BET)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Espectroscopia UV-Vis

Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión.

Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

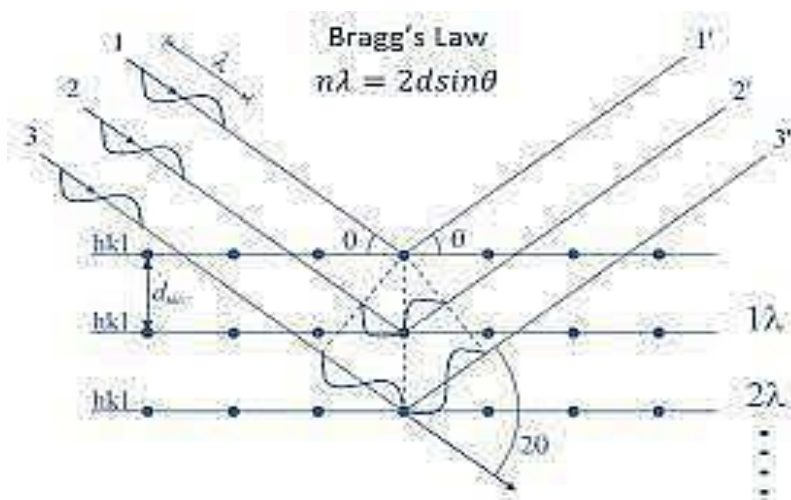


Figura 9 Interacción entre los rayos X y la estructura

La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica (Figura 9).

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones



para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En esta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2 d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Espectroscopia (FT-IR)

El principio de funcionamiento de esta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

Tabla 4 Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo

Regiones espectrales	Tipo de medición	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo cercano	Reflectancia difusa	Cuantitativo	Materiales comerciales sólidos o líquidos
	Absorción	Cuantitativo	Mezclas gaseosas
Infrarrojo medio	Absorción	Cualitativo	Sólidos, líquidos o gaseosos puros
		Cuantitativo	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos
		Cromatográfico	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos
	Reflectancia	Cualitativo	Sólidos o líquidos puros
Infrarrojo lejano	Emisión	Cuantitativo	Muestras atmosféricas
	Absorción	Cualitativo	Especies inorgánicas puras u organometálicas

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm⁻¹, que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la tabla se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Tabla 5 Región de Infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν̄), cm ⁻¹	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	3,8 x 10 ¹⁴ a 1,2 x 10 ¹⁴
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	1,2 x 10 ¹⁴ a 6,0 x 10 ¹²
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6,0 x 10 ¹² a 3,0 x 10 ¹¹
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	1,2 x 10 ¹⁴ a 2,0 x 10 ¹³

Área superficial (BET)

La caracterización de un material incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, un catalizador promueve una reacción química, o elimina un contaminante. [27,28]

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.



La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).

No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada

con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (Vacío de 10⁻⁴ Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra, en la (Figura 10) se muestra un esquema representativo de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra. [29]

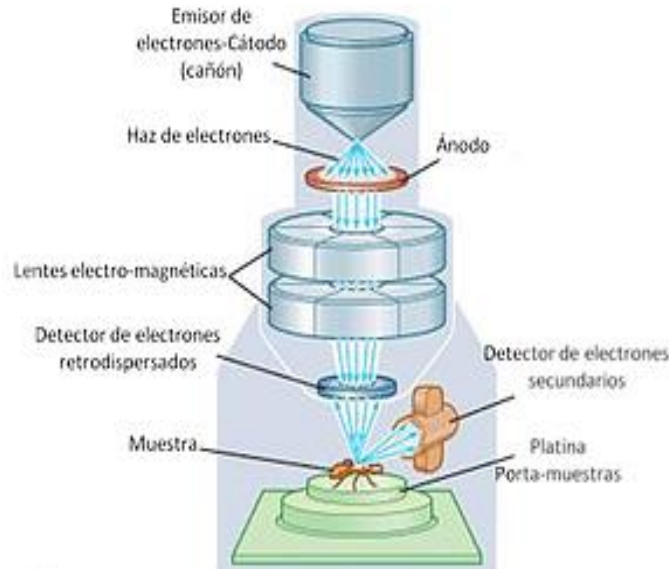


Figura 10 Esquema Representativo de un Microscópico Electrónico de Barrido

Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales. Es una herramienta ampliamente utilizada en campos como biología, materiales, ciencias ambientales, geociencias, etc., debido al detalle y rapidez en la adquisición de las micrografías de superficie.

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de:

- Electrones secundarios (SE): proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- Electrones retro-dispersados (BSE): generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.
- Espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS): detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Muestra un análisis semi-cuantitativo de la composición química detectada.

Esta técnica de análisis permite caracterizar una amplia variedad de materiales, algunos ejemplos son: materiales nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales y en algunos casos muestras con alto contenido en humedad e hidrogeles. Los materiales restrictivos para realizar análisis se refieren a aquellos con propiedades magnéticas, a menos, que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención. [30]

Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o en blanco (Figura 11). Esta propiedad está influenciada por la composición de la muestra, potencialmente proporcionando información sobre lo que hay en la muestra y en qué concentración. Dado que esta técnica de espectroscopia se basa en el uso de la luz, consideremos primero las propiedades de la luz.

La luz tiene una cierta cantidad de energía que es inversamente proporcional a su longitud de onda. Por lo tanto, las longitudes de onda más cortas de la luz transportan más energía y las longitudes de onda más largas transportan menos energía. Se necesita una cantidad específica de energía para promover los electrones en una sustancia a una energía más alta, estado que podemos detectar como absorción. Los electrones en diferentes entornos de enlace en una sustancia requieren una cantidad específica diferente de energía para promover los electrones a un estado de energía más alto. Es por eso que la absorción de luz ocurre para diferentes longitudes de onda en diferentes sustancias. Los seres humanos son capaces de ver un espectro de luz visible, desde aproximadamente 380 nm, que vemos como violeta, hasta 780 nm, que vemos como rojo.

La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más cortas que la luz visible hasta aproximadamente 100 nm. Por lo tanto, la luz puede describirse por su longitud de onda, que puede ser útil en espectroscopia UV-Vis para analizar o identificar diferentes sustancias, localizando longitudes de onda específicas correspondientes al máximo absorbancia.

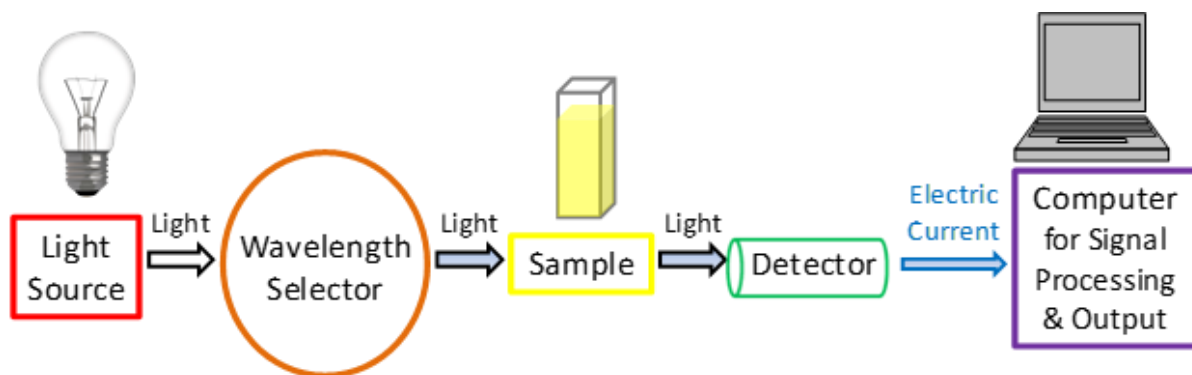


Figura 11 Esquema simplificado de los componentes de un espectrofotómetro UV-VIS

Fuente de luz

Como técnica basada en la luz, es esencial una fuente estable capaz de emitir luz en una amplia gama de longitudes de onda. Una sola lámpara de xenón (Xe) se usa comúnmente como fuente de luz de alta intensidad para los rangos UV y visible. Sin embargo, las lámparas de xenón (Xe) son asociadas con costos más altos y son menos estables en comparación con las lámparas de tungsteno (W) y halógenas.



Para instrumentos que emplean dos lámparas, se usa comúnmente una lámpara de tungsteno (W) o halógena para luz visible mientras que una lámpara de deuterio ^2H es la fuente común de luz ultravioleta. Como se necesitan dos fuentes de luz diferentes para escanear las longitudes de onda UV y visible, la fuente de luz en el instrumento debe cambiar durante la medición. En la práctica, este cambio ocurre típicamente durante el escaneo entre 300 y 350 nm donde la emisión de luz es similar en ambas fuentes de luz y la transición se puede hacer más suavemente.

Selección de longitud de onda

En el siguiente paso, se deben seleccionar ciertas longitudes de onda de luz adecuadas para el tipo de muestra y el analito para la detección para el examen de la muestra a partir de las amplias longitudes de onda emitidas por la fuente de luz. Los métodos disponibles para esto incluyen:

➤ **Monocromadores**

Un monocromador separa la luz en una banda estrecha de longitudes de onda. La mayoría de las veces se basa en rejillas de difracción que se pueden girar para elegir ángulos entrantes y reflejados para seleccionar la longitud de onda de luz deseada. La frecuencia de surco de la rejilla de difracción a menudo se mide como el número de surcos por mm. Una frecuencia de surco más alta proporciona una mejor resolución óptica pero un rango de longitud de onda utilizable más estrecho. Una frecuencia de surco más baja proporciona un rango de longitud de onda utilizable más grande pero una peor resolución óptica. De 300 a 2000 ranuras por mm se pueden utilizar con fines de espectroscopía UV Vis, pero es típico un mínimo de 1200 ranuras por mm. La calidad de las mediciones espectroscópicas es sensible a las imperfecciones físicas en la rejilla de difracción y en la configuración óptica. Las rejillas de difracción tienden a tener más defectos que las rejillas de difracción holográfica flameadas. Las rejillas de difracción holográfica flameadas tienden a proporcionar mediciones de calidad significativamente mejor.

➤ **Filtros de absorción**

Los filtros de absorción generalmente están hechos de vidrio de color o plástico diseñado para absorber longitudes de onda de luz particulares.

➤ **Filtros de interferencia**

También llamados filtros dicróicos, estos filtros de uso común están hechos de muchas capas de material dieléctrico donde se produce la interferencia entre las capas delgadas de materiales. Estos filtros se pueden usar para eliminar longitudes de onda indeseables por interferencia destructiva, actuando así como un selector de longitud de onda.

➤ **Filtros de corte**

Los filtros de corte permiten que pase la luz por debajo del paso corto o por encima del paso largo de una determinada longitud de onda. Estos se implementan comúnmente mediante filtros de interferencia.



➤ Filtros de paso de banda

Los filtros de paso de banda permiten el paso de una variedad de longitudes de onda que se pueden implementar combinando filtros de paso corto y paso largo.

Los monocromadores se usan más comúnmente para este proceso debido a su versatilidad. Sin embargo, los filtros se usan a menudo junto con los monocromadores para reducir aún más las longitudes de onda de la luz seleccionada para obtener mediciones más precisas y mejorar la relación señal/ruido.

Análisis de muestra

Cualquiera que sea el selector de longitud de onda que se utilice en el espectrofotómetro, la luz pasa a través de una muestra. Para todos los análisis, se debe medir una muestra de referencia, a menudo denominada "muestra en blanco", como una cubeta llena con un disolvente similar que se utiliza para preparar la muestra. Si se usa una solución tamponada acuosa que contiene la muestra para las mediciones, entonces la solución tamponada acuosa sin la sustancia de interés se usa como referencia. Al examinar cultivos bacterianos, los medios de cultivo estériles se usarían como referencia. Posteriormente, el instrumento utiliza automáticamente la señal de la muestra de referencia para ayudar a obtener los valores reales de absorbancia de los analitos.

Es importante conocer los materiales y las condiciones que se utilizan en los experimentos de espectroscopia UV-Vis. Por ejemplo, la mayoría de las cubetas de plástico son inapropiadas para los estudios de absorción de UV porque el plástico generalmente absorbe la luz UV. El vidrio puede actuar como filtro, a menudo absorbiendo la mayor parte de UVC 100-280 nm y UVB 280-315 nm pero permitiendo algo de UVA 315-400 nm para pasar. Por lo tanto, se requieren porta muestras de cuarzo para el examen UV porque el cuarzo es transparente a la mayoría de la luz ultravioleta. El aire también puede considerarse un filtro porque las longitudes de onda de la luz inferiores a 200 nm son absorbidas por el oxígeno molecular. Se requiere una configuración especial y más costosa para mediciones con longitudes de onda inferiores a 200 nm, que generalmente implican un sistema óptico lleno de gas argón (Ar) puro. También hay disponibles sistemas sin cubeta que permiten el análisis de volúmenes de muestra muy pequeños, por ejemplo en análisis de ADN o ARN.

Detección

Una vez que la luz ha pasado a través de la muestra, se utiliza un detector para convertir la luz en una señal electrónica legible. Generalmente, los detectores se basan en recubrimientos fotoeléctricos o semiconductores.

El revestimiento fotoeléctrico expulsa electrones cargados negativamente cuando se expone a la luz. Cuando se expulsan electrones, se genera una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz. Un tubo fotomultiplicador PMT es uno de los detectores más comunes que se utilizan en la espectroscopia UV-Vis.

Una PMT se basa en el efecto fotoeléctrico para expulsar inicialmente electrones al exponerse a la luz, seguido de la multiplicación secuencial de los electrones expulsados para generar una corriente eléctrica más grande. Los detectores PMT son especialmente útiles para detectar niveles de luz muy bajos.

Cuando semiconductores están expuestos a la luz, puede atravesar una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz. Más específicamente, fotodiodos y dispositivos de carga acoplada CCD son dos de los detectores más comunes basados en tecnología de semiconductores.

Después de que se genera la corriente eléctrica a partir del detector que se utilizó, la señal se reconoce y se envía a una computadora o pantalla. Las figuras 12 y 13 muestran algunos diagramas esquemáticos de ejemplo simplificados de disposiciones de espectrofotómetro UV-Vis.

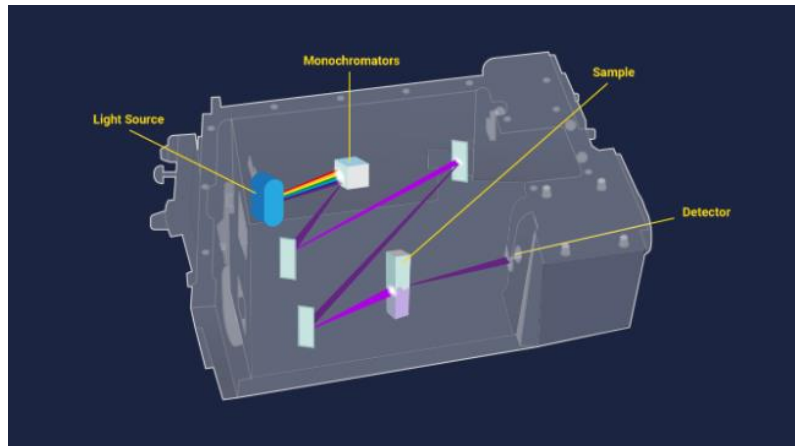


Figura 12 Diagrama esquemático de un sistema de espectroscopía UV-Vis basado en cubetas.

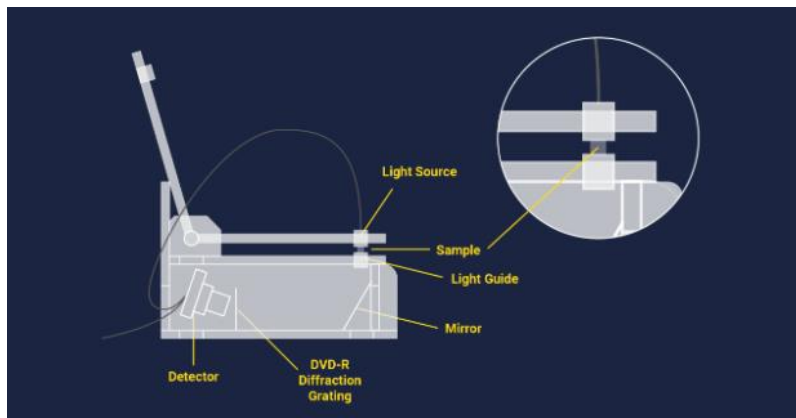


Figura 13 Diagrama esquemático de un sistema de espectroscopía UV-Vis sin cubeta.

Análisis termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica en la que se mide la variación de la masa de una sustancia en función de una temperatura o tiempo. La temperatura es controlada a una tasa de calentamiento constante o a una magnitud constante superior a la temperatura ambiente.

Existen tres tipos de análisis termogravimétricos:

1. Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante.

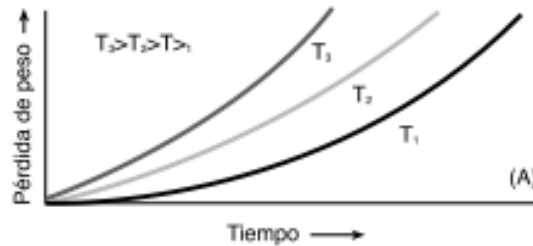


Gráfico 1 Análisis termogravimétrico isotérmico

2. Análisis termogravimétrico cuasi-isotermo, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la pintura mientras se van produciendo los cambios de masa.

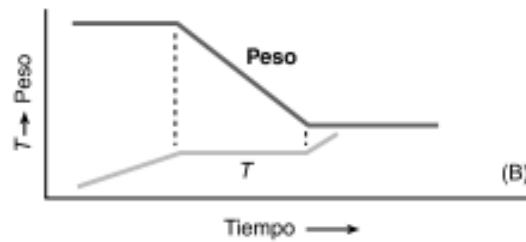


Gráfico 2 Análisis termogravimétrico cuasi-isotermo

3.- Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

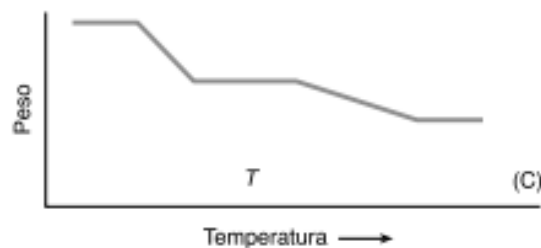


Gráfico 3 Análisis termogravimétrico dinámico

Los factores que afectan a los análisis termogravimétricos son:

- Velocidad de calentamiento de la muestra.
- Atmósfera en la que se realiza el análisis.
- Geometría del horno y del porta muestras.
- Sensibilidad del equipo
- Composición del porta muestras.

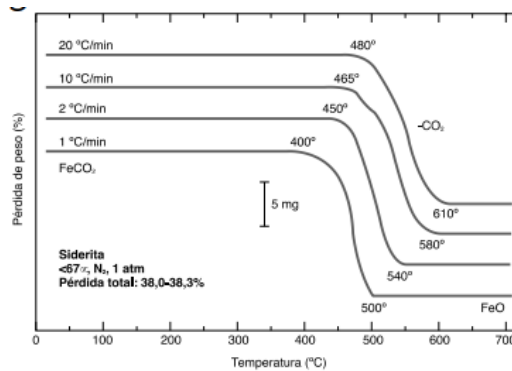


Gráfico 4 Influencia de la velocidad de calentamiento en los análisis termogravimétricos.

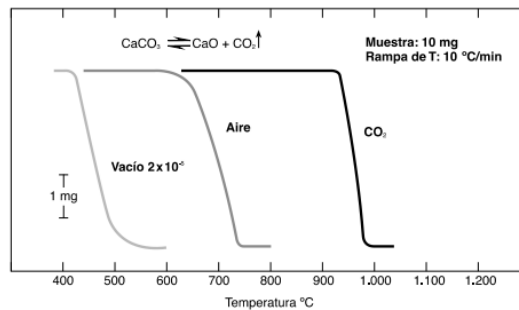


Gráfico 5 Influencia de la atmósfera de trabajo en los análisis termogravimétricos.

Interpretación de las curvas.

Tipo(i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo(ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo(iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo(iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

Tipo(v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo(vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo(vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

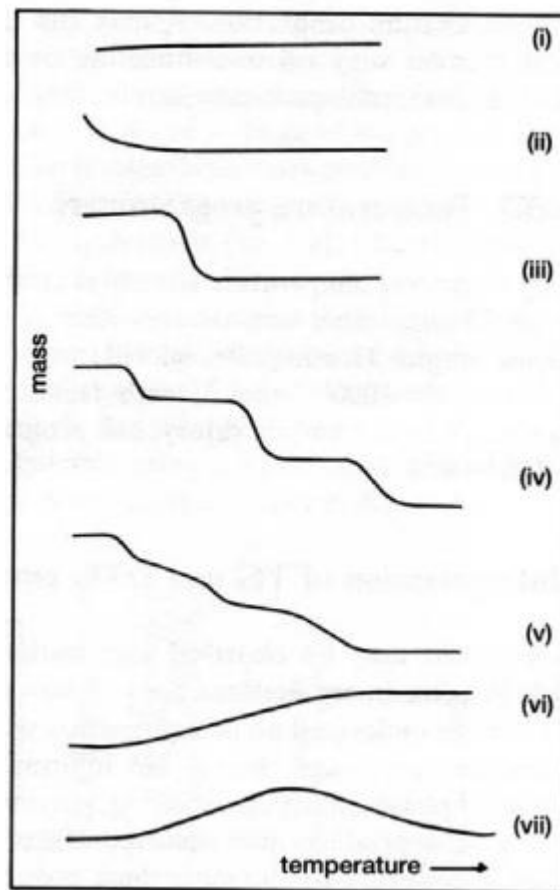


Figura 14 Principales tipos de curvas termogravimétricas

Derivada del termograma (DTG)

La curva que se obtiene al hacer la derivada de la del análisis termogravimétrico puede dar, en ciertos casos, información adicional a la que se obtiene directamente del termograma.

Existen variaciones de la termogravimetría que se enfocan en el estudio de ciertas variables.

La información que puede aportar el DTG es la siguiente:

- Permite la rápida determinación la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima (T_{max}).
- El área del pico del DTG es proporcional a la pérdida de masa.
- Permite, en determinadas ocasiones, la separación de picos superpuestos e incluso el análisis numérico del registro (deconvolución), lo que permite la caracterización y cuantificación de efectos muy solapados.

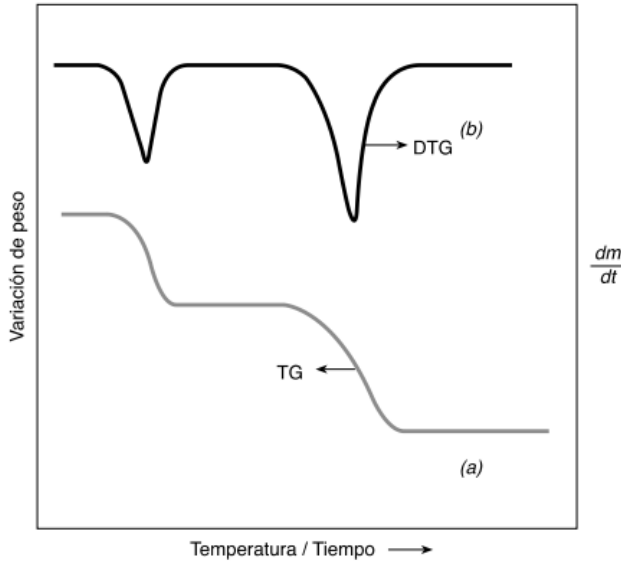


Gráfico 6 Análisis termogravimétrico integral.

numérico del registro (deconvolución), lo que permite la caracterización y cuantificación de efectos muy solapados.

- La comparación de los picos del DTG con los que se pueden obtener en los análisis térmicos diferenciales (DTA, que se describirán posteriormente) permite conocer qué picos del DTA corresponden a pérdidas de peso y cuál no.
- La altura del pico del DTG a una temperatura determinada da la velocidad de la pérdida de masa a esa temperatura. Estos valores se pueden emplear para obtener información de la cinética del proceso a partir de ecuaciones del tipo:

$$-\frac{dm}{dt} = Ae^{(-E/RT)} f(m)$$

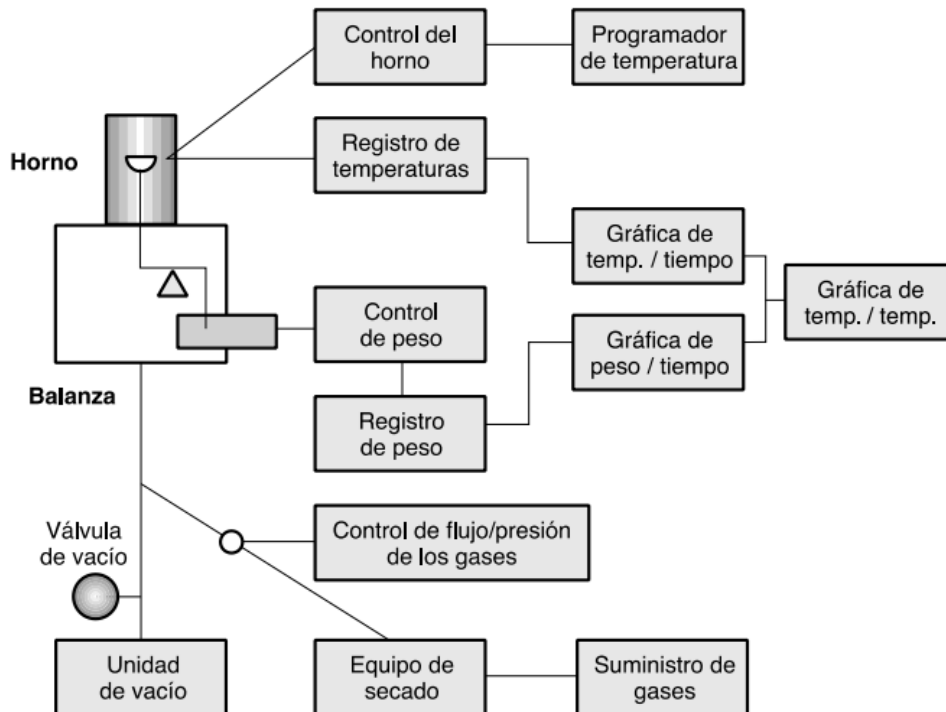


Figura 15 Esquema de un equipo de ATG.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Existen variaciones de la termogravimetría que se enfocan en el estudio de ciertas variables.

- El análisis térmico diferencial (DTA), por ejemplo, mide las transiciones endotérmicas y exotérmicas como función de la temperatura.
- Por su parte, el análisis termogravimétrico (TG) mide el porcentaje de masa de la muestra en función de la temperatura y permite determinar el porcentaje de humedad y de ceniza. Además, es posible definir el rango de temperaturas donde ocurre la pirolisis y la energía de activación para un proceso.
- El DTG se estudia como complemento al (TG); ya que es la derivada del mismo, mide el gradiente en la variación de la masa respecto al tiempo o la temperatura y mediante este es posible definir el rango donde ocurre la pirolisis. [31]

Aplicaciones

La termogravimetría es un método de análisis cuantitativo muy fiable y reproducible, y como tal se viene utilizando ampliamente en una gran variedad de aplicaciones en campos tan variados como la metalurgia, pintura, cerámica, mineralogía, alimentación, química inorgánica y orgánica, polímeros, bioquímica, catálisis y otros muchos.

Algunas de las aplicaciones en las que se emplea este tipo de análisis térmico se enumeran a continuación:

- Descomposición térmica de materiales inorgánicos, orgánicos o polímeros.
- Corrosión de metales en distintas atmósferas a elevadas temperaturas.
- Reacciones de estado sólido.
- Calcinación y tostado de minerales.
- Destilación y evaporación de líquidos.
- Pirólisis de carbón, petróleo y maderas.
- Determinación de la pureza y composición de fármacos.
- Estabilidad térmica de polímeros.
- Contenido de aditivos en plásticos.
- Composición de mezclas de polímeros y copolímeros.
- Determinación de humedad, contenido en volátiles o cantidad de cenizas.
- Velocidades de evaporación y sublimación.

TG-DTA y TG-DSC simultáneos.

TG-DTA y TG-DSC simultáneos son las técnicas de uso más extendido dentro de las técnicas simultáneas debido a su naturaleza complementaria. La TG permite estudiar procesos que llevan asociada una variación en el peso de la muestra mientras que DTA o DSC son más versátiles y pueden detectar cualquier proceso que se produce con un cambio de energía. Por otra parte, la TG proporciona resultados que son intrínsecamente cuantitativos mientras que el DSC requiere una calibración cuidadosa para poder obtener datos cuantitativos y en el caso del DTA sólo algunos equipos permiten medidas cuantitativas. Por último, los resultados obtenidos por DSC o DTA son mucho más dependientes de las condiciones experimentales que la TG [32]. La línea base del equipo va a reflejar cambios en la capacidad calorífica

de la muestra y se va a ver influida por cambios en la disposición de la muestra en el crisol (por fusión, burbujeo o sinterización, por ejemplo). Estos factores pueden dar lugar a dificultades en la interpretación de resultados, especialmente a altas T ; sin embargo, no afectan a la señal de la curva TG. [33]

Aunque en muchos casos los resultados obtenidos de distintos equipos TG y DTA/DSC pueden compararse hay una serie de factores que hacen ventajoso llevar a cabo las medidas de manera simultánea:

- En diferentes instrumentos se producirá diferencias en la velocidad de calentamiento de la muestra debido a que cada equipo tendrá su propia laguna térmica.
- Los entornos térmicos en cada equipo son diferentes y por tanto existirán diferencias en el auto-enfriamiento o auto-calentamiento de la muestra.
- Aunque se establezca la misma velocidad de flujo de gas el efecto de purga es diferente en cada equipo por las diferencias de diseño y esto afectará especialmente a las curvas de descomposición o a las reacciones gas-sólido.

La figura 16 representa un equipo TG-DTA con un diseño de dos brazos horizontales que soportan los crisoles para muestra y referencia.

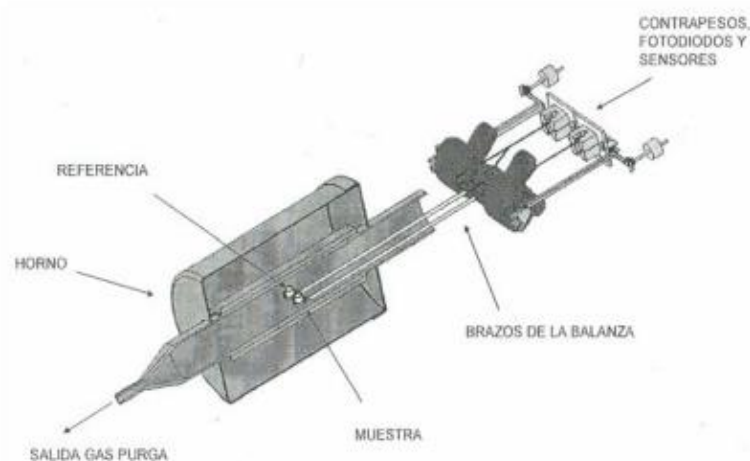


Figura 16 Esquema de un equipo TG-DTA.

Factores que pueden afectar a las curvas DTA/DSC.

- Factores instrumentales
- Atmosfera de la muestra durante el proceso
- Porta muestra
- Velocidad de calentamiento
- Termopares
- Factores que dependen de las características de las muestras
- Tamaño de partícula y densidad de empaquetamiento
- Cantidad de muestra
- Efecto del diluyente



Aplicaciones

Cualquier fenómeno que produzca un cambio entálpico o en la capacidad calorífica de un material puede ser detectado por las técnicas de análisis térmico diferencial o por calorimetría. Este tipo de fenómenos puede ser causado por cambios de estado, cambios en la composición química, pueden deberse a la reactividad de las sustancias, a fenómenos de adsorción, etc. El perfil de los picos en las curvas obtenidas, sus máximos y anchura están controlados básicamente por la cinética del proceso que tiene lugar, aunque pueden influir también algunos parámetros experimentales como la velocidad de calentamiento, la atmósfera de la muestra, etc. En la siguiente tabla, se recogen diferentes fenómenos físicos y químicos que dan lugar a cambios entálpicos en el sistema.

Tabla 6 Fenómenos físico-químicos que pueden dar lugar a transiciones en las curvas DTA/DSC.

Fenómenos	Cambio entálpico	
	Endotérmico	Exotérmico
FÍSICOS		
Transición cristalina	X	X
Fusión	X	
Vaporización	X	
Sublimación	X	
Adsorción		X
Desorción	X	
Absorción	X	
Transición de cristal líquido	X	
QUÍMICOS		
Quimisorción		X
Deshidratación/Desolvatación	X	
Descomposición	X	X
Degradación por oxidación		X
Reacciones en estado sólido	X	X
Combustión		X
Polimerización		X



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE SiO₂-Ga₂O₃ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



Tabla 7 Aplicaciones de las técnicas DTA/DSC en química

Materiales	Tipo de estudio
Catalizadores	Caracterización Reacciones de descomposición Nivel de actividad
Materiales poliméricos	Diagramas de fase
Lubricantes	Cinética de reacción Degradación térmica
Grasas y aceites	Reacciones en estado sólido
Petróleo y derivados	Puntos de fusión y ebullición Calores de fusión, vaporización y sublimación
Compuestos de coordinación	Reacciones de deshidratación
Hidratos de carbono	Daños por radiación
Aminoácidos y proteínas	Catálisis
Hidratos de sales metálicas	Calores de adsorción
Oxidos metálicos y no metálicos	Calores de reacción
Carbón y lignito	Calores de polimerización
Madera	Calores de sublimación
Productos naturales	Calores de transición
Compuestos orgánicos	Reacciones de solvatación
Arcillas y minerales	Control de calidad Identificación Reacciones de solvatación
Metales y aleaciones	Reacciones gas-sólido
Materiales biológicos	Determinación de pureza
Compuestos farmacéuticos	Estabilidad térmica Estabilidad frente a la oxidación Comparación



CAPÍTULO IV

SINTESIS DE SISTEMAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ EN EL LABORATORIO



Diseño experimental.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación No. 2, Segundo Piso de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de Zaragoza (UMIEZ), de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. Las condiciones ambientales fueron las de la Ciudad de México con una presión aproximada de 585 mm de Hg y con una temperatura ambiente promedio de 23°C.

Para la síntesis del Sol Stock y Sol A2, la temperatura de trabajo fue de 60°C.

En la obtención de los sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con la incorporación de Acetilacetona como agente quelante, la temperatura y presión empleadas fueron ambientales.

La relación molar aplicada a estos sistemas fueron $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (90% -10%) mol.

La caracterización por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación, a temperatura y presión ambientales.

La caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación y en fase polvo a temperatura y presión ambientales. El sistema de experimentación se muestra a continuación:

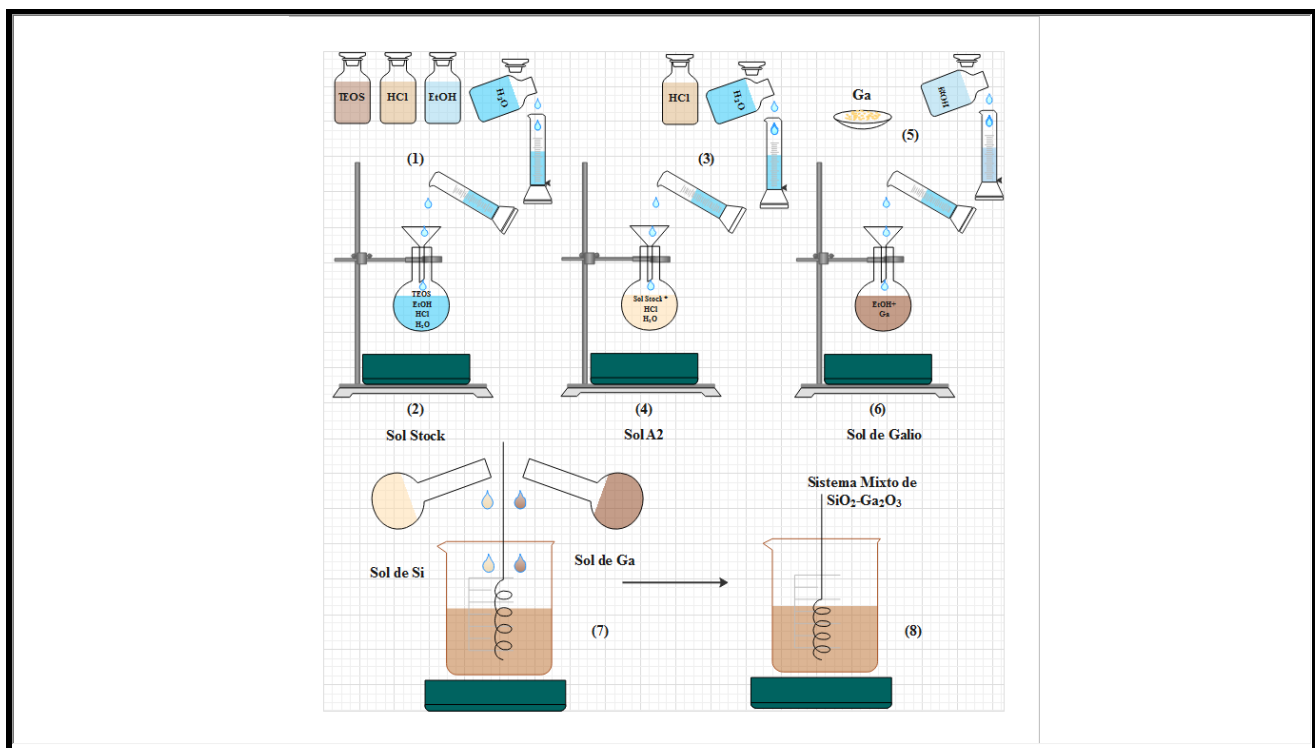


Figura 17 Dispositivo de experimentación del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



A continuación también se detalla la lista de material y equipos de laboratorio, así como también los reactivos químicos empleados en la síntesis.

Tabla 8 Lista de Material de Vidrio.

NO.	MATERIAL DE VIDRIERÍA
1	Material de Vidrio
2	Matraz de Bola de 100 ml
3	Tapones para matraz de bola
4	Matraz Aforado de 100 y 250 ml
5	Embudo de adición
6	Crisol de Porcelana
7	Pesafiltros
8	Probetas
9	Pipetas
10	Termómetro de Inmersión Parcial

Tabla 9 Lista de Material de Laboratorio.

NO.	MATERIAL DE LABORATORIO
1	Soporte universal
2	Pinzas de tres dedos
3	Perilla de succión con seguridad
4	Agitador magnético
5	Papel filtro
6	Balanza granataria

Tabla 10 Lista de Equipo de Laboratorio.

NO.	EQUIPOS DE LABORATORIO
1	Parrilla de agitación
2	Parrilla de calentamiento
3	Mantilla de calentamiento
4	Reóstato
5	Homogeneizador ultrasónico
6	Mufla programable
7	Estufas de secado
8	Balanza analítica

Tabla 11 Reactivos para la síntesis de Sol Stock y Sol A2

REACTIVOS QUÍMICOS	CANTIDAD
Etanol Anhidro (C ₂ H ₆ O)	0.2691 (Rel. Mol.)
TEOS (SiC ₈ H ₂₀ O ₄)	1.031 (Rel. Mol.)
Agua Destilada H ₂ O	0.2611 (Rel. Mol.)
Ácido Clorhídrico HCl a 1 M.	0.00019 (Rel. Mol.)
Caolín (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	3 gr
Agua Destilada (H ₂ O)	9.72 ml
Ácido Clorhídrico HCl a 1 M.	4.5 ml

Metodología

La síntesis del sistema de óxidos mixtos de SiO₂-Ga₂O₃ se realizó aplicando el Proceso Sol-Gel.

1. Síntesis de los soles.

Se preparó un sol de Si usando como precursor Si(OEt)₄ TEOS (Sigma Aldrich CAS-78-10-4), el cual se disolvió en etanol anhidro EtOH (Sigma Aldrich CAS-64-17-5) y se le agregó agua desionizada H₂O (Sigma Aldrich 7732-18-5) y una solución de ácido clorhídrico HCl 1M (Sigma Aldrich CAS 7647-01-0) usada como catalizador, ya que éste influye en la hidrólisis-condensación y en la estructura del polímero.



Fotografía 1 Obtención de Sol A2 y Sol Stock.

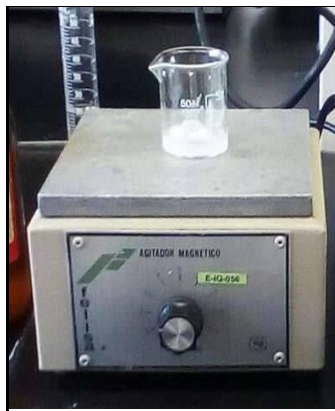
La solución se calentó a 60°C durante 90 minutos (Figura 16), se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se le agregó más agua (H_2O) y ácido clorhídrico (HCl) para tener una relación molar $\text{TEOS:EtOH:H}_2\text{O:HCl}$ de 1.0:3.8:5.1: 6×10^{-3} , respectivamente.



Fotografía 2 Filtración

Para eliminar el exceso de agua (H_2O) se utilizó como tamiz molecular Kaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Sigma Aldrich CAS Number: 1332-58-7), y se dejó reposar por 2 horas y se filtró la solución.

Se preparó el sol de Galio (Ga) usando como precursor el alcóxido $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Ga}$ (Sigma Aldrich CAS Number 14405-43-7) disuelto en EtOH. Al sol de galio (Ga) se le agregó el sol de silicio (Si), obteniéndose el sol homogéneo y transparente de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.



Fotografía 3 Sistema de Reacción.



Fotografía 4 Adición del Sol de Silicio.

2. Obtención de geles

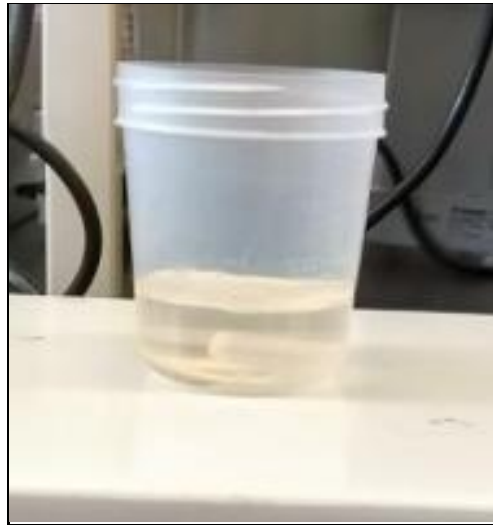
El proceso de gelificación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, o si se desea acelerar el proceso de polimerización, aun cuando el cambio en la estructura porosa del material es evidente, puede aplicarse al sol una dosis de ultrasonidos de alta potencia y obtener un sonogel.



Fotografía 5 Aplicación de ultrasonidos de alta frecuencia al sistema

Finalmente la muestra obtenida del sistema mixto fue introducida en el Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750, para aumentar la viscosidad de dicha muestra, a una temperatura de 60°C , durante 12 minutos; la energía utilizada fue de 18905 Joules. De esta manera fue obtenido el sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Una vez obtenidos el sistema de óxidos mixtos a partir de los precursores de silicio (Si) y galio (Ga), se procedió a llevar a cabo la caracterización por espectroscopias de Ultravioleta Visibles (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FT-IR) en fase líquida hasta que las muestras llegaron a la Gelificación, registrando el tiempo en el cual la muestra llegó a esta etapa.

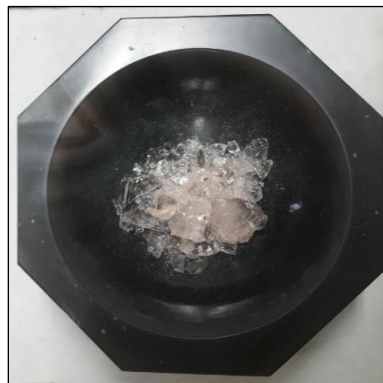


Fotografía 6 Sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

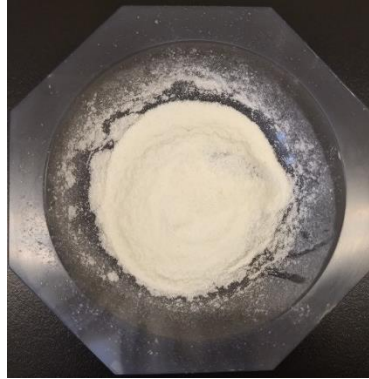
Tabla 12 Tiempos de gelificación del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

No.	SISTEMA MIXTO	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
1	$\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$	50

Una vez llegada a la etapa de Gelificación, las muestras se colocaron en una estufa de secado a 60°C , para retirar el exceso de Etanol ($\text{EtOH}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) presente en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogel, para después ser triturada en un Mortero de Agata, hasta la obtención de un polvo fino.



Fotografía 7 Xerogel del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.



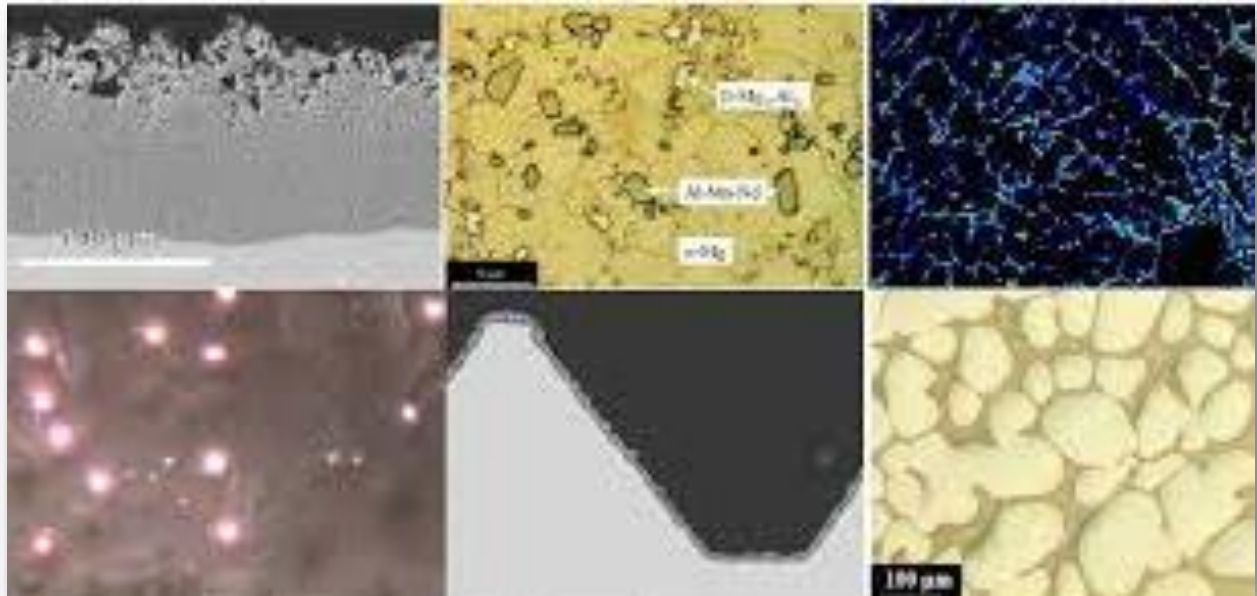
Fotografía 8 Muestra triturada del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3. Caracterización

Se caracterizaron los materiales en fase sólida por espectroscopia de Transformada de Fourier (FT-IR), Patrones de Difracción de Rayos X (XRD), análisis térmicos por Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido (TG-DSC), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Propiedades Texturales para conocer las características de los materiales.

CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO



Caracterización UV-VIS

Una vez sintetizados los materiales se procedieron a analizar en el equipo de UV-VIS para ir observando el avance de polimerización en las muestras obtenidas y así observar la evolución del material hasta la gelificación, para ello la correcta utilización del equipo se describe a continuación

Manual de operación del Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 10.

1. Encender el equipo, en el botón de color verde que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.
3. En una celda de cuarzo, colocar el blanco de muestra (Etanol), y colocarla en el equipo.
4. Hacer correr la muestra.
5. Después en la misma celda colocar la muestra del material a analizar.
6. En el software se obtienen los gráficos, que permitirán apreciar la evolución del material.



Fotografía 9 Espectrofotómetro UV-Vis, Modelo Lambda 10 de Perkin Elmer.

Los resultados obtenidos del análisis de UV-Vis son los siguientes:

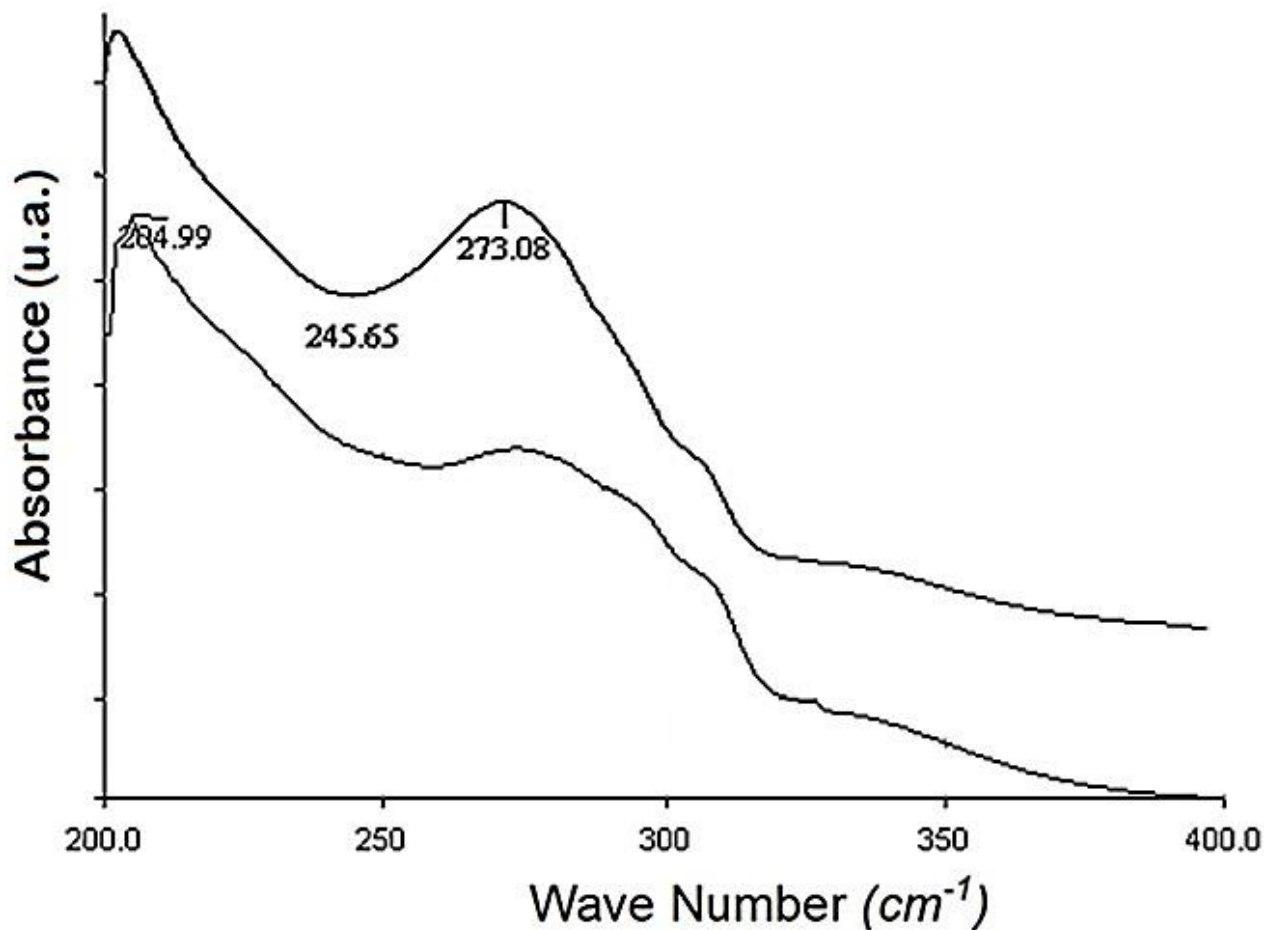


Gráfico 7 Espectro de UV-Vis del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Interpretación del Espectro de UV-Vis

Los compuestos saturados que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos presentan transiciones de tipo $n\sigma^*$. Estas transiciones se ubican generalmente en la región cercana a los 200 nm dando lugar a la denominada absorción final, un incremento en la absorción hacia el límite de detección del equipo a longitudes de onda inferiores a 200 nm, sin máximo definido. Las características de absorción en esta región dependen de la naturaleza específica del hetero átomo y en particular de la energía del par electrónico libre que disminuye al aumentar la electronegatividad.

Caracterización FT-IR

Los materiales también fueron analizados en el equipo de FTIR con el objetivo de identificar las especies presentes en la muestra, para ello la correcta utilización del equipo se describe a continuación:

Manual de operación del Espectrómetro Varían 640-IR.

1. Encender el equipo, en el botón que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.
3. En la platina del equipo colocar el blanco de muestra (Etanol), y hacer correr la muestra
4. Colocar el material, y hacer correr la muestra nuevamente.
5. En el software se obtienen los gráficos, que permitirán observar los enlaces presentes en la muestra.



Fotografía 10 Espectros de FT-IR del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos del análisis FTIR son los siguientes:

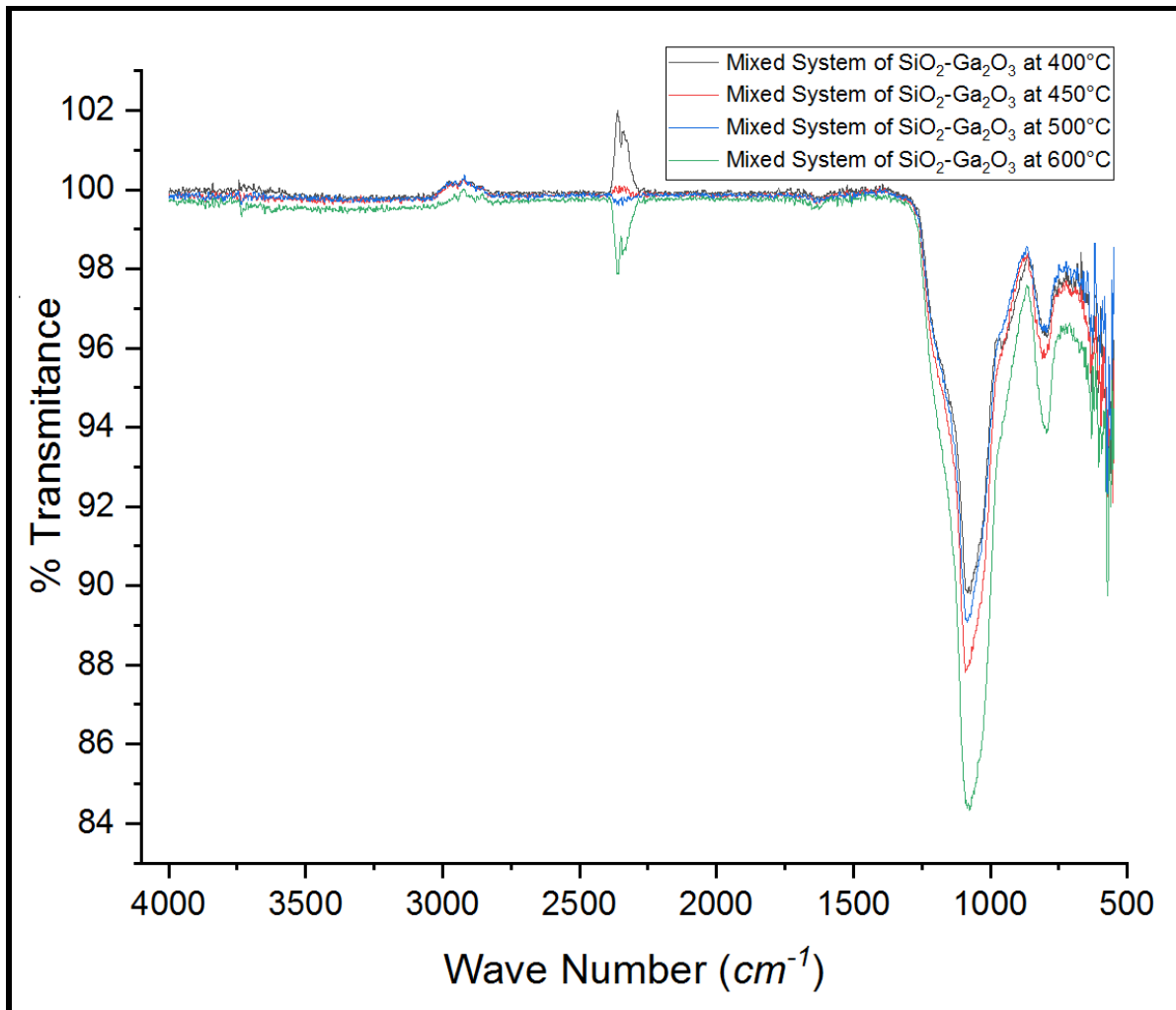


Gráfico 8 Espectrofotómetro FT-IR, Varían 640-IR

Interpretación de Espectros de FT-IR

Para el sistema de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$, en 2250 cm^{-1} se encuentra una banda que corresponde al triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ y que pertenece a un nitrilo aislado. La banda presente en la región de 1280-1150 cm^{-1} corresponde al estiramiento del C-O-C y C-OH y las bandas presentes entre 1230-1030 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-N. La banda en 1550 cm^{-1} indica el estiramiento simétrico del N-O. También en la misma región se encuentra una banda en 750 cm^{-1} que corresponde al enlace C-Cl, perteneciente a los cloruros de alquilo.



Análisis termogravimétrico

Para realizar estos análisis, las muestras se enviaron a analizar en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) del Edificio Mario Molina de la UNAM.

El análisis de las muestras en cuanto a la temperatura que soporta el material fue mediante la aplicación de Termogravimetría con un equipo de la marca Perkin Elmer, modelo TGA400, con software Pyris; calibrando el equipo con los metales Alumel, Perkalloy y Fierro e iniciando el calentamiento a 303K hasta una temperatura de 1173K y con una rampa de calentamiento de 10K/min, en atmósfera de nitrógeno.

Se aplicó Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con un equipo Mettler Toledo, Modelo DSC1, con software STAR versión 14.0; se calibro el equipo con tres métodos: ajuste de temperatura, flujo de calor y calibración total; y se inició el calentamiento a 123K hasta una temperatura de 773K y con una rampa de calentamiento de 10 K/min, en atmósfera de nitrógeno.

Interpretación de Termograma

Para una mejor descripción del estudio termogravimétrico, se divide en cuatro rangos de temperatura.

1. En el rango de 60° a 240°C , se observa una mayor pérdida de peso por evaporación de agua y alcoholes (etanol) de precursores de silicio (Si) y galio (Ga) (15.273%).^[7]Proceso que se justifica por el pico endotérmico a 100°C presente en el DSC.
2. La segunda pérdida de peso observada en el rango de 240°C a 390°C asociada a la combustión de alcoholes (etanol) así como a los grupos etóxido y peróxidos de la condensación (4.509%).^[8]
3. Finalmente, en el rango de temperatura 390° a 930°C , se observa un pequeño cambio de peso, correspondiente a la deshidroxilación continua a alta temperatura del material formado.

Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico son los siguientes:

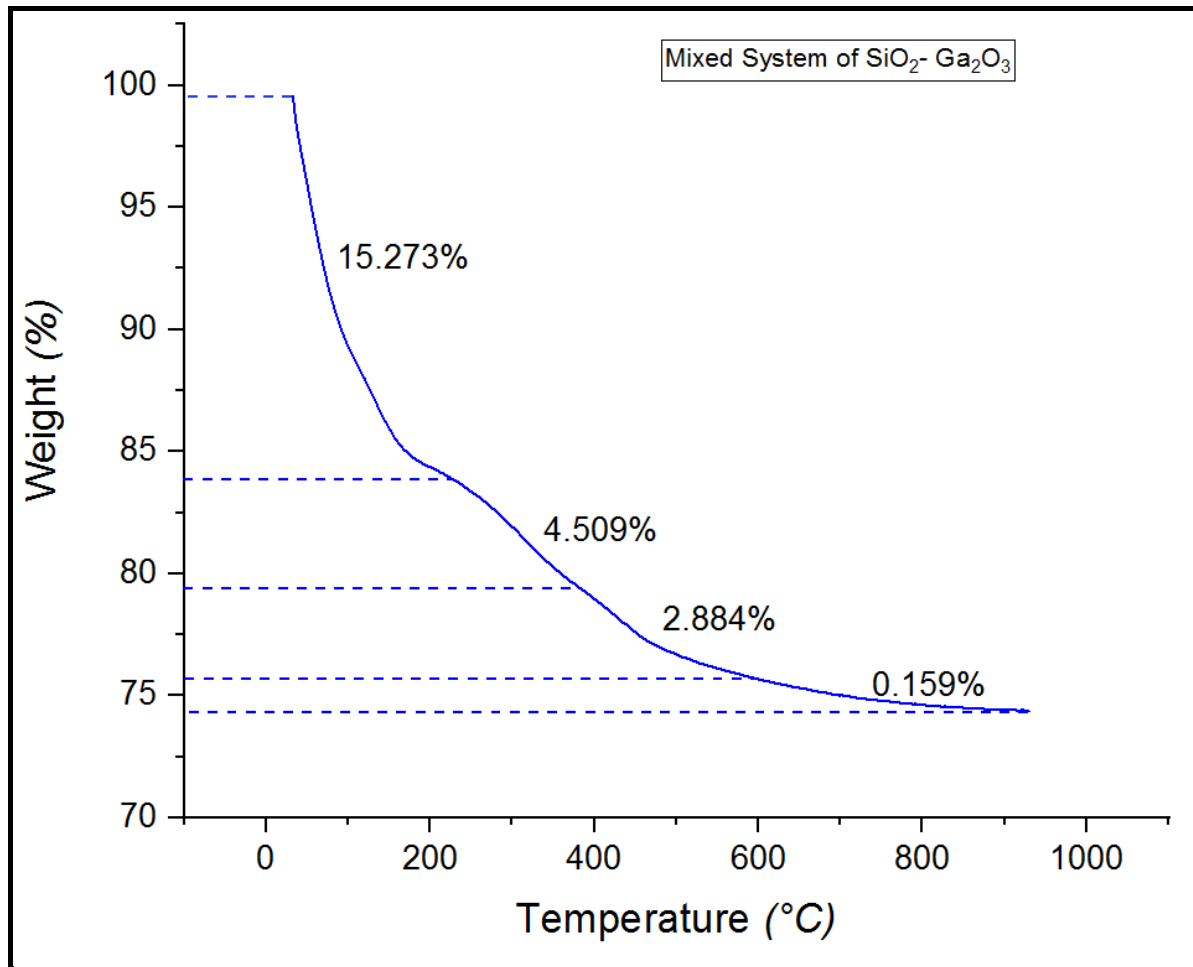


Gráfico 9 Termograma del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Los resultados obtenidos de la calorimetría diferencial de barrido son los siguientes:

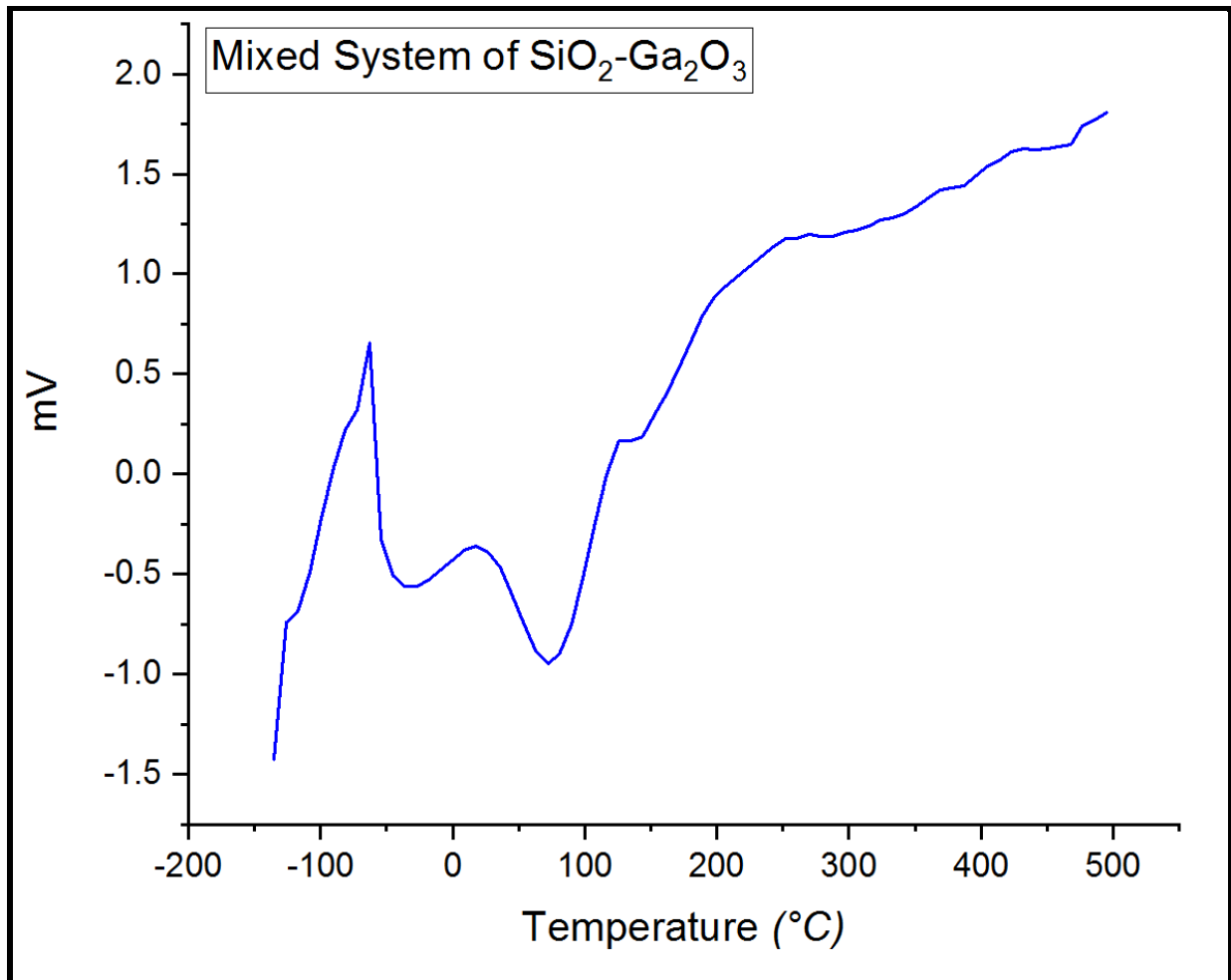


Gráfico 10 Curva DSC del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Patrones de Difracción de Rayos X.

Para realizar estos análisis, las muestras se enviaron a analizar en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) del Edificio Mario Molina de la UNAM. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron utilizando un equipo D8 Bruker Advance aplicando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) en un rango de 5° a 70° para determinar la posible estructura cristalina de las muestras tratadas.

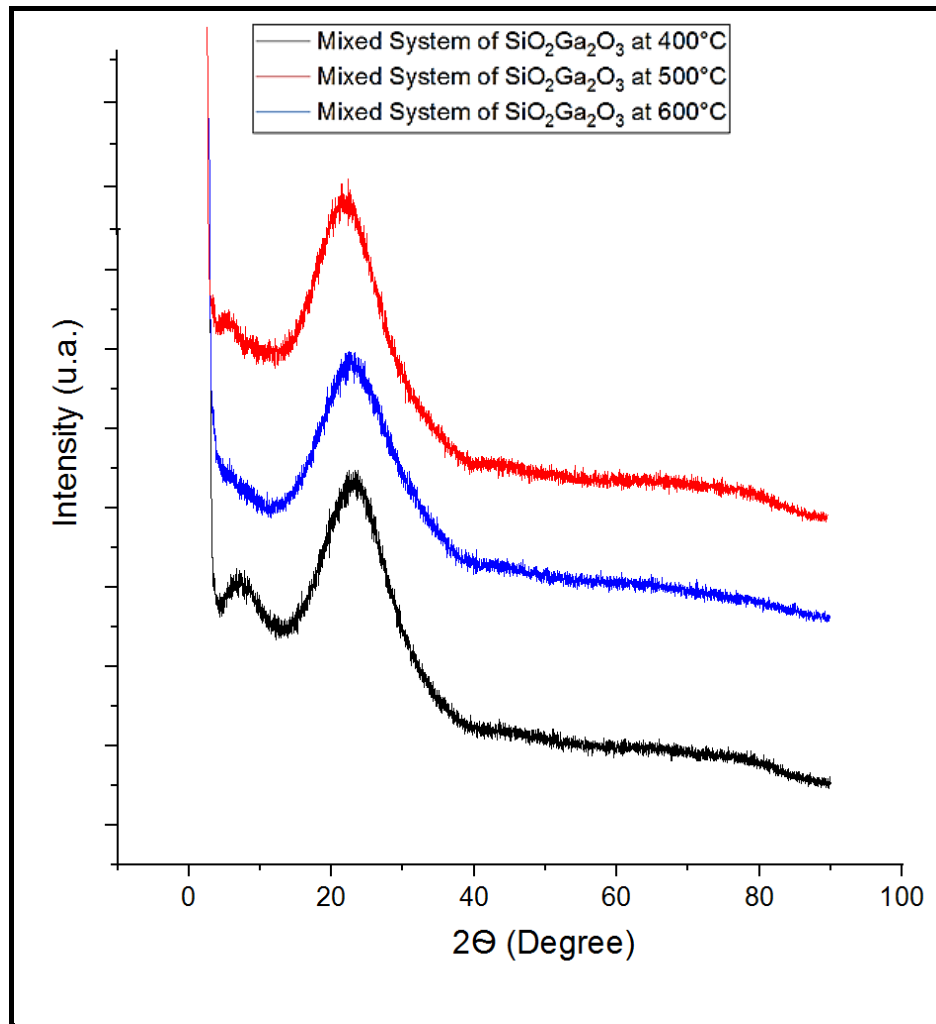


Gráfico 11 XRD del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas.

Interpretación del Difractograma

Se encontró que los polvos del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ analizados por difracción de rayos X (RXD) presentan una estructura amorfa a las temperaturas de análisis de 400° , 500° y 600° .



Análisis de Propiedades Texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de las muestras a las temperaturas de 400°C y 500°C fueron obtenidas a la temperatura del Nitrógeno líquido (-196°C), usando un equipo Belsorp-mini con software versión 2.4.0. Las muestras fueron desgasificadas con Helio a una temperatura de 300°C por 12 hrs para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción. El área específica de las muestras fue calculada aplicando el método BET en la región de la presión relativa de $0.05 < P/P_0 < 0.5$.

Manual de operación del Analizador Bell Sorp Mini II

1. Para la preparación de la muestra, esta tiene que ser colocada en el desgasificador Bell Prep, la cual estará en contacto con Helio a una temperatura de 300°C durante un lapso de 3 horas.
2. Posteriormente, en el equipo Bell Sorp Mini II es colocado el Nitrógeno, el cual estará en contacto con la muestra.
3. Se coloca la cantidad de muestra que desea ser analizada en una celda, pesando esta muestra en la Balanza Analítica, y anotando la cantidad en gramos obtenida.
4. Posteriormente, la celda es adaptada al equipo procurando que las celdas queden totalmente ajustadas.
5. Se inicia el software que realizara la medición, colocando los datos requeridos y se comienza con el estudio



Fotografía 11 Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.

Los resultados obtenidos del análisis de Propiedades Texturales son los siguientes:

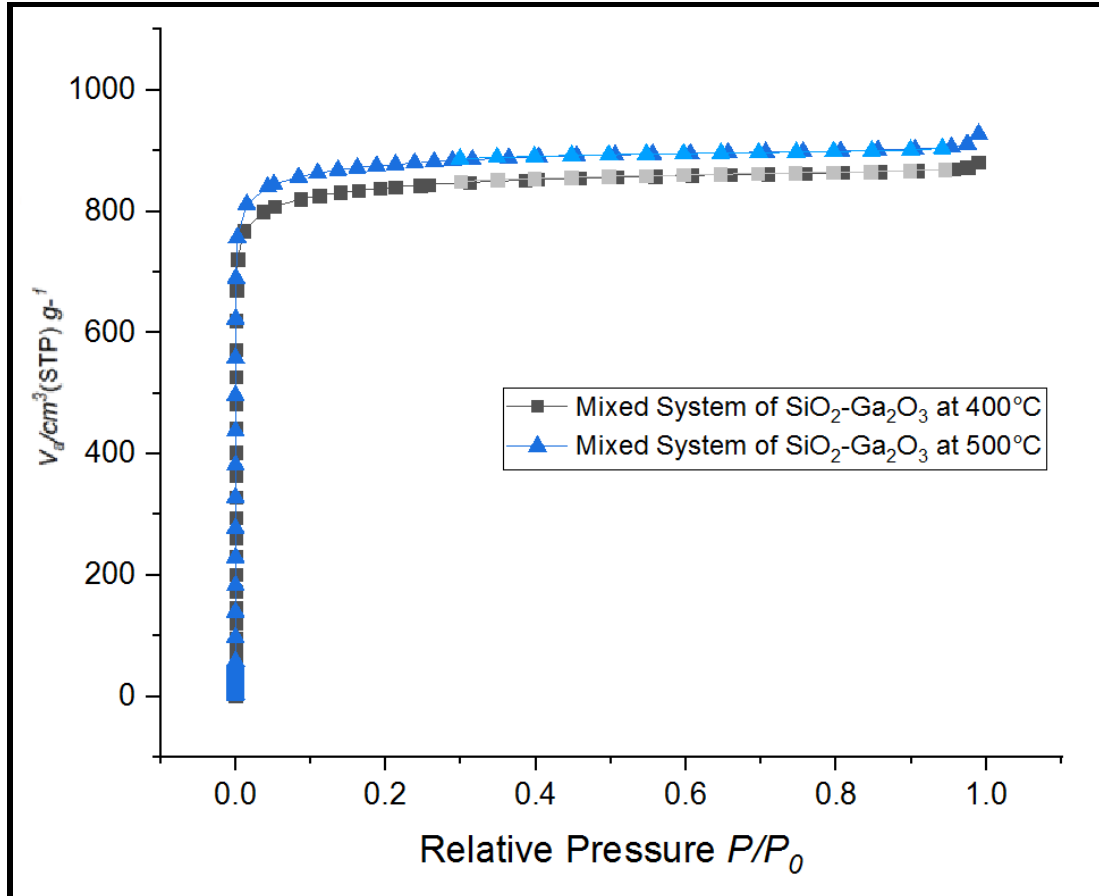


Gráfico 12 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Interpretación de las Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas obtenidas para las muestras calcinadas a 400° y 500°C exhiben una isoterma tipo I [9, 10], de acuerdo a la clasificación propuesta originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., lo que indica que hay material microporoso junto con mesoporoso en el sistema de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Las propiedades texturales se exhiben en la tabla 13 de las muestras en 400° y 500°C . Hay una disminución en el volumen adsorbido y en el número de poros como consecuencia del tratamiento térmico.



Tabla 13 Propiedades texturales

SiO ₂ -Ga ₂ O ₃	V _m [cm ³ (STP) g ⁻¹]	a _{s,BET} [m ² g ⁻¹]	Volumen total de poro [cm ³ (STP) g ⁻¹]	Diámetro de poro [nm]
400°C	453.69	1.9747E+03	1.3627	2.7604
500°C	479.80	2.088E+03	1.4354	2.7994

Microscopia electrónica barrido (SEM)

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información «local» del espécimen estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada, la cual en ocasiones alcanza cantidades de varios gramos para el caso de la difracción de neutrones y por encima de 10⁻⁷ g para difracción de rayos X de monocristal. El microscopio de barrido proporciona imágenes de morfología externa similares a las formadas por el ojo, mientras que un microscopio de transmisión informa sobre la estructura interna de los sólidos.

Para realizar estos análisis se contó con la colaboración del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Las morfologías de las muestras se observaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM 6510) que funcionaba a 20 kV.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO₂-Ga₂O₃ tratadas a 400°, 500° y 600°C mostraron partículas grandes, medianas y pequeñas.

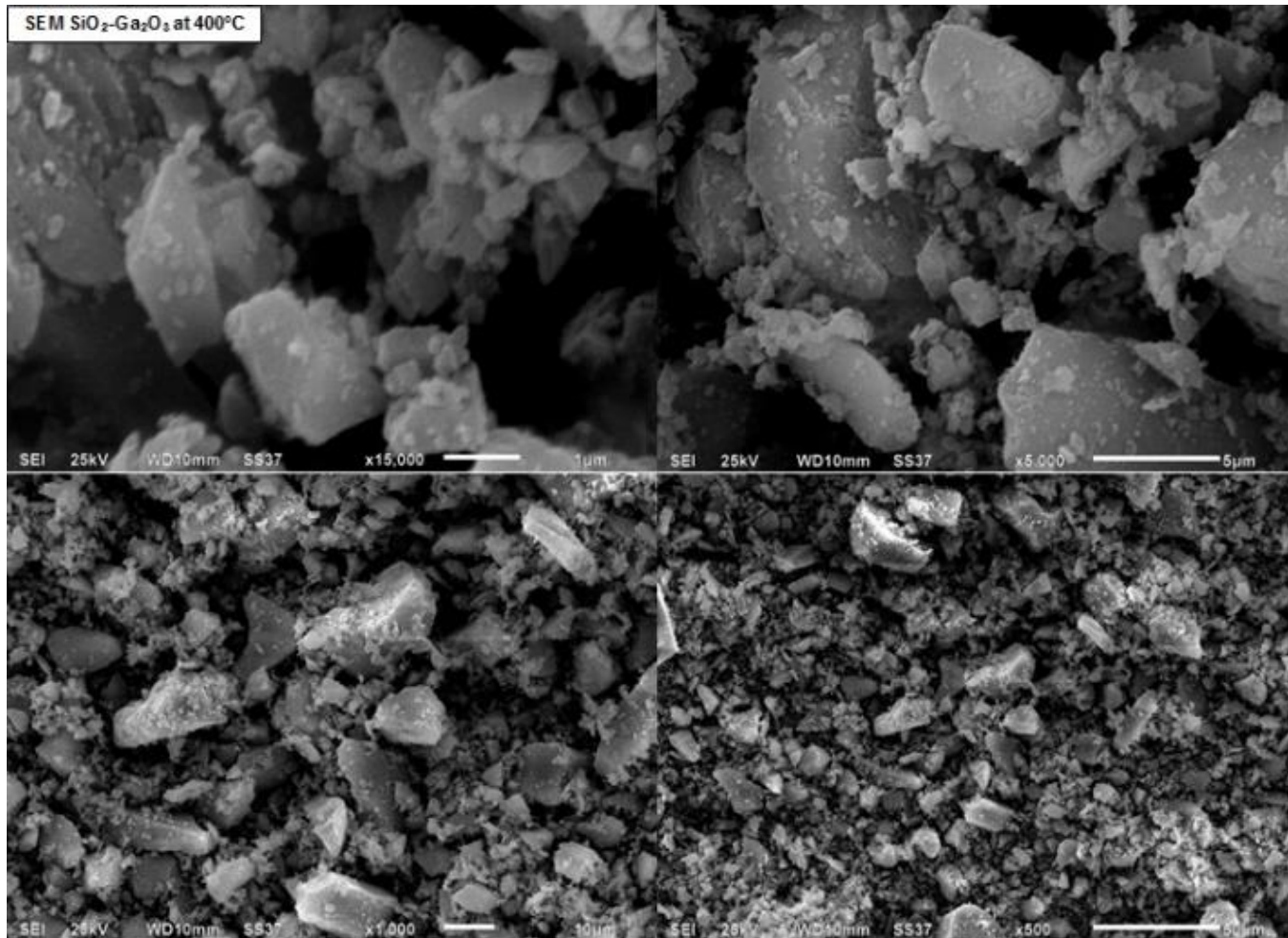


Figura 18 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 a 400°C

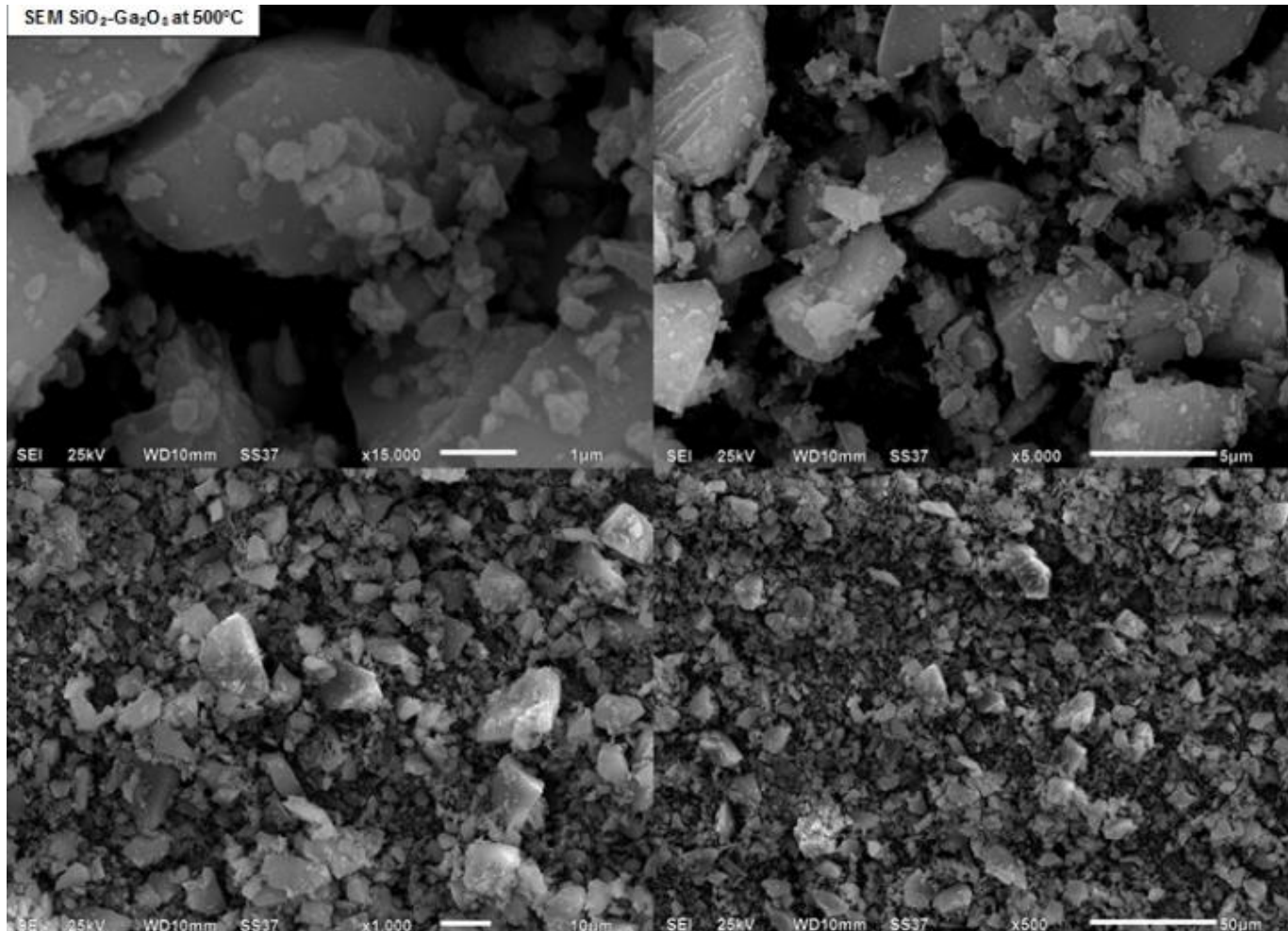


Figura 19 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 a 500°C

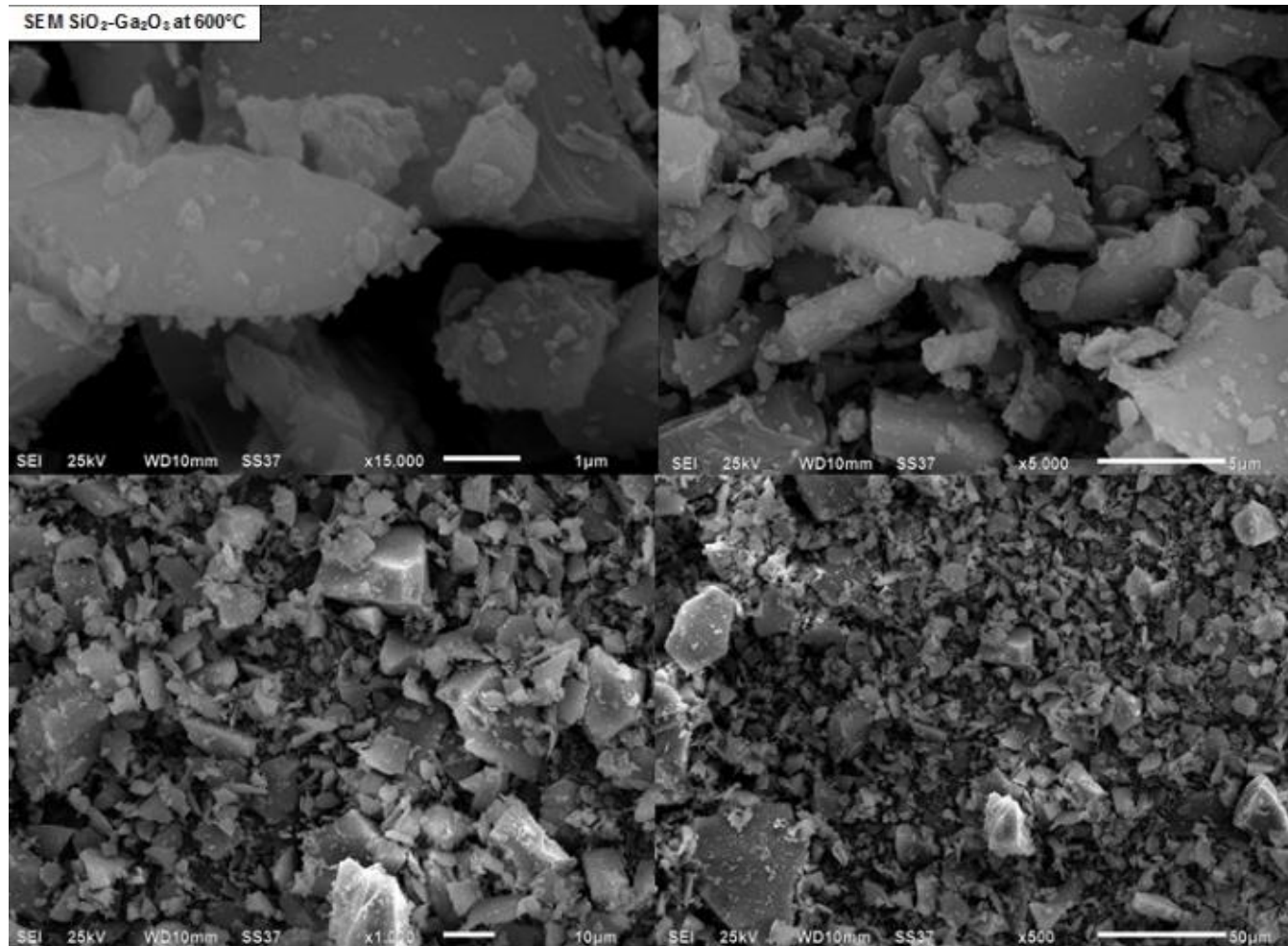


Figura 20 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 a 600°C



ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se hace énfasis al análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación experimental, donde el objetivo principal fue el obtener materiales de sistemas de óxidos mixtos de silicio (Si) y galio (Ga), y posteriormente realizar el respectivo análisis de los gráficos obtenidos por medio de diversas técnicas de caracterización.

En la obtención de los sistemas de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 se aplicó la teoría adquirida en nuestra carrera profesional para poder plantear la estequiometría correcta a aplicar para las reacciones presentes en nuestro sistema, y con ello se realizó una propuesta en las cantidades a utilizar de los precursores iniciales; y a través de la experimentación en la síntesis a escala micro en el laboratorio, se determinó el ocupar en los sistemas una relación molar 90%-10%, ya que estas cantidades presentaban en los sistemas una estabilidad química sin precipitación de las disoluciones obtenidas.

Por medio de la metodología Sol Gel se observó de manera cualitativa la homogeneidad y transparencia de los sistemas mixtos las cuales son características principales de este método, observando que las muestras se tornaban a una coloración rosada tenue; así mismo se presenta la etapa de gelificación en los sistemas debido a la evaporación del agua y etanol presentes en las muestras obteniendo así los correspondientes Xerogeles de SiO_2 - Ga_2O_3 .

En el análisis por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis) se pudo observar por medio de los gráficos, el avance de la polimerización obtenido en el sistema; observando que el sistema inorgánico tardó 50 días en su gelificación total; todo esto como consecuencia de la aparición y desaparición de especies químicas presentes en los sistemas, los cuales se realizaron a temperatura ambiente; aplicando la teoría consultada en la bibliografía para obtener buenos resultados.

Para el análisis por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se pudo observar la presencia de los enlaces presentes en las muestras, gracias a las vibraciones de las moléculas que es la base fundamental de FTIR y con esto poder determinar los grupos funcionales presentes en el sistema de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 .

También se muestra la estabilidad con respecto al tratamiento térmico en el sistema sintetizado.

Se encontró que los polvos analizados por difracción de rayos X eran amorfos incluso después del tratamiento térmico a 400°, 500° y 600°C.

Por medio de la Isoterma de adsorción-desorción se determinó el diámetro de poro de las muestras, observando así que tienen un diámetro de 1.9747E+03 y 2.088E+03 para las temperaturas de 400° y 500°C, respectivamente; y se obtuvo un material poroso que combina micro y mesoporos a 500°C.

Finalmente, se determina que la morfología del sistema analizada por SEM muestra que está bien definida y que las muestras mantienen la forma y los tamaños en 400°, 500° y 600°C.



CONCLUSIONES

Se logró el objetivo planteado al principio de este proyecto de investigación, el cual era el obtener un sistema de óxidos mixtos de SiO_2 - Ga_2O_3 aplicando como metodología experimental al proceso Sol-Gel y con esto realizar técnicas de análisis que permitieran predecir el comportamiento de las muestras.

Es importante mencionar que con el transcurso del tiempo de gelificación este sistema mostro ser un material homogéneo y transparente, cuyas propiedades resultantes fueron óxidos mixtos con superficies porosas.

Con base a las técnicas utilizadas se concluye que el sistema mixto de SiO_2 - Ga_2O_3 puede ser obtenido por la metodología Sol-Gel aplicando la correcta estequiometría molecular.

El ingeniero químico tiene la capacidad de comprender y mejorar los materiales, mediante métodos más eficientes y económicos, donde se podrá aplicar en una variedad de áreas de investigación, incluidas la nanotecnología, biomateriales y metalurgia.

El descubrimiento de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía, mejoras en transporte, construcción etc., requiere del uso de técnicas avanzadas para su elaboración. Factores críticos como la reducción del tiempo y el bajo costo de producción para la obtención de estos nuevos materiales son necesarios. Una solución para reducir ambos radica en la creación y optimización de rutas de síntesis adecuadas para la elaboración de estos compuestos.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Z.J. Hajnal, J. Miró, G. Kiss, F. R'eti, P. De'ak, R.C. Herndon, J.M. Kuperberg. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3792.
- [2] L. Binet, D. Gourier, *J. Phys.Chem. Solids* 59 (1998) 1241.
- [3] T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, A selective, temperature compensated O₂ sensor based on Ga₂O₃ thin films, *Sens. Actuators B* 65 (2000) 176–180.
- [4] M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Ga₂O₃ thin film for oxygen gas sensor at high temperature, *Appl. Surf. Sci.* 175–176 (2001) 721–725.
- [5] A.C. Tas, P.J. Majewski, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1421.
- [6] M. Rodriguez Delgado, C. Otero Area' n, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2292.
- [7] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, *Thin Solid Films* 373 (2000) 145.
- [8] E.G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi, T. Fukuda, *Solid State Commun.* 120 (2001) 455.
- [9] Retuert, Jaime; Quijada, Raúl; Arias, Verónica and Yazdani-Pedram, Mehrdad (2003). “Porous silica derived from chitosan-containing hybrid composites”. *Journal of Materials Research*, vol.18, No. 2 (February), pp. 487-494.
- [10] Brinker, C. Jeffrey and Scherer, George W. *SolGel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, USA: Academic Press Inc., 1990, 881p.
- [11] Barrera, María; Escobar, José; De los Reyes, José; Cortés, María A; Viniegra, Margarita y Hernández, A. (2006). “Effect of solvothermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports”. *Catalysis Today*, vol. 116, No. 4 (September), pp. 498-504.
- [12] Foley, N, & Jaskula B. (2013). Gallium A smart metal. USGS , 2013-3006, 1.
- [13] Pedersen, T. (2017). Facts About Gallium. 2022, de Live Science Sitio web: <https://www.livescience.com/29476-gallium.html>
- [14] Rabinovich, D., & Korswagen, R. (1988). El galio (Ga), ese desconocido. *Revista De Química*, 2(2), 151-156.
- [15] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Element Summary for AtomicNumber 31, Gallium. Retrieved March 10, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Gallium>.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE SiO₂ -Ga₂O₃ SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



- [16] Moskalyk, R. (2003). Gallium: the backbone of the electronics industry. ELSEVIER, Vol.16, pag. 921-929.
- [17] Palacios, J. Elementos Químicos. El silicio (Si) y la Industria Electrónica. Febrero 2022, de Boletín de la Sociedad Química de México Sitio web: http://bsqm.org.mx/pdf-boletines/V14/V14N1/BSQM201401_1Silicio.pdf
- [18] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Element Summary for AtomicNumber 14, Silicon. Retrieved March 18, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Silicon>.
- [19] Martínez, M. (2011). Silicio. Materiales y materias primas (Capítulo 11). Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [20] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 24261, Silicon dioxide. Retrieved March 18, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-dioxide>.
- [21] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 24261, Silicon dioxide. Retrieved March 18, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-dioxide>.
- [22] Valverde, G. (2018). Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research. In (Ed.), Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82487>
- [23] Sakka, S, (2018) History of the Sol-Gel Chemistry and Technology. Japón
- [24] Ramírez Palma, María Teresa, & Huirache Acuña, Rafael, & Hernández Padrón, Genoveva, & Espinosa Acosta, Guillermo (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva, 17 (2),183-188.[fecha de Consulta 12 de Abril de 2022]. ISSN: 1405-0269. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10413200009>
- [25] Innocenzi, P, (2016), The Sol to Gel Transition, Italia. Springer.
- [26]. Skoog, D.A., West, D.M. Analisis Instrumental. Madrid: Mc Graw Hill (2001).
- [27]. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pág. 309 (1938).
- [28] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 2ed (1982).
- [29] Goldstein, J.I., Yakowitz, H. Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis. New York : Plenum Press (1977).



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE SiO_2 - Ga_2O_3 SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



[30] Reimer, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. New York : Springer, vol. 45 (1985).

[31] W. Wendlandt, «Thermogravimetry,» de Thermal Analysis, Tercera ed., New York, John Wiley & Sons, 1964, pp. 9-86.

[32] Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science”. T. Hatakeyama and F.X. Qinn. 2nd Edition. John Wiley and Sons Ltd, 1999.

[33] “Thermal analysis-Techniques and Applications”. Edited by E.L. Charsley and S.B. Warrington. The Royal Society of Chemistry, 1992.



APÉNDICE

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1 Propiedades físico-químicas del Óxido de Galio (Ga_2O_3)</i>	14
<i>Tabla 2 Propiedades físicoquímicas del dióxido de silicio (SiO_2)</i>	19
<i>Tabla 3 Ventajas y desventajas del método Sol-Gel</i>	36
<i>Tabla 4 Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo</i>	41
<i>Tabla 5 Región de Infrarrojo</i>	41
<i>Tabla 6 Fenómenos físico-químicos que pueden dar lugar a transiciones en las curvas DTA/DSC</i>	54
<i>Tabla 7 Aplicaciones de las técnicas DTA/DSC en química</i>	55
<i>Tabla 8 Lista de Material de Vidrio.</i>	58
<i>Tabla 9 Lista de Material de Laboratorio.</i>	58
<i>Tabla 10 Lista de Equipo de Laboratorio</i>	58
<i>Tabla 11 Reactivos para la síntesis de Sol Stock y Sol A2</i>	59
<i>Tabla 12 Tiempos de gelificación del sistema mixto de SiO_2-Ga_2O_3</i>	62
<i>Tabla 13 Propiedades texturales</i>	76



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de flujo del proceso hidrotermal para la preparación de Óxido de Galio (Ga ₂ O ₃).....	14
Figura 2 Los campos de aplicación del Óxido de Galio (Ga ₂ O ₃).....	15
Figura 3 Los campos de aplicación del Óxido de Galio (Ga ₂ O ₃).....	16
Figura 4 Diferentes fases del proceso Sol-Gel.....	28
Figura 5 Esquema de los estados involucrados en la transición inorgánica o sistemas híbridos en el proceso Sol-Gel.....	29
Figura 6 Formación de un gel desde un catalizador ácido (a) o básico (b).....	30
Figura 7 Esquema de las redes en 3D de los sistemas catalizados por bases y sistemas catalizados por ácidos.....	31
Figura 8 Ejemplo de percolación.....	33
Figura 9 Interacción entre los rayos X y la estructura.....	39
Figura 10 Esquema Representativo de un Microscópico Electrónico de Barrido.....	43
Figura 11 Esquema simplificado de los componentes de un espectrofotómetro UV-VIS.....	44
Figura 12 Diagrama esquemático de un sistema de espectroscopía UV-Vis basado en cubetas.....	47
Figura 13 Diagrama esquemático de un sistema de espectroscopía UV-Vis sin cubeta.....	47
Figura 14 Principales tipos de curvas termogravimétricas.....	50
Figura 15 Esquema de un equipo de ATG.....	51
Figura 16 Esquema de un equipo TG-DTA.....	53
Figura 17 Dispositivo de experimentación del sistema de óxidos mixtos de SiO ₂ -Ga ₂ O ₃	57
Figura 18 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO ₂ -Ga ₂ O ₃ a 400°C.....	77
Figura 19 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO ₂ -Ga ₂ O ₃ a 500°C.....	78
Figura 20 Microscopía electrónica de barrido de los sistemas de óxidos mixtos de SiO ₂ -Ga ₂ O ₃ a 600°C.....	79



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
“OBTENCIÓN DE SISTEMAS MIXTOS DE SiO_2 - Ga_2O_3 SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL”



LISTA DE GRAFICOS

<i>Gráfico 1 Análisis termogravimétrico isotérmico.....</i>	<i>48</i>
<i>Gráfico 2 Análisis termogravimétrico cuasi-isotermo.....</i>	<i>48</i>
<i>Gráfico 3 Análisis termogravimétrico dinámico.....</i>	<i>48</i>
<i>Gráfico 4 Influencia de la atmósfera de trabajo en los análisis termogravimétricos.....</i>	<i>49</i>
<i>Gráfico 5 Influencia de la velocidad de calentamiento en los análisis termogravimétricos.....</i>	<i>49</i>
<i>Gráfico 6 Análisis termogravimétrico integral.....</i>	<i>51</i>
<i>Gráfico 7 Espectro de UV-Vis del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>66</i>
<i>Gráfico 8 Espectrofotómetro FT-IR, Varían 640-IR.....</i>	<i>68</i>
<i>Gráfico 9 Termograma del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>70</i>
<i>Gráfico 10 Curva DSC del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>71</i>
<i>Gráfico 11 XRD del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3 a diferentes temperaturas.....</i>	<i>72</i>
<i>Gráfico 12 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>75</i>



LISTA DE FOTOGRAFÍAS

<i>Fotografía 1 Obtención de Sol A2 y Sol Stock.....</i>	<i>59</i>
<i>Fotografía 2 Filtración.....</i>	<i>60</i>
<i>Fotografía 3 Sistema de Reacción.....</i>	<i>60</i>
<i>Fotografía 4 Adición del Sol de Silicio.....</i>	<i>61</i>
<i>Fotografía 5 Aplicación de ultrasonidos de alta frecuencia al sistema.....</i>	<i>61</i>
<i>Fotografía 6 Sistema mixto de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>62</i>
<i>Fotografía 7 Xerogel del sistema mixto de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>62</i>
<i>Fotografía 8 Muestra triturada del sistema mixto de SiO_2-Ga_2O_3.....</i>	<i>63</i>
<i>Fotografía 9 Espectrofotómetro UV-Vis, Modelo Lambda 10 de Perkin Elmer.....</i>	<i>65</i>
<i>Fotografía 10 Espectros de FT-IR del sistema de óxidos mixtos de SiO_2-Ga_2O_3 a diferentes temperaturas.....</i>	<i>67</i>
<i>Fotografía 11 Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.....</i>	<i>74</i>