

21



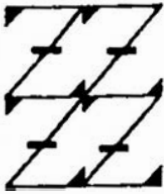
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

DESARROLLO DE UNA ESTRATEGIA EXPERIMENTAL
PARA LA PREPARACION DEL SISTEMA POLIMERICO
 $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ OBTENIDO A PARTIR DEL
PROCESO SOL-GEL.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
MARTINEZ DIAZ ARMANDO
SANCHEZ FLORES ALMA

V N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HIZIMOS POR
DE NUEVOS REFLEJOS

ASESOR: M. en C. MENDOZA SERNA ROBERTO

MEXICO, D.F.,

297234

JULIO DE 2001.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/507/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MARTINEZ DIAZ ARMANDO

P r e s e n t e .

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

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	M. en C. Roberto Mendoza Serna
Secretario:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Suplente:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Suplente:	I.Q. Angel Gómez González

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 2 de Abril del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/508/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: SANCHEZ FLORES ALMA ELIA

P r e s e n t e.

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

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	M. en C. Roberto Mendoza Serna
Secretario:	I.Q. Miguel José Flores Galaz
Suplente:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Suplente:	I.Q. Angel Gómez González

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 2 de Abril del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

María de Lourdes Díaz Castañeda
Odilón Martínez Alonso

Son pocas estas palabras para agradecer: su amor, comprensión, confianza y apoyo; animándome en todo momento; enseñándome tantas cosas y buenos consejos. Gracias a ustedes he aprendido a lograr muchos objetivos y a continuar luchando por alcanzar mis metas, y sobre todo por todo lo que me han dado... "los quiero mucho".

A mis hermanos:

María de Jesús Rocío, Ignacio Bernardo, María de Lourdes, Patricia, Luis, Diana y Mirian.

Les agradezco: su confianza, cariño y apoyo que hemos compartido en los buenos y malos momentos de nuestra vida como familia.

A mis familiares:

Por brindarme en algún momento de su vida: sus consejos, amistad y algo más.

A mi compañera:

Gracias: Por brindarme tú apoyo en todo momento durante la realización de éste trabajo.

A mis amigos:

Por que su amistad no tiene valor ni descripción. Los mejores deseos de la vida por que siempre los recordaré con estas palabras: "Un buen amigo es como un trébol de cuatro hojas: difícil de encontrar y una gran suerte tenerlo".

Israel C. M., Cristóbal Z. C., Omar D. A., Leticia C., Sergio G.C., José Luis O. V., Armando C., Norma N., Leticia J.C., Martha S. M., Mónica P. J., Noé G. A., Ramón H. C., Sergio G. D. Pilar M. B., Sergio A., Thelma P. M., Gloria F. O. y Leticia F. A.

A mi asesor:

Por sus recomendaciones, paciencia y amabilidad mostrada durante todo este tiempo y ante todo por sus conocimientos brindados para el desarrollo de esta tesis: "Gracias".

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 1	
<u>INTRODUCCIÓN</u>	
1.1 Antecedentes históricos	4
1.2 Producto sol-gel en los últimos diez años	6
1.3 Productos actuales	7
1.4 Productos a futuro	8
1.4.1 Procesado sol-gel para monolitos	9
1.4.2 Procesado sol-gel para polvos	9
1.4.3 Procesado sol-gel para películas y recubrimientos	10
1.4.4 Procesado sol-gel para ORMOSILES	11
1.4.5 Procesado sol-gel de nanopartículas / nanocompuestos	12
1.4.6 Perspectivas futuras para aerogeles	13
1.5 Necesidades de mejora en el proceso	13
1.6 Áreas de aplicación	16
1.6.1 Aplicaciones ópticas	17
1.6.2 Aplicaciones eléctricas	18
1.6.3 Aplicaciones mecánicas	18
1.6.4 Aplicaciones térmicas	19
1.6.5 Aplicaciones de pasivación	20
1.6.6 Aplicaciones de liberación y/o humidificación	21

1.6.7	Aplicaciones en sensores	21
1.6.8	Aplicaciones en catálisis	22
1.6.9	Otras áreas de aplicación	22
1.7	Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	22
1.7.1	Ventajas del proceso sol-gel	22
1.7.2	Desventajas del proceso sol-gel	24

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DEL PROCESO SOL-GEL

2.1	Bases del proceso sol-gel	26
2.2	Etapas del proceso sol-gel	27
2.2.1	Apreciación global	27
2.2.2	Precursores utilizados en la técnica sol-gel	30
2.2.3	Pasos del proceso sol-gel	33
2.3	Conceptos generales	36

CAPÍTULO 3

BASES TEÓRICAS DE LA FASE EXPERIMENTAL

3.1	Método convencional de obtención del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	44
3.2	Óxidos multicomponentes obtenidos por el proceso sol-gel	45
3.2.1	Análisis del sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	45
3.2.2	Obtención de sistemas triple de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$	46
3.2.3	Preparación de geles con estructura de granete	53
3.3	Generalidades de dióxido de silicio (SiO_2)	55
3.3.1	Descripción	55
3.3.2	Formas de la sílice	56

3.3.3	Obtención común de la sílice	57
3.3.4	Propiedades físicas	58
3.3.5	Propiedades químicas	58
3.3.6	Usos y aplicaciones	59
3.3.7	Gel de sílice como catalizador	61
3.3.8	Sílice en la producción de pigmentos	62
3.3.9	Aplicaciones en el campo de los revestimientos	62
3.3.10	Preparación de sílice por sol-gel	63
3.4	Generalidades de la alúmina (Al_2O_3)	65
3.4.1	Descripción	65
3.4.2	Formas, caracterización y obtención común	65
3.4.3	Propiedades físicas	67
3.4.4	Propiedades químicas	67
3.4.5	Usos y aplicaciones	72
3.4.6	Obtención de Al_2O_3 por el método sol-gel	73
3.5	Generalidades del dióxido de titanio (TiO_2)	74
3.5.1	Descripción	74
3.5.2	Caracterización y obtención	74
3.5.3	Propiedades físicas	75
3.5.4	Propiedades químicas	75
3.5.5	Usos y aplicaciones	75
3.5.6	Dióxido de titanio no pigmentario	77
3.5.7	Producción de titania por el proceso sol-gel	78
3.6	Trabajos previos de obtención del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	79
3.6.1	Utilización del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en recubrimientos	79
3.6.2	Utilización del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en guías de onda	80
3.6.3	Producción de lentes GRIN con el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	81
3.7	Modelo de carga parcial	81
3.7.1	Descripción general del modelo	83
3.7.2	Aplicación del modelo	85

CAPÍTULO 4

PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA

4.1 Gelación.	88
4.2 Ascenso de propiedades próximas al punto de gelación	88
4.3 Teorías de gelación	88
4.4 Tiempo de gelación	89
4.5 Estructura del gel	90

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DEL SOL

5.1 Espectroscopia IR	91
5.1.1 Rango de frecuencia IR y presentación de espectros	91
5.1.2 Teoría de absorción IR	93
5.1.3 Espectros de Transformada de Fourier	94
5.1.4 Componentes del espectro	96
5.2 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis	97
5.2.1 Expresiones usadas en Espectroscopia de Ultravioleta	99
5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)	103
5.3.1 Descripción de los instrumentos	100
5.4 Area Superficial y Porosidad	105
5.4.1 Isotermas de Adsorción	105
5.4.2 Clasificación de tamaños de poro	108

CAPÍTULO 6

FASE EXPERIMENTAL

6.1 Bases generales de la propuesta experimental	110
6.2 Relaciones molares utilizadas en la propuesta	111
6.3 Procedimiento experimental	112
6.4 Diagrama de bloques	115
6.5 Estrategia experimental	116

CAPÍTULO 7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Determinación del tiempo de gelación del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	117
7.2 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis	117
7.2.1 Condiciones de análisis	117
7.2.2 Resultados y discusión	118
7.3 Caracterización por Espectroscopia IR	120
7.3.1 Condiciones de análisis	120
7.3.2 Resultados y discusión	120
7.4 Caracterización por TGA y DTA	122
7.4.1 Condiciones de análisis	122
7.4.2 Resultados y discusión	122
7.5 Determinación de Área Superficial y Porosidad	123
7.5.1 Condiciones de análisis	123
7.5.2 Resultados y discusión	123

RESUMEN

En los últimos años se ha creado un gran desafío tecnológico debido a la necesidad de nuevos y mejores materiales. Con ello se ha iniciado un desarrollo espectacular en la rama de ingeniería para descubrir nuevos materiales que permitan cubrir las necesidades y carencias que se presentan en las diferentes áreas (óptica, mecánica, eléctrica, etc.), es por ello que se creó la Ciencia de los Materiales, que es una disciplina que emplea los elementos químicos, físicos y de ingeniería para desarrollar nuevos materiales con diversas aplicaciones tecnológicas.

En este trabajo se fundamenta como surgió el proceso, los productos principales elaborados en la estrategia sol-gel, sus posibles perspectivas a futuro y áreas de aplicación (capítulo 1). En el capítulo 2 se conceptualizan los términos y etapas involucrados en el proceso sol-gel. Se plantea una revisión de los diferentes óxidos (capítulo 3), obtenidos en forma tradicional y mediante el proceso sol-gel, así como diversas aplicaciones (de: Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2). Una de las variantes que involucra este procedimiento es la aceleración de la transformación de sol a gel donde intervienen diferentes parámetros que afectan esta etapa (capítulo 4). Mediante estudios de espectroscopia determinamos que en la muestra obtenida se encuentran los compuestos de interés (de: Si, Al y Ti), por medio del empleo de diferentes técnicas de caracterización (capítulo 5). Además la técnica experimental realizada a nivel laboratorio.

Debido a ello ha surgido el interés en el desarrollo de una nueva estrategia experimental, la cual nos permite apoyar la elaboración de nuevos materiales con una amplia gama de aplicaciones utilizadas en la actualidad, mostrándonos lo útil que resulta el uso del proceso sol-gel para la obtención de soles homogéneos.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Obtener experimentalmente soles homogéneos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ empleando la técnica sol-gel.

Objetivos Particulares:

1. Desarrollar una técnica experimental para preparar soles homogéneos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.
2. Variar las composiciones de Al, Si y Ti para establecer cuales son los límites en los que se obtienen soles homogéneos.
3. Caracterizar las soluciones empleando espectroscopia UV-Vis.

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN

En los últimos veinte años la ciencia de sol-gel ha logrado un desarrollo espectacular. Las diversas etapas del proceso sol-gel han sido estudiadas a detalle y se han establecido las bases para un futuro desarrollo tecnológico. Al principio los estudios estaban enfocados principalmente hacia los cristales de sílice y silicatos, extendiéndose progresivamente a muchos compuestos y cerámicas. Uno de los logros más importantes que ha alcanzado este proceso son los Silicatos Orgánicamente Modificados (ORMOSILES), así como los nanocompuestos orgánicos e inorgánicos. Estos dieron la pauta para la entrada de toda clase de nuevos materiales [1].

En años recientes, muchas de las actividades de investigación han tenido como objetivo acercarse al desarrollo de "químicos blandos" para la síntesis de óxidos inorgánicos. El más importante de éstos es el proceso sol-gel, que es la forma más común, éste involucra la hidrólisis y la condensación de precursores inorgánicos tal como alcóxidos, para producir un gel que puede ser convertido por tratamiento térmico a un óxido inorgánico altamente puro. La ruta hidrolítica convencional presenta desventajas asociadas con el uso de agua y la necesidad de un solvente compatible. Un acercamiento no hidrolítico que evita algunas de estas dificultades ha sido desarrollado, primeramente por el grupo de Cornu. En esta ruta un haluro "metálico" reacciona con un oxígeno donante para formar el óxido metálico, en un proceso térmico. La mayoría de los estudios a la fecha han trabajado en un medio solvente, pero el método esta bien conjuntado para un proceso de solvente libre [2].

El proceso esta siendo extensamente estudiado por muchas razones; aunque, un interés particular viene de la posibilidad de crear nuevos cristales y microestructuras cristalinas a temperatura baja. Por medio de la síntesis sol-gel, la formación de la red cristalina y la homogeneización química en un cristal puede alcanzarse debido a su íntima relación con la temperatura. Se requiere de un calentamiento próximo a la temperatura de transición para convertir el gel extremadamente poroso a un cristal denso.

La preparación de cristales por fusión ya sea de un gel o de una mezcla de óxidos no posee mayores diferencias durante su cristalización. Aunque, cuando los polvos del gel son calentados para obtener el cristal denso, estos poseen una temperatura baja de cristalización y una rápida velocidad de nucleación y cristalización hasta llegar al cristal fundido. Estas diferencias son atribuidas a la baja viscosidad del polvo de gel debido al alto contenido de grupos hidróxilos y al exceso de energía libre derivada de la gran superficie interior y de las diferencias estructurales [3].

El sol-gel comienza a mostrar una aplicación potencial en las comunicaciones ópticas. Ha llamado mucho la atención el uso de este proceso para la fabricación de guía de onda óptica; ahora, los requerimientos incluyen multi y micro espesores, y alta transparencia de longitud de onda próxima a la del infrarrojo, donde los residuos orgánicos o el contenido de hidróxilos pueden contribuir excesivamente a la propagación de pérdidas en las ondas [4].

El proceso puede ser usado para la manufactura de cristales multicomponentes, recubrimientos, fibras, monolitos, materiales para aislamiento térmico, controladores del tamaño de partícula en polvos, al igual que para tipos especiales de cerámicas (eléctricas y electrónicas), conductores superiónicos y superconductores a alta temperatura [5].

1.1. Antecedentes históricos

Uno de los ejemplos más antiguos del proceso sol-gel para hacer un material nuevo a temperatura baja es, la hidrólisis del precursor ortosilicato de tetraetilo (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), bajo condiciones ácidas la cual produce sílice (SiO_2), en forma de vidrio. Fibras probablemente extraídas de gel viscoso e incluso de cristales monolíticos ópticos o aleaciones formadas. Sin embargo, tiempos grandes de secado de un año o más eran necesarios para evitar la fractura de los geles de sílice en un polvo fino. Consecuentemente, durante muchos años existió poco interés tecnológico en el proceso.

Desde los últimos años de 1800 y entre 1920, muchos químicos investigaron el fenómeno de la precipitación que lleva a la formación de anillos de Liesegang y al desarrollo de cristales a partir de geles. Mucha literatura era el resultado de estos estudios pero poco se

entendió de los principios de Física y Química. A principio de 1900 se aplicaron métodos de sol-gel para producir geles de sílice muy porosos que podrían emplearse como desecantes, absorbentes y catalizadores. Los soportes de sílice en catalizadores se preparaban por impregnación de geles de sílice parcialmente secos empleando compuestos de Pt o Fe, seguido por estabilización de los geles por secado. El proceso sol-gel fue desarrollado para una amplia gama de óxidos que incluían: Fe, Cr, Mn, Cu, Bi, Pb, Th, Ni, V, y geles mixtos de sílice con Fe, Cu, Ni, Sn, W u óxidos de Al.

Unos años más tarde (1930), la tecnología sol-gel comercial, era la aplicación de soluciones de alcoxilano parcialmente hidrolizadas, para la impregnación de piedra porosa, concreto y ladrillo; así como en cementos dentales y en revestimientos de sílice en el interior de bombillas y tubos catódicos. En 1940, aparecieron otras aplicaciones comerciales derivadas del proceso sol-gel: capas antirreflexivas en vidrio, junto con el empleo industrial de catalizadores. Una constante en el desarrollo catalítico era el empleo de alcóxidos metálicos como precursores para ayudar al control de homogeneidad de sistemas multifases. A partir de 1950 se lograron procesos comerciales para revestimientos de películas delgadas de antirreflexión de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ en espejos retrovisores de automóviles y ventanas de pantalla; a mediados de los 80's, como 50 productos ópticos diferentes estaban haciéndose con capas de sol-gel.

A mitad de la década de 1950, se admitió la necesidad de alcanzar niveles más altos de homogeneidad química en geles coloidales y el método de sol-gel fue usado para sintetizar nuevas composiciones de óxido en cerámicas, involucrando Al, Si, Ti, Zr, etc. Estos no podían aplicarse a métodos tradicionales de polvos cerámicos. En este periodo se llevó acabo el desarrollo comercial de polvos de sílice coloidal, es decir, las esferas Ludox. Empleando amoníaco como un catalizador para la reacción de hidrólisis del TEOS para controlar la morfología y tamaño de los polvos, produciendo así los llamados polvos esféricos de sílice; el tamaño final de estos polvos es función de la concentración inicial de agua y amoníaco; del tipo de alcóxido de silicio (TMOS, TEOS, etc.), del solvente empleado (por lo general un alcohol: metanol, etanol, propanol), y de la temperatura de reacción.

En 1980, estimulados por varios descubrimientos en el proceso sol-gel, aumentó considerablemente el interés en dicho proceso. En base a estudios anteriores, fueron preparados a secado supercrítico monolitos de sílice de muy baja densidad, llamados aerogeles. Con ellos se ha logrado producir monolitos de vidrio de sílice totalmente densos. Otro desarrollo importante es la preparación de piezas monolíticas de transición ópticamente transparentes de alúmina por procedimientos de sol-gel. Estas demostraciones de rutas potencialmente prácticas para la producción de nuevas formas de materiales que tienen propiedades únicas, coinciden con la identificación creciente de polvos procesados con materiales que tienen limitaciones inherentes en homogeneidad debido a la dificultad en el control de la aglomeración [6].

Puede decirse en cierto modo, que la tecnología sol-gel precedió a la ciencia de sol-gel, pero que los estudios fundamentales son ahora las aplicaciones prácticas. Cada fase del proceso de sol-gel se estudió estrechamente con la esperanza de que una comprensión mejor llevaría a mejores y nuevos materiales o productos [1].

1.2. Productos sol-gel en los últimos diez años

Dentro de los productos más importantes elaborados mediante el proceso sol-gel en los últimos diez años se encuentran:

- ❖ Recubrimientos: especialmente recubrimientos funcionales, que tengan las siguientes características:
 - Antirreflexión
 - Resistencia a rayaduras y abrasión
 - Carácter hidrofóbico
 - Resistencia a la corrosión
 - Color
 - Respuesta electrocrómica o fotocrómica
 - Películas ópticas

Los recubrimientos para plásticos y recubrimientos para arquitectura y aplicaciones automotivas constituyen una área particular.

- ❖ Materiales con porosidad alta y ajustada, incluyendo: aerogeles, catalizadores, microfiltros y sensores para aplicaciones químicas y biológicas
- ❖ Portadores de drogas y enzimas
- ❖ Fibras
- ❖ Polvos cerámicos
- ❖ Membranas
- ❖ Materiales cromatográficos
- ❖ Tecnología de separación
- ❖ Materiales para memoria basados en sus propiedades dieléctricas y/o protónicas
- ❖ Nanocompuestos
- ❖ Películas ferro-eléctricas para aplicaciones de memoria
- ❖ Catálisis enzimáticas para procesado de cerámicos y para tecnología de encapsulación [7].

1.3. Productos actuales

Los productos comerciales más importantes en la actualidad son:

- ❖ Películas y recubrimientos incluyendo: ópticos generales, antirreflejantes, para cristales arquitectónicos tipo-schott, de desprendimiento y repelentes al agua, irrompibles, híbridos duros para plásticos, para colimadores y ORMOSIL de color para contenedores

El resto de los productos comerciales más frecuentemente citados, son:

- ❖ Fibras cerámicas
- ❖ Sensores CO
- ❖ Catalizadores
- ❖ Abrasivos
- ❖ Escamas de TiO_2 para cosméticos

- ❖ Aerogeles
- ❖ Espejos retrovisores de autos
- ❖ Materiales: eléctricos, ferro-eléctricos, cromatográficos y para separaciones
- ❖ Membranas para ultrafiltración
- ❖ Polvos de óxidos
- ❖ Mecanismos piro-eléctricos
- ❖ Zeolitas

Cabe mencionar que las ventas para los productos no representativos exceden los 30 millones de dólares anuales.

1.4. Productos a futuro

En la práctica, el método de sol-gel puede raramente competir con las demás técnicas clásicas donde el volumen de los cristales es el objetivo final. Sin embargo, la misma complejidad del proceso, donde muchas fases intermedias están presentes, mantiene un gran potencial en la producción de una serie de nuevos materiales con propiedades específicas, difíciles o imposibles de obtener a través de otros métodos. En estos casos la fase del aglomerado no se alcanza y las propiedades interesantes surgen del carácter difásico de los geles.

Los aerogeles son los mejores aislantes térmicos conocidos que pueden ser al mismo tiempo transparentes o translúcidos. Su índice de refracción cercano a la unidad también permite su aplicación en estado sólido.

La impregnación de los geles porosos con plástico *in situ* permitió obtener un rango de compuestos con nuevas propiedades mecánicas.

Las reacciones dentro de la fase intersticial entre los componentes originalmente contenidos o traídos por difusión externa abrieron una forma de producir precipitados a pequeña escala. Los cristales con propiedades ópticas no lineales basadas en fenómenos de *quantum* podrían ser preparados por métodos de sol-gel.

Hasta el momento el éxito más grande del proceso sol-gel es la producción de híbridos orgánicos e inorgánicos duros, donde las agrupaciones orgánicas no son eliminadas inmediatamente, sino forman parte íntegra de la estructura. Este es el caso de los Sílicatos Orgánicamente Modificados (ORMOSILES), también conocidos como ORMOCERAS o CERAMEROS. Estos combinan la poderosa capacidad de la síntesis química de los polímeros orgánicos con la técnica sol-gel inorgánica, lo que abre un campo ilimitado de nuevos materiales [8].

1.4.1. Procesado sol-gel para monolitos

El futuro del proceso sol-gel para monolitos es incierto, debido a que los materiales presentan problemas de encogimiento, agrietamiento, secado, densificación y porosidad. Otros factores que contribuyen a la incertidumbre son los costos elevados, el largo tiempo de procesado y el limitado mercado de los productos.

Como una pequeña promesa en esta área se encuentran los elementos ópticos tipo red, aerogeles, lentes GRIN, monolitos porosos, ORMOSILES, productos ópticos especiales e implantes médicos.

1.4.2. Procesado sol-gel para polvos

En esta área se tiene una visión optimista sobre el futuro del proceso sol-gel para polvos, esto se debe a que los materiales obtenidos muestran alta pureza, alta homogeneidad, pequeño y ajustado tamaño de partícula, facilidad de procesado y capacidad para el sintetizado de nuevos polvos. Aunque existe una parte negativa que incluye costos, razón de producción pequeña, y aglomeración.

Los productos específicamente identificados son:

- ❖ Catalizadores
- ❖ Electro-cerámicos
- ❖ SiO₂ y nanopartículas
- ❖ Cordierita

- ❖ Mullita
- ❖ Alúmina
- ❖ Zirconia
- ❖ Titanato de bario
- ❖ Fósforos
- ❖ Absorbentes
- ❖ Aerogeles
- ❖ Abrasivos
- ❖ Pigmentos
- ❖ Pigmentos encapsulados
- ❖ Soportes catalíticos
- ❖ Materiales ferro-eléctricos
- ❖ Precursores para fabricar fibras ópticas
- ❖ Ferritas
- ❖ Microesferas
- ❖ Polvos que contienen fases dispersas controladas

Los pocos factores negativos son: costos elevados de los precursores, costo alto en general, y los problemas medioambientales asociados con la disposición de grandes cantidades de subproductos orgánicos.

1.4.3. *Procesado sol-gel para películas y recubrimientos*

Sobre el futuro del proceso de sol-gel para recubrimientos y películas se tienen buenas expectativas. Las razones para esta visión positiva incluyen:

- Composiciones no obtenidas mediante otro medio
- Fabricación de multicapas integradas
- Bajo costo relativo a recubrimientos a vacío
- Uso de cantidades pequeñas de materiales
- La capacidad de combinarse con otros sistemas con diferentes propiedades

El único punto negativo es el tiempo largo de procesado. Una consideración individual, establece que el futuro de este proceso depende de dos factores: (1) hacer que los recubrimientos de sol-gel ofrezcan mejores funciones que otros recubrimientos (como los depositados por PVD o CVD); y (2) que puedan ser más eficaces los métodos de recubrimiento de sol-gel en línea, es decir, a escala comercial, ser desarrollados y acoplados con facilidad y con materiales de recubrimiento disponibles.

Los principales productos en esta área son:

- ❖ Recubrimientos ópticos: incluyendo reflejantes, reflejantes IR, óptico-magnéticos, antirreflejantes y los recubrimientos arquitectónicos schott
- ❖ Ventanas electrocrómicas, que incluyen recubrimientos ópticamente activos
- ❖ Recubrimientos: resistentes a la abrasión, con alta porosidad, híbridos, catalíticos, repelentes al agua, protectores y con nuevas propiedades dieléctricas
- ❖ Recubrimientos para: filtros, tubos de TV, protección química y sensores
- ❖ Recubrimientos de óxidos sobre aceros
- ❖ Mecanismos ferro-eléctricos
- ❖ Absorbentes selectivos
- ❖ Membranas
- ❖ Cintas magnéticas
- ❖ Baterías de litio

1.4.4. *Procesado sol-gel para ORMOSILES*

El futuro es atractivo para los ORMOSILES (obtenidos empleando métodos químicos húmedos), ya que existen materiales que no pueden ser obtenidos por otros métodos, así como películas y recubrimientos que son procesados a baja temperatura y nuevos materiales con diferentes funciones que no pueden ser alcanzadas por materiales con microestructuras homogéneas (este último dirigido a nanocompuestos).

Dentro de estos productos se encuentran:

- ❖ Recubrimientos duros y resistentes a la abrasión en plásticos
- ❖ Recubrimientos: protectores, antiadheribles, de fácil limpieza y resistentes a la corrosión
- ❖ Recubrimiento de parabrisas
- ❖ Nanocompuestos
- ❖ Materiales para aplicaciones ópticas, químicas y biológicas
- ❖ Materiales ópticos
- ❖ Recubrimientos ópticos: antirreflejantes y fotocromáticos
- ❖ Componentes ópticos
- ❖ Revestimientos sobre SiO₂ para fibra guía-onda
- ❖ Sensores
- ❖ Gomas a alta temperatura
- ❖ Películas densas (multicrón)

En conjunto, puede resumirse la situación con la siguiente declaración: "Las posibilidades son casi ilimitadas, en muchos casos con capacidades que no eran posibles hasta hace unos años".

1.4.5. Procesado sol-gel de nanopartículas / nanocompuestos

El potencial en esta área es considerado como menor que el del proceso sol-gel para recubrimientos y ORMOSILES, y comparable al de los polvos. Las características atractivas fueron listadas diversamente tal como la habilidad para crear materiales novedosos y difíciles de procesar por otros métodos. Algunos consideran estas áreas como de un potencia "enorme" o "cercano a lo ilimitado"; otros sienten que podría ser un buen proceso para esta área si los materiales se produjeran en frío, usando un proceso fácil; mientras que otros consideran a los nanocompuestos como "primordiales, con tal vez algunas aplicaciones ópticas" (en los trabajos de unos) o "puede ser difícil para usarse" (en los trabajos de otros). En conjunto, los sentimientos por los trabajos pueden resumirse como: "muy interesantes y promisorios, pero las aplicaciones prácticas tienen que ser claramente demostradas".

Los productos y las aplicaciones citadas abarcan un amplio rango, tienden más bien a no ser específicos. Las nanopartículas en combinación con polímeros y ORMOSILES para recubrimientos resistentes a rayaduras, electrónicos, recubrimientos duros tratados para UV, rellenos, soportes catalíticos, abrasivos, polvos cerámicos, tecnologías de película delgada, nanopartículas de TiO_2 , recubrimientos fotovoltaicos, recubrimientos fotocatalíticos, puntos cuánticos en matrices de cristal, nanocompuestos no lineales y componentes nanocristalizados que tienen aplicaciones de alto valor [7].

1.4.6. Perspectivas futuras para aerogeles

Las perspectivas, con respecto al futuro de aerogeles están generalmente divididas. Mientras por el lado positivo se considera generalmente el aislamiento térmico barato, las baterías, los condensadores, los soportes catalíticos y los aisladores con funciones acústicas y ligeras; por el lado negativo, se expresaron preocupaciones sobre las futuras leyes ambientales (qué promoverían o limitarían el uso de aerogeles), la fragilidad, la susceptibilidad química y el costo [8].

1.5. Necesidades de mejora en el proceso

Las mejoras son necesarias en casi todos los aspectos del proceso sol-gel. Las razones de producción mayor y la reducción de los tiempos de producción, así como la necesidad para una mayor reproducibilidad, y la necesidad para mejorar el control de la porosidad, se convierten en un requisito indispensable para la optimización del proceso. Otros factores que requieren de una atención especial son: procesado de híbridos químicos, tecnología de producción, procesos alternativos para recubrimiento por revoluciones y recubrimiento por baño, condiciones de tratamiento por calentamiento, medios de monitoreo *in situ* del proceso, automatización, estabilización, optimizar la homogeneidad y la nucleación de las fases cristalinas para síntesis a baja temperatura de películas ferro-eléctricas.

En general el futuro del proceso sol-gel es positivo, debido al compromiso que algunos investigadores tienen con el proceso, mientras otros consideran que el potencial del método está en la producción de materiales que no pueden ser obtenidos por otro medio

(por ejemplo: híbridos orgánicos e inorgánicos, geles biológicamente activos, estructuras de poros únicas, recubrimientos a baja temperatura y características superficiales novedosas).

Otros aspectos importantes para el futuro del proceso sol-gel son: la multiplicidad de aplicaciones potenciales, facilidad o flexibilidad de procesado, bajos costos del mismo, bajo costo de equipo, baja temperatura de proceso, compatibilidad en amplias áreas de aplicación y habilidad para el control de estructuras a varios niveles.

También cabe resaltar lo atractivo del proceso sol-gel para compañías pequeñas; y el hecho de que pueden ser preparados muchos tipos de materiales. Otra nota importante es que el proceso sol-gel posee retos al igual que oportunidades. Algunos consideran que este proceso es prometedor únicamente para áreas de "nichos". La comercialización de los productos obtenidos por este medio es mucho más baja de lo esperado, pero es probable que se expanda gradualmente hasta lograr un crecimiento repentino. Otras menciones consideran: grandes tiempos de procesado, reproducibilidad, estabilización, problemas en el procesado de conductores transparentes y la necesidad de una penetración adicional en la densificación de las películas. Se tienen también las siguientes inquietudes: habilidad para el control del proceso sol-gel, el capital base para la instalación de equipos de proceso alternativos, especialmente para recubrimientos, necesidad de perfeccionamiento, bajos costos, automatización del proceso sol-gel. El potencial para materiales multifuncionales, particularmente recubrimientos, es un punto claro en el horizonte del futuro del sol-gel.

La mayoría de las opiniones expresadas por los autores desde hace dos años, han sido reforzadas por las investigaciones hechas desde entonces. El proceso sol-gel no tiene aún un lanzamiento o una crítica para la formación de mejoras en industrias nuevas; ninguno de los procesos semejantes aparece para representar una tecnología que permita la producción a gran escala de nuevos productos comerciales; en ninguno de los procesos suplantados existen tecnologías con mayores áreas de aplicación.

Quizá lo más decepcionante es el hecho de que los expertos en el área, no citan las aplicaciones comerciales actuales que tienen una verita total que excede los 30 millones

de dólares anualmente. Por lo tanto, debe ser reconocido que se desatienden áreas comerciales que exceden estos valores, por ejemplo: polvos de ferrita, zeolitas, recubrimientos (de SiO_2 y Al_2O_3) en partículas pigmentadas de TiO_2 e igualmente materiales para techos granulados. Sin embargo, hay ausencia de nuevos mercados donde el proceso sol-gel supone la incursión de la fabricación de materiales importantes. Son poco realistas los que suponen una comercialización explosiva de una tecnología orientada al proceso, cuando en realidad, está orientada al producto (la excepción para el potencial introduciendo recursos electrocrómicos basados en óxido de tungsteno, e igual estos métodos podrían encararse en una intensa competencia con la fase vapor, aproximándose a la deposición de capas recubiertas). Más bien, la oportunidad disponible es la progresiva y más extensa utilización de métodos de sol-gel para dar combinaciones únicas de funcionalidad, así como materiales únicos (incluyendo nanocompuestos, partículas cubiertas, materiales con alta y ajustada porosidad), que no pueden ser sintetizados fácilmente por métodos alternativos, y costo bajo. Aunque los productos no pueden representar una nueva industria importante, la suma de tales avances aunque "modestos" bien podrían representar un desarrollo comercial de magnitudes considerables.

Además la posibilidad de expansión de importantes mercados existentes para productos tales como: ferritas, zeolitas, recubrimientos sobre partículas pigmentadas y materiales para techos granulares, igual que fibras cerámicas, abrasivos, cristales mediante-rotación, hojuelas para cosméticos, separadores para desplegados, membranas, una gran variedad de polvos cerámicos, y de recubrimientos antirreflejantes. Se podría anticipar la introducción a gran escala de recubrimientos duros en plásticos (que pueden favorecer un gran comercio, quizá semejante a un comercio bomba), recubrimientos para pasivación, materiales para memoria basados en sus propiedades ferro-eléctricas y/o dieléctricas, liberación de recubrimientos con durabilidad mecánica, recubrimientos antisuciedad y antigraffiti, elementos ópticos GRIN, soportes cromatográficos y catalíticos, una amplia variedad de sensores, nuevas estrategias basadas en películas óptico-magnéticas, un amplio rango de recubrimientos particulados y nuevas partículas (generalmente multicomponentes), estructuras realizadas, elementos ópticos activos y pasivos, un rango de productos nanocompuestos y ORMOSILES y muy prometedoras incursiones hechas en el campo biológico.

1.6. Áreas de aplicación

Entre las áreas de aplicación para el proceso sol-gel, las más positivas son las ópticas y mecánicas. Casi en todos los casos (salvo productos tales como lentes GRIN), las aplicaciones requieren de involucrar estructuras y mecanismos utilizando sol-gel para producir películas y recubrimientos. Entre las aplicaciones ópticas, el uso de recubrimientos antirreflejantes prometen continuar en aumento, así como los protectores UV y otros recubrimientos ópticos en plásticos. Los paneles electrocrómicos representan un enorme mercado potencial. La actuación como sellador y la integridad, la uniformidad y la confiabilidad, y los costos deben ser dirigidos exitosamente. El proceso sol-gel se encuentra en una intensa competencia con los métodos de fase vapor. Las guía-ondas planas pasivas y activas, prometen surgir como una buena aplicación del proceso, así como las estructuras para hacer recubrimientos a color, mecanismos óptico-magnéticos, y posiblemente recubrimientos fotocromáticos.

Las películas conductoras transparentes (particularmente para aplicaciones en plásticos y como capas superiores en estructuras multicapas), representan otra área potencial. Pero a la fecha los métodos sol-gel tienen dificultades para proporcionar funciones como los métodos de fase vapor, para éstos ya existe una considerable capacidad instalada (Apéndice I) de equipos para la separación de la fase vapor, incluyendo equipos para la pulverización.

Dentro de las aplicaciones eléctricas, las películas ferro-eléctricas, para aplicaciones en memorias, se visualizan con un exitoso uso comercial durante el comienzo de la década, pero no se asegura que estas películas sean preparadas por métodos sol-gel (como oponiéndose al proceso fase vapor). Mecanismos basados en películas poli-eléctricas y piezoeléctricas son ya comercializados; esto es considerado como un mercado potencial para películas con constantes dieléctricas altas y bajas; para un amplio rango de materiales electrónicos.

Para aplicaciones mecánicas, los recubrimientos duros en plásticos representan un éxito potencial, particularmente si los vidrios plásticos para automóviles favorecen su

importancia. Por otro lado cabe establecer las siguientes preguntas: 1) ¿Qué tan grande debe ser el mercado? 2) ¿En qué escala de tiempo? 3) ¿A qué precio? 4) ¿Con qué criterio de desempeño?. Los que ya tienen éxito, aunque a una magnitud pequeña, son los separadores de partículas para desplegados LC [7].

Los usos de los métodos de sol-gel (aunque no usando los precursores de alcóxido) para sintetizar polvos cerámicos ya es un negocio muy sustancial a escala mundial. La habilidad de adaptar la química y el tamaño de la partícula (incluso la estequiometría) son de gran importancia en su uso. De la misma manera las capas de TiO_2 y otras capas de materiales particulares, son primordiales para la aplicación del producto; siendo difícil encarar a cualquier tecnología que podría competir eficazmente con métodos de revestimiento químico húmedo para tales aplicaciones.

Más allá de esto, parece que el futuro del proceso sol-gel verá satisfechas sus necesidades por un amplio rango de aplicaciones, donde los detalles del proceso se ajustaran a las demandas específicas de productos particulares y se integraran con otras porciones del proceso global, donde los productos no serán un desarrollo individual, pero pueden representar una contribución importante y valiosa al mercado. En la mayoría de estas aplicaciones, el tratamiento sol-gel agrega un valor significativo al producto.

Los practicantes del arte de sol-gel, hoy tienen la capacidad de sintetizar un extenso rango de materiales y estructuras que usan métodos químicos húmedos. El desafío del futuro será identificar áreas de aplicación específicas, donde esta capacidad puede proporcionar una notable ventaja. La viabilidad futura del campo dependerá del éxito de la identificación de estas áreas, y dentro de este contexto desarrollar la comprensión. Para hacer que, sin embargo, esté en nosotros determinar lo que nuestros clientes quieren comer antes de pasarse tanto tiempo en la cocina [7].

1.6.1. Aplicaciones ópticas

De las áreas de aplicación potencial para el proceso de sol-gel, las ópticas son las más altamente calificadas. Los beneficios citados del proceso sol-gel incluyen el fácil depósito de películas, la habilidad para proporcionar recubrimientos totales en grandes áreas con

alta pureza y homogeneidad, la facilidad para ajustar el índice de refracción, bajos costos de proceso, la habilidad para proporcionar funcionalidades novedosas, costos de capital bajos y procesado para la formación de redes.

Los productos sugeridos son: las películas y los mecanismos electrocrómicos, guía-ondas planas, recubrimientos (reflejantes, antirreflejantes, duros, coloridos, transparentes y anti-niebla), ópticos no lineales, filtros, sensores y rotadores Faraday.

1.6.2. Aplicaciones eléctricas

Esta área de aplicación recibe opiniones generalmente positivas, pero menores que para las ópticas. Las ventajas citadas incluyen temperatura baja de proceso, control de propiedades, facilidad de preparación de recubrimientos por sol-gel, y capacidad (con aparatos apropiados) del mercado de recubrimientos multicapas; mientras por el lado negativo se habla de la dificultad del procesado, especialmente de estructuras multicapa a causa de los problemas con la densificación de capas individuales, necesidad limitada por aisladores a los que el método se adapta prontamente, es casi imposible fabricar dispositivos eléctricos vía este método, y la marcada dificultad competitiva de conductores transparentes por el proceso sol-gel.

Entre las aplicaciones específicas, las películas ferro-eléctricas reciben los comentarios más positivos. Las películas electrocrómicas, recubrimientos antiestáticos en plásticos, los conductores transparentes, las películas dieléctricas y/o multicomponentes, las cintas pasivas y dieléctricas, las películas con alta constante dieléctrica, los circuitos integrados, los electrólitos sólidos, los sistemas de calentamiento planos con coeficientes positivos de resistencia, los recubrimientos de sílice porosa para películas con constantes dieléctricas bajas, y los materiales electrónicos con alta área superficial para baterías secundarias, también constituyen ejemplos importantes de las aplicaciones del sol-gel en esta área.

1.6.3. Aplicaciones mecánicas

Comentarios encontrados en cuanto a las ventajas y desventajas del uso del proceso sol-gel para esta área. En el lado positivo se encuentran las capas resistentes a rayaduras,

las capas duras en plásticos, los agentes híbridos y los elastómeros como sugerencias para la aplicación del proceso en esta área. Mientras los comentarios negativos incluyen observaciones sobre los problemas de adherencia en capas, el hecho de que los compuestos tienen propiedades similares sin tener en cuenta el proceso de preparación, y la falta de aplicaciones claramente identificadas donde el proceso sol-gel ofrece ventajas únicas. La importancia de lograr películas densas a baja temperatura es considerada como un suceso importante en esta área. La posible utilidad de la radiación para promover la densificación (esto debido a que los recubrimientos cerámicos requieren altas temperaturas para su densificación), sugiere que la situación puede ser mejorada usando sistemas de nanopartículas y ejecutando métodos de superficie limitada. También cabe resaltar que las capas metálicas en cristales son muy delgadas y no pueden resistir a cargas abrasivas, esto es lo que dificulta la fabricación de recubrimientos altamente resistentes al desgaste en cristales e igual pasa con los polvos cerámicos lo cual hace que no sean altamente resistentes al desgaste. Es necesario comentar que esta propiedad significativa sólo sirve cuando es combinada con otras propiedades, tal como con propiedades ópticas o repelentes al agua, otros sienten que esto no es de interés para la comunidad investigadora; y algunos más indican que se percibe un decrecimiento de interés respecto a la modificación de propiedades mecánicas de los sustratos para recubrimientos.

Las aplicaciones específicas, desde resistencia protectora hasta la resistencia a rayaduras y/o al desgaste de recubrimientos en plásticos son, por mucho, las aplicaciones más mencionadas. Los abrasivos, las gomas a alta temperatura, recubrimientos protectores en cristales, los nanocompuestos, los recubrimientos en monumentos de piedra, y el ZrO_2 proporcionan ejemplos específicos.

1.6.4. Aplicaciones térmicas

Con la excepción de aerogeles para aislamiento térmico, las perspectivas son generalmente negativas. Los comentarios negativos se refieren a que las mejoras en estabilidad térmica parecen ser sólo modestas, las capas de la barrera térmica tiene problemas con la adherencia y con la estabilidad térmica, y se requiere de innovaciones

para la reducción de costos incluso en el caso de los aerogeles (como usar silicato de sodio en lugar de TEOS como un precursor).

Los comentarios específicos considerando a los aerogeles incluyeron “aerogeles monolíticos para uso como aislantes térmicos, pero este es caro” y “la producción en serie de aerogeles es desarrollada a un secado supercrítico”. Estos dos comentarios están obviamente relacionados.

Los productos identificados incluyen gomas, aerogeles, películas delgadas de aerogeles, barniz vítreo con refracción IR, recubrimientos con baja emisividad, ZrO_2 estabilizado, espumas inorgánicas, nuevos materiales para protección contra fuego basados en sustancias aglutinantes inorgánicas para lana, pinturas térmicamente resistentes (con una preocupación por la fisuración), madera con un incremento de durabilidad térmica obtenido por infiltración de soles y más generalmente, polímeros con un incremento de durabilidad térmica obtenida por hibridación de sustancias inorgánicas.

1.6.5. Aplicaciones de pasivación

En esta área el escepticismo se hizo presente ya que algunos piensan que esta función puede ser proporcionada por otros métodos mejores; y otros consideran las limitaciones del método para la densificación en películas, pero al parecer también fue expresado que las aplicaciones en esta área representarían probablemente mercados de “nichos”.

Las sugerencias generales fueron: ORMOSILES, pasivación de semiconductores, capas sin infiltración de electrolitos, capas de pasivación en circuitos integrados, recubrimientos protectores en polímeros y metales y sistemas de protección semejantes, aunque se encontraron defectos por calentamiento en recubrimientos de cristales y protección de recubrimientos funcionales en cristales por prerecubrimiento con sol-gel de SiO_2 o películas similares (presumiblemente refinándose a usos tales como la protección de óxido de indio donde se deposita en un sustrato de silicato-sosa-cal).

1.6.6. Aplicaciones de liberación y/o humidificación

En esta área se resalta que la estabilidad térmica, mecánica y química de liberación y/o humidificación de recubrimientos puede ser mejorada. Cabe señalar que existe escepticismo de que la resistencia a rayaduras de los recubrimientos hidrofóbicos, pueda ser tan buena como la de otros recubrimientos duros. Estos puntos enfatizan la importancia de combinación de propiedades para desafiar las demandas de varias aplicaciones.

Para el área de liberación y/o humidificación, la mención específica resalta las aplicaciones biomédicas, por ejemplo: lento desprendimiento de materiales y/o drogas. También se resaltaron los recubrimientos antigraffiti y antisuciedad.

1.6.7. Aplicaciones en sensores

Con respecto a esta área se sugiere que esta aplicación sólo podría tener ventajas para la aplicación en nichos de mercado; pero hay quienes son más positivos y consideran que podría usarse en un amplio rango de aplicaciones.

Las ventajas citadas para el uso del proceso incluyen: habilidad de ajustar sistemas del poro y actividades adulterantes para encontrar demandas específicas y porosidad controlada que proporciona acceso a las moléculas del indicador.

Los usos más citados en esta área fueron: sensores químicos, materiales de SnO₂, PZT y materiales relacionados, biosensores, sensores de película delgada, microsensores de elementos fácilmente formados, películas sumamente porosas sintetizadas a secado supercrítico, nanocompuestos y películas híbridas que contengan moléculas funcionales, sensores (de temperatura, de gas, de fibras, fotocromicos y de detección de IR usando las propiedades piezoeléctricas), adsorbentes selectivos empleando indicadores ópticos, incorporación de enzimas y anticuerpos para producir sensores potentes y membranas y/o filtros con porosidad controlada.

1.6.8. Aplicaciones en catálisis

Las expectativas son generalmente positivas sobre el proceso sol-gel para las aplicaciones en catálisis, pero se generaron también algunos comentarios negativos tales como: "probablemente demasiado caro para la producción a gran escala" y "se presentan problemas potenciales con la estabilidad de la estructura". Mientras que por el lado positivo se considera al proceso sol-gel en esta área como un apoyo para producir composiciones muy activas en polvos finos.

Las menciones específicas fueron hechas para catálisis con aerogeles, soportes catalíticos, elementos cromatográficos líquidos, microfiltros y control de poros en materiales.

1.6.9. Otras áreas de aplicación

Muchos de los productos citados fueron ya incluidos en categorías anteriores. Las sugerencias específicas son: aplicaciones biomédicas, biomateriales (enzimas, etc.), biocatalizadores, fibras ópticas, separadores para desplegados de cristal líquido, soluciones acuosas, controladores de liberación de drogas encapsuladas (por ejemplo: para diabéticos), membranas, filtros, absorbentes selectivos y recubrimientos delgados de color en botellas de cristal que pueden ser recicladas como las de vidrios incoloros.

1.7. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel

1.7.1. Ventajas del proceso sol-gel

El proceso sol-gel presenta varias ventajas tales como:

- ❖ Temperatura del proceso más baja
- ❖ Alta homogeneidad y pureza de los materiales resultantes
- ❖ Posibilidad de varios procesos de formación
- ❖ Control de la viscosidad del producto
- ❖ Fácil sintetizado de polvos cerámicos activos

- ❖ El área específica del material puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción
- ❖ Control del grado de hidroxilación de la superficie
- ❖ Facilidad para obtener sistemas multicomponentes homogéneos por mezclado de soluciones con precursores moleculares
- ❖ Permite la formación de fibras, películas o compuestos por diferentes técnicas: hilado e impregnación
- ❖ Habilidad para alcanzar la forma deseada a partir del precursor coloidal, permitiendo un mejor control de todo el proceso y la síntesis de los materiales planeados

En el caso de cristales, el proceso es esencialmente atractivo para la producción de esas composiciones que requieren temperaturas de fusión altas. Como el funcionamiento de aglomeración tiene que ser llevado a cabo a temperaturas mucho más bajas que aquéllas requeridas para la fusión de cada uno de los componentes que forman el vidrio, prácticamente en la cercanía de la temperatura de transición de vidrio, por lo que la ganancia puede ser bastante sustancial. Por ejemplo, el vidrio de sílice puede ser obtenido alrededor de los 1000°C en lugar de los 2000°C. Además del vidrio de SiO₂ puro que era el objeto principal de la gran mayoría de estudios, se pueden obtener otros sistemas de alta fusión, ejemplo: SiO₂-TiO₂, SiO₂-B₂O₃, SiO₂-ZrO₂ y SiO₂-P₂O₅, así como combinaciones temerarias de sistemas con Al₂O₃, también se están investigando óxidos de tierras raras.

Otra característica importante del proceso es que la homogeneidad final es directamente obtenida en solución a cierta escala molecular. En la ruta de sol-gel, el gel húmedo puede en principio ser preparado a condiciones estequiométricas y con un grado de pureza, que sólo depende de los ingredientes de arranque. La composición del vidrio final dependerá principalmente del proceso de aglomerado, que se realiza a las temperaturas más bajas y así reduce los riesgos de contaminación y pérdida de componentes más volátiles. Esto puede compararse con las dificultades al preparar cristales homogéneos de la manera clásica, particularmente cuando los componentes difieren grandemente en cuanto a la volatilidad (ejemplo: SiO₂ y B₂O₃ o P₂O₅) y donde las fusiones resultantes poseen una viscosidad alta que impide un mezclado eficaz de los componentes. En algunos casos es entonces necesario volver a fundir el lote original a diversos tiempos para alcanzar la

uniformidad de la composición requerida. Esto a su vez aumenta la probabilidad de contaminación de las paredes en el crisol, particularmente a temperaturas altas o durante los abrumadores procedimientos repetidos.

La gran mayoría de estudios involucra geles puros de SiO_2 , de ahí que los resultados obtenidos sean de hecho excelentes. Cuando, sin embargo, se consideran geles multicomponentes, la situación es menos favorable. La diferencia en la velocidad de hidrólisis de varios precursores de alcóxidos puede introducir micro-heterogeneidad. Cuando la sílice es introducida en forma de alcóxidos o coloides y los otros compuestos como sales inorgánicas (ejemplos: nitratos y acetatos), las reacciones finales sólo ocurren después de la descomposición térmica de las sales. Las variaciones de la composición a veces ocurren durante las etapas de secado y el aglomerado, sobre todo durante la eliminación hipercrítica del solvente.

Originalmente usado para la deposición de la película delgada y la producción de polvos, el proceso sol-gel es aplicable a la producción de fibras e incluso en objetos de vidrio, aunque el costo del tratamiento aumenta la complejidad.

Un esfuerzo intensivo en la investigación, es necesario para mejorar significativamente las diferentes fases de la tecnología sol-gel. Esto incluye una oportunidad para los estudios más esenciales de la estructura de los geles, los mecanismos de gelación, secado y aglomerado en el mejor sentido de la Ciencia de los Materiales. La interacción entre estos dos aspectos ha estado constantemente presente durante las últimas décadas.

1.7.2. Desventajas del proceso sol-gel

La desventaja principal de este proceso es la involucrada en la producción a gran escala de los productos obtenidos por este medio. Dentro de ésta se incluyen los siguientes puntos: (1) Gastos ("el costo de precursores y fluidos"; "el precio de las materias primas"; "costos de secado"; "costo y/o desempeño"; "precio"; "en la mayoría de los casos interesantes, la producción a escala industrial es demasiado cara"); y (2) carencia de familiaridad con el método y sus capacidades ("continuo desconocimiento de materiales y procesos por el fabricante y el usuario"; "tecnología muy diferente"; "falta de estudios para

uso del proceso a escala industrial"; "carencia de realización de prototipos que pueden convencer a la industria"; "para muchos usos, la tecnología no está familiarizada con las personas que hacen capas (revestimientos)", etc.). Por otro lado, quizás relacionado con esto es "la carencia de compromiso industrial que especifique altamente los extensos usos; necesita darse énfasis al desarrollo de la tecnología en lugar del desarrollo del producto".

La temperatura de la elaboración más baja en la ruta sol-gel de la que podrían esperarse ahorros en energía es, sin embargo, grandemente compensado por el alto costo de los componentes iniciales necesarios para hacer el gel. Los precursores organometálicos no están siempre disponibles en la actualidad para los cationes más extraños que podrían requerirse en algunos casos, y la formulación inicial de la solución que lleva al gel apropiado (sin floculación) pueda ser una tarea difícil. El tratamiento subsiguiente del gel, las etapas de secado y el aglomerado, también son en la práctica, más complicados y consumen más tiempo que la fusión directa. Ellos además, dan una composición específica y el proceso tiene que ser "ajustado" para cada nuevo vidrio que requiere un estudio preliminar completo en cada caso. Para el hilado de la fibra por ejemplo, es necesario mantener constante la viscosidad de la solución a pesar de su tendencia natural a aumentar rápidamente en la proximidad del punto de gelación.

Otros impedimentos son: la homogeneidad, el gran encogimiento, control de las condiciones de proceso, el paso del desecamiento, la necesidad de ambiente muy limpio, falta de especificaciones detalladas del proceso, proceso demasiado lento, la porosidad y el carácter quebradizo de los geles, difícil cabida para los componentes, la variabilidad de condiciones del proceso, un gran número de variables del proceso deben ser controladas y la carencia de conocimientos de ingeniería sobre el proceso.

El proceso sol-gel, en la opinión de algunos, es "más útil para tecnologías venideras que como un reemplazo de las ya existentes" [7-9].

CAPÍTULO

2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO SOL-GEL

2.1. Bases del proceso sol-gel.

Los procesos tradicionales de vidrios y cerámicas emplean temperatura alta para transformar polvos inorgánicos dentro de objetos densos por fusión o aglomeración. La temperatura alta y la aglomeración de los polvos limitan a menudo el orden de la microestructura, las propiedades, la forma y los rasgos de la superficie obtenida. La meta de la tecnología de sol-gel es utilizar temperatura baja en procesos químicos para producir formas y superficies netas en películas, fibras, macropartículas o compuestos que pueden ser usados comercialmente después de un mínimo de pasos en procesos adicionales.

El proceso de cerámicas produce materiales que tienen microestructuras típicamente en el rango de 1 a 100 μm de diámetro; en el proceso sol-gel puede lograrse una clasificación de micro estructuras en el rango de 1-100 nm (0.001-0.1 μm), en un acercamiento a nivel molecular. Estos materiales a menudo tienen características físicas y químicas únicas.

El origen de procesos cerámicos basados en la química datan desde 4000 años a.C.; el concepto de control de forma y la estructura molecular de cerámicas y vidrios para aplicación de la química de sol-gel probablemente surgió con los estudios de Bergman en 1779, de Ebelman y Graham en geles de sílice en 1847 y 1864 respectivamente, y de un campo amplio de trabajo en la ciencia de los coloides a mitad de 1800.

Estos primeros estudios llevaron a las siguientes definiciones:

- ♦ **Coloide.** Se clasifica como coloidal al sistema de dos fases, en la que una de ellas está dispersa en la otra en forma de partículas finamente divididas o en gotitas. El primer componente se llama fase dispersa, y el medio en el cual está distribuido, se llama medio de dispersión. El límite superior del tamaño de las partículas en estado

coloidal puede considerarse como aproximadamente 0.2μ ($0.2 \cdot 10^{-4}$ cm), y el límite inferior como aproximadamente $3.5 \text{ m}\mu$ ($3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ cm).

- ◆ Sol. Son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Las partículas de un sol son bastante pequeñas típicamente para permanecer suspendidas en un líquido por movimiento Browniano.
- ◆ Geles. Son cuerpos viscoelásticos que tienen interconectados poros de dimensiones submicrométricas. Un gel consta por lo menos dos fases, una red sólida atrapada en una fase líquida. El término gel comprende numerosas combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en las siguientes categorías:
 - a) Estructuras laminadas bien ordenadas
 - b) Redes poliméricas covalentes que están completamente desordenadas
 - c) Redes de polímeros formados a través de agregación física que están predominantemente desordenas
 - d) Estructuras particulares desarregladas
- ◆ Tecnología de sol-gel. La tecnología de sol-gel consiste en la elaboración de cerámicas, vidrios y materiales compuestos por la preparación de un sol, gelación del sol y eliminación del solvente.

2.2. Etapas del proceso sol-gel

2.2.1. *Apreciación global*

Se usan tres acercamientos para confeccionar la mayoría de productos sol-gel: A) método 1: involucra la gelación de una dispersión de partículas coloidales; B) método 2: emplea la hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxido o sales de metal seguidos por secado supercrítico de geles; y C) método 3: involucra la hidrólisis y policondensación de precursores del alcóxido seguidos por envejecimiento y secado a condiciones ambientales.

La producción de sílice pura es un ejemplo excelente de la obtención por el proceso sol-gel; en el que un gel de sílice puede formarse a través del crecimiento de una serie de partículas coloidales discretas (método 1) o, por la formación de una red tridimensional interconectada por la hidrólisis y policondensación simultánea de un precursor químico (métodos 2 y 3). Cuando el líquido contenido en los poros del gel es sustraído (como un gas) de la red porosa sólida interconectada bajo condiciones supercríticas (punto crítico de secado, método 2), la red sólida no se colapsa y se produce un aerogel de baja densidad. Los aerogeles pueden tener volúmenes de poro tan grandes como del 98% y densidades tan bajas como 80 kg/m³.

Cuando el líquido es sustraído del poro a presión ambiente por evaporación térmica, es decir, por secado (métodos 1 y 3), ocurre un encogimiento y el monolito es convertido en un xerogel. Si el solvente del poro es principalmente alcohol, el monolito es a menudo un alcogel. El término genérico gel normalmente se aplica a xerogel o alcogel. Un gel es definido como seco, cuando el solvente es completamente evacuado. Esto ocurre entre los 100 y 180°C.

El área superficial de los geles secos preparados por el método 3 es muy grande (>400 m²/g) y el radio promedio del poro es muy pequeño (<10 nm). Se pueden producir radios de poro más grandes: por tratamiento térmico, por lavado químico durante el envejecimiento, o por la adición de HF al sol. Los poros pueden soportar una presión grande de capilaridad, durante el secado o cuando el gel seco se expone a líquidos como lo describe la ecuación de Laplace (ecuación 1) para el secado de geles:

$$p = \frac{-2\gamma \cos\theta}{r} \dots\dots(1)$$

donde:

p = diferencia de presión dentro de los capilares.

γ = energía superficial específica de la interfase vapor-líquido.

θ = ángulo del contacto.

r = radio del poro.

Un gel seco todavía contiene hidróxilos quimiabsorbidos en la superficie de los poros. Un tratamiento térmico de 500-800°C desorbe los hidróxilos provocando un gel sensible a la rehidratación y a la estabilización. Dicho tratamiento de calentamiento del gel a temperaturas elevadas reduce el número de poros y su conectividad debido a la aglomeración de la fase viscosa. Este es el fin de la densificación. Durante la aglomeración, la densidad de los materiales aumenta y la fracción de volumen de porosidad disminuye. El gel poroso se transforma en un vidrio denso cuando todos los poros se eliminan. La densificación completa se logra a 1250-1500°C para los geles de sílice hechos por el método 1 y tan bajo como 1000°C para geles preparados por el método 3.

La temperatura de densificación, como el radio del poro disminuyen y el área de la superficie de los geles aumenta, como se ilustra en la figura 2.1.

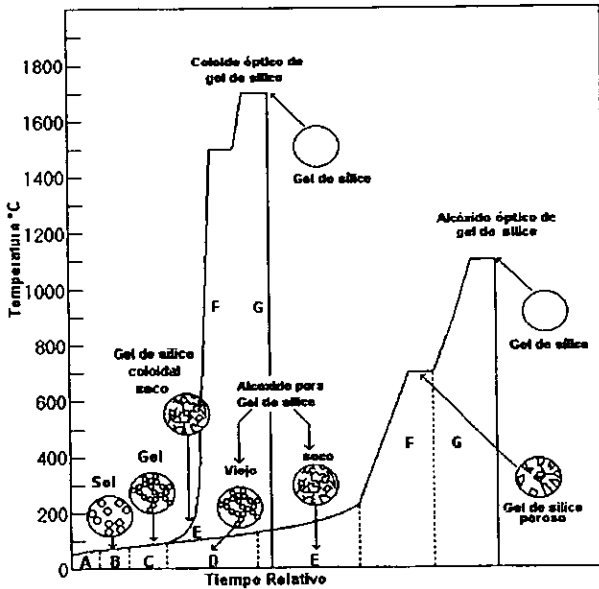


Figura 2.1. Secuencia del proceso de cristal a partir de gel de sílice mostrando los siguientes pasos: A, mezclado; B, vaciado; C, gelación; D, envejecimiento; E, secado; F, deshidratación o estabilización; y G, densificación.

El vidrio de sílice hecho por densificación del gel de sílice poroso, es equivalente en estructura y densidad a la sílice vítrea hecha mediante la fusión de cristales de cuarzo, o por la aglomeración de polvos de SiO_2 hechos por deposición química de vapor de SiCl_4 [6].

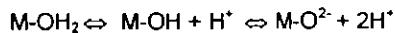
2.2.2. Precursores utilizados en la técnica sol-gel

Las materias primas que se emplean en el proceso sol-gel para la preparación de materiales se denominan precursores moleculares. Esta posibilidad de preparar o sintetizar materiales a partir de precursores moleculares, permite un mejor control del proceso.

Existen otros tipos de precursores utilizados en el proceso sol-gel, sin embargo, los más comunes en este proceso son:

A) Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Una de las maneras más sencillas para la preparación de geles, es empleando soluciones acuosas de sales inorgánicas. En estas soluciones, el catión M^{2+} es solvatado por las moléculas dipolares de agua formando enlaces de tipo M-OH_2 . Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies:



Estos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del catión y del pH de la solución. Generalmente tienen intervalos de pH para un catión dado, en donde H_2O , OH^- y O^{2-} , son ligandos comunes en el ión central.

Comúnmente, los enlaces M-OH_2 se observan en cationes en estados mínimos de oxidación y en medio ácido, mientras que los enlaces M-O se presentan para cationes en estados de oxidación máximos y en medio básico. Para un pH intermedio, se forman enlaces M-OH . Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación.

B) Alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos son compuestos en el cual un metal es unido a uno o más grupos alquilo por un átomo de oxígeno, o son derivados a partir de alcoholes por sustitución del hidrógeno por un metal (alcoholato). Probablemente son los mejores materiales para las preparaciones sol-gel, cuya fórmula general es la siguiente:



donde:

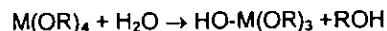
M = metal,

R = grupo alquilo.

x = estado de oxidación del metal.

Todos los alcóxidos metálicos son rápidamente hidrolizados para formar el hidróxido u óxido correspondiente. El método de hidrólisis puede variar y muchas veces depende del tiempo de uso final del producto.

Una de las causas principales de que sean los precursores más empleados en el proceso sol-gel, es debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción se denomina hidrólisis y se representa de la siguiente manera:

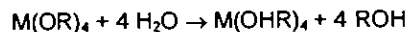


donde:

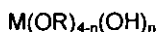
$M(OR)_4$ = alcóxido.

ROH = alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede ser completa (si todos los grupos OR son reemplazados por OH):



o parcial:



Simultáneamente, el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación (durante la condensación, puede formarse un polímero) con otras especies similares, originándose enlaces -M-O-M-.

Cuando el proceso de polimerización ha avanzado lo suficiente, toman forma pequeñas estructuras que constituyen el sol, y cuando la concentración de éstas es lo suficientemente grande, por un incremento de enlaces entrecruzados M-O-M, se colapsan formando un gel. Ambas reacciones se llevan a cabo al mismo tiempo, por lo que las características estructurales y superficiales de los materiales producidos pueden ser controlados de acuerdo a las condiciones de la reacción.

Los alcóxidos metálicos pueden ser empleados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así de esta manera se obtienen compuestos como: NaOCH_3 , $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, etc.

Estos alcóxidos presentan propiedades físicas y químicas características, los cuales los hacen muy reactivos, por ejemplo la asociación molecular de éstos, es una característica importante que influye bastante en estas propiedades y afecta directamente en el proceso de la transformación de sol a gel. Dichas propiedades pueden ser modificadas ya que están influenciadas por:

- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- El efecto electrónico del radical alquilo (-R), el cual puede modificar la polaridad del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.
- La formación de oligómeros, debido principalmente a la esfera de coordinación del

metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular de átomos de alcóxidos vecinos.

Los principales alcóxidos utilizados en este proceso se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales alcóxidos empleados en el proceso sol-gel [9].

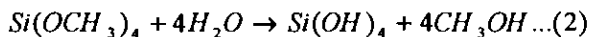
ELEMENTO [M]:	FORMULA [M(OR) _n]:
Si	Si(OCH ₃) ₄ Si(OC ₂ H ₅) ₄
Al	Al(O-isoC ₃ H ₇) ₃ Al(O-secC ₄ H ₉) ₃
Ti	Ti(O-C ₂ H ₅) ₄ Ti(O-isoC ₃ H ₇) ₄ Ti(O-C ₄ H ₉) ₄ Ti(O-C ₆ H ₇) ₄
B	B(OCH ₃) ₃
Ge	Ge(O-C ₂ H ₅) ₄
Zr	Zr(O-isoC ₃ H ₇) ₄ Zr(O-C ₄ H ₉) ₄
Y	Y(O-C ₂ H ₅) ₃
Ca	Ca(O-C ₂ H ₅) ₂

2.2.3. Pasos del proceso sol-gel

Los siete pasos del proceso se muestran en la figura 2.1 estos involucran varios grados de temperatura formando monolitos de sílice por métodos derivados de sol-gel 1, 2 y 3.

1. **Mezclado.** En el método 1, una suspensión de polvos coloidales, o sol, es formada por mezclado mecánico de partículas coloidales en agua, a un determinado pH que previene la precipitación (paso A en figura 2.1). En el método 2 ó 3, un precursor de alcóxido líquido como Si(OR)₄, donde R es CH₃ (TMOS), C₂H₅ (TEOS), o C₃H₇, es hidrolizado con agua (ecuación 2).

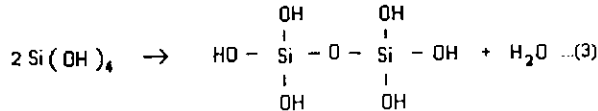
Hidrólisis:



En cuanto cualquier especie hidrolizada está presente, procede la condensación. El

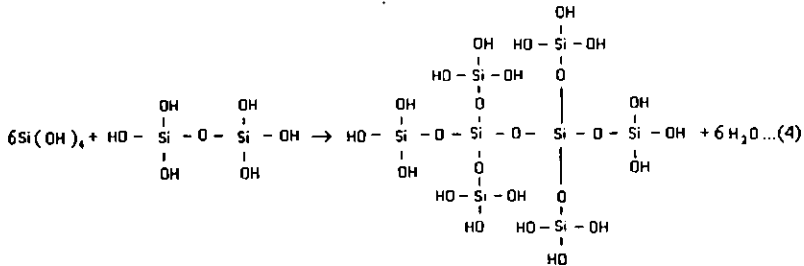
tetraedro de sílice hidratada actúa recíprocamente en una reacción de condensación (ecuación 3) formando enlaces ≡Si-O-Si≡.

Condensación:



La unión adicional ≡Si-OH al tetraedro ocurre por una reacción de policondensación (ecuación 4) y finalmente da como resultado una red de SiO₂. El H₂O y el alcohol expulsados de la reacción siguen dentro de los poros de la red.

Policondensación vea ecuación (4).



Las reacciones de hidrólisis y policondensación comienzan en varias regiones dentro de la solución TMOS/H₂O cuando ocurre el mezclado. En estas regiones se forman las interconexiones de los enlaces Si-O-Si, el material responde cooperativamente como partículas coloidales (submicrométricas) o como un sol. El tamaño de las partículas del sol y el entrecruzamiento dentro de las partículas (densidad), depende del pH y de la proporción de R, donde R = [H₂O]/[Si(OR)₄].

2. Vaciado. El sol es un líquido de viscosidad baja, puede vaciarse en un molde (paso B,

figura 2.1). El molde debe ser seleccionado para evitar la adherencia del gel. Los soles pueden aplicarse como una capa en un sustrato, pueden ser extendidos en fibras o puede emulsionarse.

3. **Gelación.** Después de algún tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensadas se unen para volverse una red tridimensional (paso C, figura 2.1). Las características físicas de esta red dependen del tamaño de partículas y de la magnitud de la reticulación antes de la gelación. En la gelación, la viscosidad aumenta y se forma un objeto sólido. Destinando un control apropiado del tiempo la viscosidad del sol cambia y pueden crearse fibras.
4. **Envejecimiento o añejamiento.** El proceso que involucra un cambio continuo en la estructura y en las propiedades de un gel completamente sumergido en el líquido después del punto de gelación se llama envejecimiento (paso D, figura 2.1). Un encogimiento del gel por expulsión del líquido restante de los poros durante el envejecimiento es llamado sinéresis. En el envejecimiento, la policondensación continúa junto con la solución localizada y la reprecipitación de la red del gel, incrementan el espesor de la partícula y disminuyen su porosidad. La fuerza del gel en consecuencia aumenta. Un gel viejo debe desarrollar fuerza suficiente para resistir el agrietamiento durante el secado.
5. **Secado.** En el secado (paso E, figura 2.1), el líquido es sustraído desde la red interconectada de los poros. Las tracciones se desarrollan en el capilar cuando los poros son pequeños (< 20 nm). Estas tensiones pueden causar a los geles quebrarse catastróficamente a menos que el proceso sea controlado mediante la disminución de energía de la superficie líquida por adición de surfactantes, eliminación de poros muy pequeños (método 1), evaporación supercrítica que evita la interfase de vapor-líquido (método 2), o produciendo una estructura homogénea libre de los defectos dominantes en las velocidades de hidrólisis y condensación (método 3). Después del secado supercrítico (método 1), un aerogel de densidad muy baja es un buen aislador térmico.
6. **Deshidratación o estabilización química.** La sustracción de silanol (entaces Si-OH)

de la superficie, desde un sólido ultraporoso, resulta químicamente estable (paso F, figura 2.1). El gel de sílice poroso hecho por el método 3 es ópticamente transparente, en vista de que su porosidad y su fuerza, son empleadas como únicos componentes ópticos para impregnación de polímeros ópticamente activos, como flúor, desviadores de longitud de onda, tintes o polímeros no lineales.

7. **Densificación.** Es el calentamiento del gel poroso a temperaturas altas (paso G, figura 2.1). Los poros se eliminan y la densidad final es equivalente a la del cuarzo o a la sílice fundida. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de los poros, y el área de la superficie (vea en figura 2.1). Geles de alcóxido (método 3), han sido densificados a 1000°C, considerando que los geles fabricados por proceso coloidal comercial requieren un calentamiento de 1500-1720°C.

Los geles de sílice coloidal donde se controla cuidadosamente el embalaje denso, también pueden estar densificados a temperaturas menores que 1000°C. La pureza y la homogeneidad en gel de sílice fabricado por el método 3 es superior a otro vidrio de sílice procesado por otros métodos.

2.3. Conceptos generales

- ♦ **Hidrólisis y policondensación.** El paso C de la figura 2.1, muestra eventos afines al crecimiento de cadenas poliméricas e interacción entre los coloides que reducen su velocidad considerablemente, debido a que la estructura del material es congelada. Los tratamientos de post-gelación (los pasos D-G: envejecimiento, secado, estabilización y densificación), alteran la estructura del gel original pero todas las estructuras resultantes dependen de la estructura inicial. Las velocidades relativas (K_i), de hidrólisis (K_H), y condensación (K_c) determinan la estructura del gel. Muchos factores influyen en la cinética de la hidrólisis y la condensación porque ambos procesos ocurren a menudo simultáneamente. Las variables más importantes son: temperatura, naturaleza y concentración del electrolito, naturaleza de solventes y tipo de precursor del alcóxido; la presión también influye en el proceso de gelación debido a que el K_H aumenta.

La hidrólisis de TEOS en diferentes solventes es tal que para un sistema particular K_H aumenta directamente con la concentración de H^+ o H_3O^+ en medio ácido y con la concentración de OH^- en medio básico. El factor de control para la velocidad de hidrólisis es el pH. Sin embargo, la naturaleza del carácter ácido juega un papel importante, al agregar una pequeña adición de HCl promueve 1500 veces un aumento en K_H , considerando que el ácido acético tiene efecto pequeño. La hidrólisis también depende de la temperatura. La velocidad de la reacción aumenta 10 veces cuando la temperatura varía de 20 a 45°C. Los experimentos de ^{29}Si RMN muestran que K_H varía en forma progresiva en los solventes como sigue: acetonitrilo > metanol > dimetilformamida > dioxano > formamida; donde la K_H del acetonitrilo es aproximadamente 20 veces mayor la K_H en formamida. La naturaleza de los grupos alcoxi en el átomo de silicio influye también en la constante de velocidad. El grupo alcóxido más largo y grande es de más baja K_H .

Una de las técnicas más útiles para seguir la hidrólisis y la polimerización de la primera fase de alcóxidos de silicio es ^{29}Si RMN; permite la determinación de la concentración de los diferentes grupos: $Si(OR)_x(OH)_y$, y especies: $(OH)_u(OR)_v$ Si-O-Si $(OR)_x(OH)_y$. Cada monómero y dímero poseen un cambio químico específico con respecto al alcóxido de metal. Una secuencia típica de productos de la condensación son dímeros, trímeros lineales, trímeros cíclicos, tetrámeros cíclicos y una generación de orden más alta de partículas coloidales se observan en sistemas acuosos. Un valor de K_C de 3.3×10^{-6} L/(mol-s) se ha reportado para la dimerización de ácido monosilícico.

Empleando una presión de 500 MPa (5 Kbar) la velocidad de policondensación aumenta 10 veces. Esta secuencia de condensación requiere tanto de una despolimerización (anillo abierto), como una disponibilidad de los monómeros, es decir, especies que pueden ser producidas por despolimerización. Sin embargo, en soluciones alcohólicas, con pH bajo, la velocidad de despolimerización es muy baja. La condensación puede producir un espectro de estructuras que van de las redes moleculares a las partículas coloidales. En condiciones ácidas, se forman estructuras lineales antes de la gelación. Bajo condiciones básicas, la distribución de especies del

polisilicato es muy extensa y se caracteriza por polímeros ramificados teniendo un grado de enlaces mutuos. Así, la forma y tamaño polimérico de las unidades estructurales están determinados por las constantes de las velocidades en las reacciones de hidrólisis y de policondensación (K_H y K_C respectivamente). La hidrólisis rápida y la condensación lenta favorecen la formación de polímeros lineales, considerando la hidrólisis lenta y la condensación rápida los resultados son polímeros más grandes, voluminosos y ramificados.

Al adicionar formamida a un sistema de sílice de sol-gel, se disminuye la velocidad de hidrólisis y aumenta la velocidad de condensación. Esto se atribuye a la habilidad del $HCONH_2$ de formar enlaces de hidrógeno y a su alta constante dieléctrica ($\epsilon = 110$). La presencia de formamida también disminuye el tiempo de gelación (t_g) y aumenta el pH. Esto altera en gran medida la textura del gel y su carácter de fraccionamiento, como lo determina la espectroscopia de Raman y la difracción de rayos X, y modifica considerablemente las propiedades físicas del gel resultante.

- ◆ **Envejecimiento.** Cuando un gel mantiene líquido dentro del poro, la estructura y propiedades continuas cambian mucho tiempo después del punto de gelación. Este proceso es llamado envejecimiento. Cuatro mecanismos de envejecimiento pueden ocurrir, individual o simultáneamente: policondensación, sinéresis, engrosamiento y transformación de fase.

Las reacciones de policondensación (ecuaciones 3 y 4) continúan ocurriendo dentro de la red de gel, donde grupos silanol pueden reaccionar. Esto aumenta la conectividad de la red y su dimensión fractal. La sinéresis es el encogimiento espontáneo del gel y la expulsión del líquido de los poros. Engrosamiento es la disminución irreversible en área de la superficie a través de procesos de disolución y reprecipitación.

- **Policondensación.** El número de enlaces puntuales en un gel de sílice aumenta aún después de la gelación, ya que la reacción de condensación continúa debido a una concentración alta de grupos silanol dentro de un gel recientemente formado. Como los hidroxilos están perdidos durante el envejecimiento, se forman nuevos

enlaces y crean estructuras altamente entrelazadas. Los ^{29}Si RMN muestran cantidades sustanciales de las especies Q^2 ; las proporciones de las especies Q^3 y Q^4 aumentan mucho con el tiempo después de una prolongada gelación. La terminología de Q^n se usa para representar un átomo de Si unido por un enlace de oxígeno a otro átomo de Si "n". Los monómeros pueden adicionalmente estar presentes, principalmente en geles preparados en condiciones donde se requieren reacciones de despolimerización (catálisis básica), esto debido a que la reacción química es más rápida a temperaturas altas, y el envejecimiento puede ser acelerado por tratamiento hidrotérmico que aumenta la velocidad de reacción en la condensación.

- **Sinéresis.** El encogimiento de un gel y la expulsión resultante de líquido de los poros es llamado sinéresis. La sinéresis en sistemas de gel alcohólicos se atribuye, a la formación de nuevos enlaces a través de reacciones en la condensación, que aumenta el número de enlaces puntuales y causa un encogimiento en la red del gel. En sistemas de gel acuosos o geles coloidales, la estructura es controlada por el equilibrio entre la repulsión electrostática y las fuerzas de van der Waals.

La magnitud de encogimiento es controlada por la adición del electrolito. La velocidad de reducción del gel de sílice durante la sinéresis tiene un mínimo en el punto isoeléctrico (PIE). Para la sílice, este punto está en un pH de 2 en el que las especies del silicato son descargadas. El encogimiento es manejado por la reacción de condensación. La velocidad de encogimiento de sinéresis aumenta con la concentración de sílice en el sol y la temperatura. Cuando los solventes orgánicos están presentes, forman enlaces de hidrógeno con grupos de silanol que inhiben la condensación y provocan una sinéresis lenta. La velocidad de sinéresis disminuye con el tiempo, probablemente debido a la rigidez creciente de la red conforme se forman más enlaces puntuales. Los excesos de sinéresis total son mayores a temperatura baja, aunque la velocidad de encogimiento es más lenta.

- **Engrosamiento o maduramiento Ostwald:** Es el resultado de superficies convexas que son más solubles que las superficies cóncavas. Si un gel se

Sumerge en un líquido en el que es soluble, el material disuelto tiende a precipitar en las regiones de curvatura negativa. Los cuellos entre las partículas crecen y los poros pequeños son llenados, incrementando el tamaño promedio de poro del gel y disminuyendo el área de la superficie específica.

La distribución de tamaño de poro en un xerogel de sílice aumenta cuando envejece en una solución básica, el efecto de envejecimiento disminuye en el orden siguiente: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. Sin embargo, el envejecimiento es independiente, puesto que la actividad del protón es el mismo en cada solución. Los geles de sílice igualan su engrosamiento en ácidos minerales concentrados ($1 < \text{pH} < 2$). La reducción en el área de la superficie es producida por disolución y reprecipitación. El envejecimiento del gel debido a la rigidez y a una baja influencia de la presión capilar genera poros grandes. La textura de un gel puede afectarse en cada fase de su preparación, incluso en la gelación, después del tratamiento del hidrogel por envejecimiento y lavado con varios líquidos y secado. Tiempo, temperatura y pH son las variables primarias que alteran el proceso de envejecimiento. El lavado del gel también es un paso de envejecimiento y el pH de los desechos de agua son críticos en el caso de geles hechos de precursores en medio ácido. Las propiedades finales del gel dependen de: el pH a los que el gel fue formado y el pH en el que se lavó antes de secarse.

Empapando un gel de sílice en solución de hidróxido de amonio diluido a $50\text{-}85^\circ\text{C}$ puede producir engrosamiento significativo de la textura de gel. El envejecimiento y los tratamientos térmicos son resultado de un proceso irreversible, es decir, la pérdida de área de la superficie específica y el aumento en el tamaño de poro. El tamaño de poro también puede aumentar por disolución de algo de sílice. Tratando un gel de sílice con 0.5 N de KOH o diluido en HF podemos agrandar los poros de 0.7 a 3.7 nm [6].

- **Transformación de fase.** Comprende el arreglo microcristalino del gel (causada por el engrosamiento) y la micro sinéresis en la cual la fase sólida se separa del líquido [9].

- ◆ **Propiedades.** Durante el envejecimiento, los cambios se presentan en la textura y en las propiedades físicas del gel. El cambio en las propiedades mecánicas y tamaño de poro durante el envejecimiento son las más importantes. Los geles inorgánicos son materiales viscoelásticos que responden a una carga con una tensión elástica instantánea y una deformación viscosa continua. La reacción de condensación crea enlaces puntuales adicionales, aumento tanto en la rigidez de la red del gel, como en el módulo elástico, la viscosidad y el módulo de ruptura. El módulo de ruptura de un gel de sílice envejecido a 105°C en su agua madre es alcanzado después de 40 días a 40 Pa (0.3 mm Hg) y se incrementa logarítmicamente en los primeros 32 días. La fuerza del gel aumenta exponencialmente durante el envejecimiento a una temperatura de entre 25 y 105°C. Los geles más fuertes tienen un módulo de ruptura de 400 Pa (3 mm Hg). El módulo de esfuerzo cortante en geles de sílice aumenta durante los primeros nueve meses de añejamiento.
- ◆ **Secado.** Para sistemas porosos, hay tres fases de secado. Durante la primera fase, la disminución en el volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido por evaporación. La red de gel débil es deformada por las fuerzas capilares grandes que causan encogimiento del objeto. En sistemas de poros grandes, esta primera fase de secado se llama "período de velocidad constante" porque la velocidad de evaporación por unidad de área de la superficie de secado es independiente del tiempo. Esta conducta es aplicable a geles hechos por precipitación coloidal (método 1) o medio básico. Los geles de alcóxido (método 3) tienen un diámetro promedio de poro >20 nm. La cinética de secado en geles de alcóxido en medio ácido que tiene poros < 20 nm es tal que la velocidad de secado en la fase 1 no es constante, pero se generan disminuciones debido a los cambios en la composición líquida dentro de los poros. El líquido del poro está normalmente compuesto de una mezcla de solventes que tienen niveles diferentes de volatilidad. El tamaño de poro también ha mostrado influir en la disminución de la velocidad de secado durante el primer periodo. La disminución en la velocidad de secado para el líquido aislado en el poro es mucho más abrupta e incluso más extrema que para el líquido atrapado dentro de poros muy pequeños (< 5 nm). Los cambios en el tamaño de poro durante el secado, así como en la composición del líquido en el poro pueden afectar la velocidad de secado en la fase 1. Para geles de poro grande o pequeño los cambios más fuertes ocurren durante la fase 1 de secado y

se dan en: el volumen, el peso, la densidad y la estructura. La etapa 1 termina con el fin del encogimiento.

La segunda fase empieza cuando se alcanza el punto crítico; el cual ocurre cuando la fuerza de la red ha aumentado debido a la densidad de embalaje mayor de la fase sólida, la cual es suficiente para resistir un encogimiento extenso. Cuando la resistencia de la red aumenta, el radio del menisco se reduce. Eventualmente, al punto crítico, el menisco iguala el radio del poro. Esta condición crea una presión capilar más alta, incapaz de comprimir cualquier gel, los poros se empiezan a vaciar, indicando la salida de la fase 2. En esta fase, el transporte líquido ocurre por el flujo a través de las películas de la superficie que cubren poros parcialmente vacíos. Los flujos líquidos se dan en la superficie donde se lleva a cabo la evaporación. La velocidad de evaporación disminuye en la fase 2, éste es considerado como el primer declive de la velocidad de secado.

La tercera fase de secado se alcanza cuando los poros se han vaciado substancialmente, y han aparecido películas junto a ellos que no pueden mantenerse. El líquido restante puede escapar sólo por evaporación y difusión del vapor a la superficie. Durante esta fase, llamada segundo periodo de caída de velocidad, no hay ningún cambio dimensional, sólo una pérdida progresiva de peso hasta que se alcanza el equilibrio que es determinado por la temperatura del ambiente y la presión parcial de agua.

Una comparación de resultados en el secado de un gel de alúmina, de poros >20 nm, con un gel de sílice de alcóxido, de poros < 20 nm, muestran la importancia del tamaño de poro en el correspondiente gel seco. La proporción de pérdida de agua es constante en los geles de poro grande durante la fase 1 y similar para la velocidad de evaporación de una capa libre de agua destilada. El gel pierde líquido en el poro a una velocidad constante, hasta alcanzar el punto crítico en el que aproximadamente 35% de agua permanece en el gel. El periodo de la velocidad constante es independiente del espesor del gel y es controlado por la evaporación de la superficie, alimentada por el flujo líquido del capilar del poro hacia la superficie. La velocidad de secado en geles de poro grande disminuye considerablemente, desde el punto crítico dentro de la fase

2, el primer periodo de caída de velocidad y, hasta el comienzo de la fase 3. El 87% del líquido inicial en el gel es eliminado en fase 1; el 10% en la fase 2; y sólo el 3% en la fase 3. El transporte del líquido en la fase 3 es a través de la difusión de la fase gaseosa.

En la tabla 2.2 se muestran diversos sistemas producidos por el proceso sol-gel para diferentes óxidos metálicos y los precursores empleados en su elaboración.

Tabla 2.2. Materiales multicomponentes de sol-gel dispuestos para el método 2 [6].

SISTEMA	PRECURSORES
	SILICATOS BINARIOS:
SiO ₂ , B ₂ O ₃	TEOS, TMOS, B(OCH ₃) ₃ , (NH ₄) ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	sec-Al(OC ₄ H ₉) ₃
SiO ₂ , *(20-35) GeO ₂	TMOS, Ge(OC ₂ O ₅) ₄
SiO ₂ , TiO ₂	TEOS, TMOS, Ti(OC ₂ H ₅) ₄ , Ti(OC ₃ H ₇) ₄
SiO ₂ , (7-48) ZrO ₂	TEOS, Zr(OC ₃ H ₇) ₄
SiO ₂ , (1.5-10) SrO	TEOS, Sr(NO ₃) ₂
SiO ₂ , (5-40) Fe ₂ O ₃	TEOS, Fe(OC ₂ H ₅) ₃
	SILICATOS TERNARIOS:
SiO ₂ , (5-30) La ₂ O ₃ ; (80-85) SiO ₂ , 10 La ₂ O ₃ , 5 Al ₂ O ₃	Hidrosol de sílice Ludox AS, La(NO ₃) ₃ , Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, ZrOCl ₂ ·8H ₂ O
(80-94) SiO ₂ , 5 a 10 La ₂ O ₃ , 1 a 10 ZrO ₂	TEOS, TMOS, La(NO ₃) ₃ , Al(OC ₃ H ₇) ₃ , Al(OC ₄ H ₉) ₃ , ZrOCl ₂ ·8H ₂ O
(60-76) SiO ₂ , 17 a 33 ZrO ₂ , 7 NaO ₂	TEOS, Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , NaOCH ₃
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ /MgO (0.5, 0.71, 1.3)**; TiO ₂ y 5.5 LiO ₂	Al(OC ₄ H ₉) ₃ , (CH ₃ COO) ₂ Mg·4H ₂ O, (CH ₃ COO)Li·2H ₂ O, Ti(OC ₂ H ₅) ₄
SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	TEOS, Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	TEOS, AlCl ₃ , H ₃ BO ₃
SiO ₂ , CaO, P ₂ O ₅	TEOS, (C ₂ H ₅ O) ₃ P(O), Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, Ca(O ₂ C ₃ H ₇) ₂
	SILICATOS MULTICOMPONENTES:
66 SiO ₂ , 18 B ₂ O ₃ , 7 Al ₂ O ₃ , 3 BaO, 6 NaO ₂	TEOS, B(OCH ₃) ₃ , Al(OC ₄ H ₉) ₃ , Ba(OC ₂ H ₅) ₂
86.9 SiO ₂ , 5.9 B ₂ O ₃ , 2.5 Al ₂ O ₃ , 3.9 NaO ₂ , 0.7 K ₂ O	TMOS, H ₃ BO ₃ , sec-Al(OC ₄ H ₉) ₃ , NaOCH ₃ , KOC ₂ H ₅
	ÓXIDOS DE MATERIALES SIN SILICATO:
ZrO ₂ , Y ₂ O ₃	Zr(OC ₄ H ₉) ₄ , Y(NO ₃) ₃
ZrO ₂ , CaO	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , Ca(CH ₃ COO) ₂
ZrO ₂ , CeO ₂	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , Ce(NO ₃) ₃
BaTiO ₃	Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Ba(OC ₂ H ₅) ₂
LiNbO ₃	Li(OC ₂ H ₅), Nb(OC ₂ H ₅) ₅
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Y(OC ₄ H ₉) ₃ , Ba(OC ₄ H ₉) ₂ , Cu(OC ₄ H ₉) ₂
P ₂ O ₅ , Na ₂ O	TEOS, P(OC ₂ H ₅) ₃ , NaOCH ₃
B ₂ O ₃ , (14.2 y 17.9) Li ₂ O	n-B(OC ₄ H ₉) ₃ , LiOH ₃

NOTA:

- 1.- Todos los valores están dados en % peso, a menos que se indique otra cosa.
- 2.- Valores con * están en % volumen.
- 3.- Valores con ** corresponden a una razón molar.
- 4.- TEOS = Si(OC₂H₅)₄ y TMOS = Si(OCH₃)₄.

CAPÍTULO

3

BASES TEÓRICAS DE LA FASE EXPERIMENTAL

3.1. Método convencional de obtención del sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

El método convencional para la obtención del sistema incluye la fusión de los óxidos puros. El proceso de fusión está precedido por la fase de preparación de la mezcla y permite obtener una mezcla líquida caracterizada por determinadas propiedades físicas y químicas que dependen del tipo de óxidos integrados, estas propiedades se mantienen inalteradas después de la solidificación o el calcinado de esta mezcla.

Los materiales analizados y dosificados, se pulverizan y mediante transportadores de cinta, se hacen llegar a la mezcladora. En primer lugar la mezcla se realiza en seco y posteriormente, con humedad mediante pulverizadores de agua. A continuación se lleva la mezcla compacta al horno.

La fusión propiamente dicha se realiza en hornos de crisol (Apéndice II) que tienen una capacidad aproximada de 800-1000 kg. Estos hornos son generalmente cerrados para obtener una mejor calidad de la mezcla, es decir, evitar posibles contaminaciones. Los hornos son calentados por naftas o gas, ya que estos permiten alcanzar más rápidamente las temperaturas requeridas. El tiempo requerido para una fusión de crisol varía de 14 hasta 30 h y tiene carácter intermitente.

La fusión comprende tres fases distintas: fusión propiamente dicha, afinado, reposado y pulverizado. Durante la primera fase la mezcla tiende a secarse; en ella se forman carbonatos de aluminio y titanio que reaccionan con la sílice y dan origen a los silicatos de aluminio y titanio. La formación de estos se da alrededor de los 800°C aproximadamente; al aumentar la temperatura (alrededor de los 1475°C), los residuos silíceos reaccionan con los silicatos y la mezcla se funde completamente.

En la fase siguiente o de afinado se procura tener una masa más fluida y alcanzar su perfecta homogeneidad, lo que se consigue elevando la temperatura alrededor de los

1800°C (ver figura 3.1). A continuación, se facilita el reposado y la clarificación de la mezcla líquida. Durante estas fases, las partículas que han quedado en suspensión y las burbujas de gas salen a la superficie, estos residuos deben ser eliminados [10].

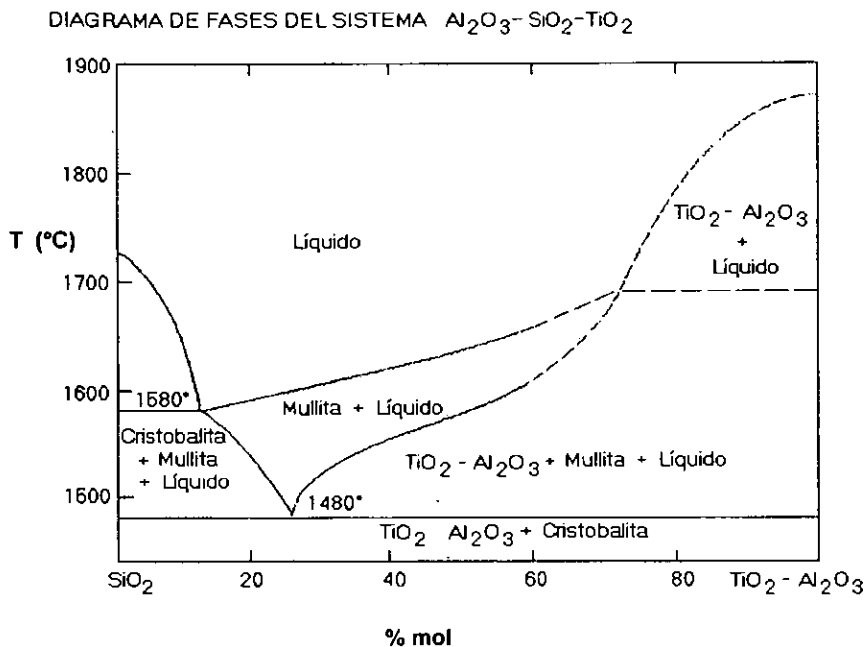


Figura 3.1. Diagrama de fases [11].

3.2. Óxidos multicomponentes obtenidos por sol-gel

3.2.1. Análisis del sistema $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$

En este estudio, un gel con una composición de cristal cerámico de $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) es examinado en términos de la conversión de gel a cristal, nucleación, cinética de cristalización y microestructura cristalina.

Experimentación:

Los polvos del gel seco, que son preparados por hidrólisis catalítica de ácido nítrico y policondensación de una solución de un alcóxido metálico multicomponente en un amplio rango de temperatura, es proporcionado como parte de un gel amarillento. La composición del cristal es cercana a la del compuesto ternario de β -espodumeno en el sistema de aluminosilicato de litio e incluye ZrO_2 y TiO_2 como agente nucleante. Para el estudio de cristalización, el gel recibido como polvo es calcinado con un flujo de aire a $0.5^\circ C/min$ hasta llegar a $640^\circ C$ y se mantiene durante 6 h, condiciones mínimas de tiempo y temperatura que se requieren para obtener un polvo orgánico libre. Para algunos experimentos el polvo del gel calcinado es fundido en un crisol de platino por 10 h a $1600^\circ C$ y enfriado con aire [3].

3.2.2. Obtención de sistemas triples de $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$

3.2.2.1. Procedimiento 1

Los cristales del sistema de óxidos $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ son muy interesantes para una gran variedad de aplicaciones debido a sus extraordinarias propiedades. Por la diversidad de contenido de TiO_2 , el índice de refracción puede ser igualado a valores deseados (generalmente altos), mientras que el coeficiente de expansión térmica puede ser ajustado a valores bajos o alrededor de cero. El contenido de ZrO_2 tiene ventajas para mejorar la durabilidad química de los cristales de silicato obtenidos por sol-gel, especialmente contra condiciones alcalinas.

Los cristales del sistema anterior no pueden ser fundidos convencionalmente sin dificultades, debido a las altas temperaturas que son requeridas y por que este sistema ternario es propenso a una fuerte separación de fases y/o cristalización. De cualquier manera, es un buen candidato para el proceso de sol-gel, especialmente si se requieren películas delgadas en sustratos de resistencia moderada al calor.

Se presentan dos métodos y se comparan cuales soluciones ternarias de alcóxido pueden ser preparadas, cuales pueden actuar como precursores para el gel cristalino

correspondiente. Además, son presentadas algunas recomendaciones sobre la cinética de reacción de las soluciones. Los últimos resultados, que en su mayoría fueron producidos por la Espectroscopia Infrarroja (IR) completan los conocimientos sobre las reacciones de soluciones ternarias y materiales sólidos del mismo sistema, que fueron obtenidos de investigaciones anteriores, por ejemplo: por resonancia magnética nuclear (RMN).

Preparación de soluciones:

El método "convencional" de preparación se lleva a cabo de acuerdo al esquema presentado en la figura 3.2. La prehidrólisis del TEOS y la adición sucesiva de los otros dos alcóxidos bajo una agitación ultrasónica, resulta ser una buena fuente, pero el proceso entero consume mucho tiempo. Se requiere de más tiempo para los pasos de enfriamiento después del tratamiento ultrasónico y de estabilización.

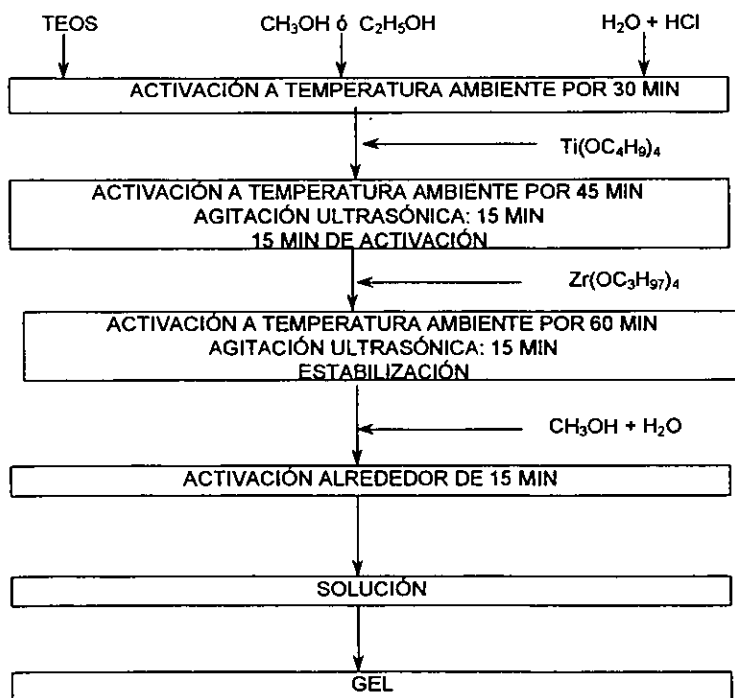


Figura 3.2. Preparación convencional de Si-Ti-Zr de soluciones de alcóxido.

Además, las soluciones preparadas no son estables por un muy largo periodo de tiempo y son sensibles a la humedad.

Un nuevo método desarrollado emplea soluciones modificadas (figura 3.3). Para este propósito la acetilacetona, el ácido acético y el etilacetoacetato son los modificadores adecuados. Estos compuestos reducen la reactividad de los alcóxidos de Ti y Zr por intercambio de ligandos que proporciona una mayor formación, disminuyendo la reacción de las moléculas. Un esquema típico del proceso de este método es presentado en la figura 3.2 para el caso de una composición como blanco de $65\text{SiO}_2:20\text{TiO}_2:15\text{ZrO}_2$.

Este método es mucho más rápido que la preparación de la figura 3.2, debido a cambios simultáneos de condiciones subsecuentes de los tres alcóxidos. Esto permite la preparación de soluciones homogéneas y altamente termoestables con un nuevo incremento a la estabilidad por humedad.

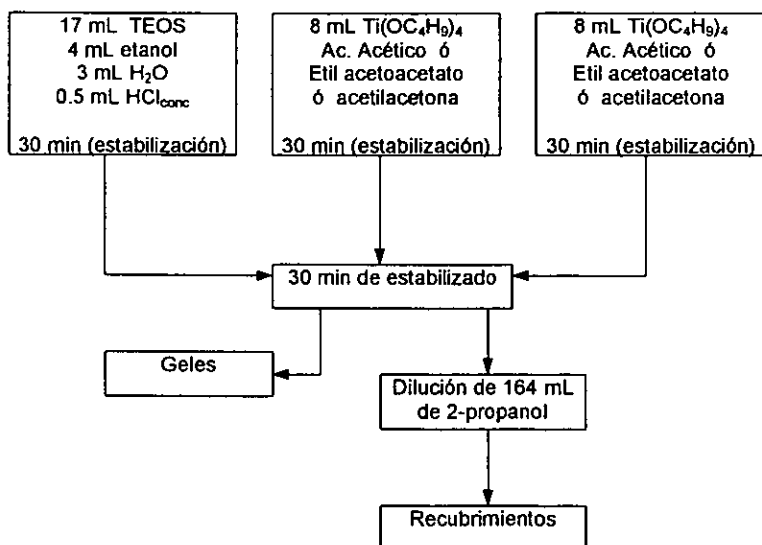


Figura 3.3. Preparación modificada usando estabilizadores.

De acuerdo al modificador empleado, la diferencia molecular alcóxido/solvente podría ser optimizada para obtener el mejor resultado. Las soluciones adecuadas, refiriéndonos, claro, a mezclas homogéneas que son convenientes para su uso en recubrimientos, pueden ser preparadas con las siguientes composiciones molares.

- (i) Soluciones estabilizadas por ácido acético-TEOS; ácido acético/Ti-butóxido = 4:1; ácido acético/Zr-propóxido = 2:1.
- (ii) Soluciones estabilizadas por acetoacetato de etilo – TEOS; etil acetoacetato/Ti-butóxido = 2:1; acetoacetato de etilo/Zr-propóxido = 2:1.
- (iii) Soluciones estabilizadas por acetilacetona – TEOS; etil acetoacetona/Ti-butóxido = 1:1; etil acetoacetona de etilo/Zr-propóxido = 1:1.

Las soluciones ternarias homogéneas se pueden obtener igual en casos donde una de las soluciones simples muestran heterogeneidad o precipitación. Después del mezclado, todos los precursores heterogéneos se desvanecen por disolución.

El uso de agentes estabilizadores en la química principal de sol-gel no es nuevo. Las soluciones de alcóxido Si-Ti son estabilizadas por acetilacetona, los geles de Cr mezclados con TiO_2 son preparados usando ácido acético como un modificador y algunos recubrimientos de TiO_2 son preparados por soluciones de propóxido de Ti que son estabilizadas con dietanolamina, por dar algunos ejemplos solamente.

El ZrO_2 es preparado con soluciones de propóxido de Zr/ácido acético o de butóxido de Zr modificado con dietilenglicol. De cualquier manera, la mayoría de todas estas investigaciones tiene que ver con sistemas simples o binarios. El uso de modificadores es aplicado por primera vez al sistema ternario $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ [12].

3.2.2.2. Procedimiento 2

Los sistemas binarios Si-Ti y Si-Zr preparados por el método sol-gel han llamado mucho la atención. La combinación Si-Ti ofrecen la posibilidad de obtener materiales con mejores propiedades, tal como los lentes graduados GRIN y bajo coeficiente de expansión

térmico. La incorporación de Zr dentro de los cristales de silicato es importante para mejorar la resistencia a la corrosión alcalina.

La incorporación homogénea de Ti y Zr en una matriz de SiO_2 es importante para obtener materiales químicos que exhiben estabilidades térmicas y mecánicas. Estas propiedades son esenciales en aplicaciones como películas delgadas y membranas.

Se han obtenido soles homogéneos de Si-Ti-Zr, donde la homogeneidad se refiere a la formación simultánea de los enlaces Si-O-Ti y Si-O-Zr (asignado por espectroscopia de FTIR) y a la transparencia de los soles durante la gelación. También se han estudiado los xerogeles y los óxidos de Si. Las estrategias experimentales utilizadas aquí fueron desarrolladas inicialmente para obtener soles poliméricos de Si-Zr y recientemente soles de Si-Ti.

Para asegurar la homogeneidad de los soles de Si-Ti-Zr se deben tomar en cuenta algunos puntos importantes del proceso sol-gel:

- ❖ La prehidrólisis del precursor de Si (TEOS) en medio ácido en dos pasos del proceso, usando una proporción molar pequeña de $n\text{H}_2\text{O}/n\text{Si}$, para obtener las especies oligoméricas del Si (el llamado sol A2), para igualar la velocidad de hidrólisis y de condensación de los precursores químicamente más reactivos del Ti y Zr, (la prehidrólisis del precursor de Si ha demostrado ser importante en la actuación de los óxidos de Si-Ti y Si-Zr usados como catalizadores en la isomerización del 1-buteno).
- ❖ Retardar la hidrólisis de TEOS usando caolín como un tamiz molecular para eliminar la mayoría de las moléculas de agua después de alcanzar un cierto grado de hidrólisis.
- ❖ El uso de acetilacetona (acacH) como agente modificante en una relación molar acac: M, 2:1 (M: Zr, Ti) para quelar los precursores de circonio y de titanio. Los grupos de acetilacetona permanecen unidos al Ti, incluso cuando están presentes cantidades grandes de agua. El acacH es el agente modificante preferido debido a que retarda eficazmente la hidrólisis de los quelatos de Ti y Zr, y controla hábilmente la polimerización.

- ❖ El empleo de isopropóxido de titanio y n-propóxido de circonio como los precursores monoméricos de Ti y Zr.

Preparación de un sol A2:

El sol A2 es obtenido mediante la hidrólisis y la condensación del TEOS usando HCl como catalizador. El TEOS se disuelve en EtOH a temperatura ambiente, se adiciona agua deionizada y HCl 1 M. El sol se agita y se calienta a 60°C durante 90 min. Las relaciones molares TEOS: EtOH:H₂O:HCl son 1.0:3.8:1.0:7 x E-4. En el segundo paso se adicionan más agua y ácido (a temperatura ambiente), para que las relaciones molares finales de TEOS:EtOH:H₂O:HCl sean 1.0:3.8:5.1:0.06, respectivamente. El sol A2 se agita durante 2 h a temperatura ambiente y se adiciona caolín (Al₂Si₂O₅(OH)₄), dejándose estabilizar por 10 min para eliminar la mayoría de las moléculas de H₂O. El sol A2 es filtrado y recuperado. Bajo estas condiciones el sol A2 está compuesto por oligómeros con un radio de 2.1 nm.

Este sol es usado para preparar los soles de Si-Ti y de Si-Ti-Zr (ver figura 3.4).

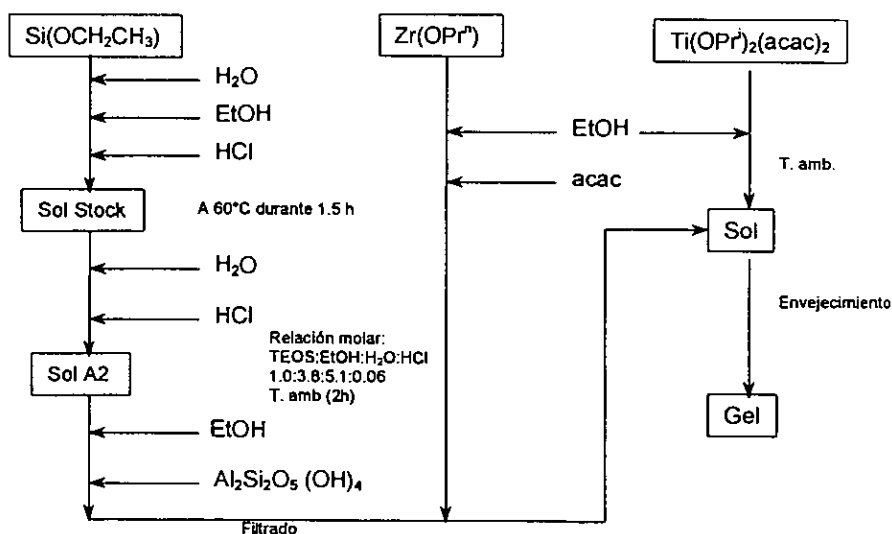


Figura 3.4. Diagrama esquemático del procedimiento experimental para la preparación del sistema Si-Ti-Zr.

En todos los casos el precursor de Si es tetraetoxisilano (Aldrich, 98%) y como solvente se uso etanol (Baker). Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente.

- Preparación de un sol de Si-Ti

Se emplearon dos precursores para el titanio, butóxido de titanio quelado con acetilacetona ($Ti[OCH(CH_3)_2]_2(acac)_2$) y etóxido de titanio ($Ti[OCH_2CH_3]_4$) ambos de Aldrich. La relación molar de Si:Ti es 91:9 y la composición del sol fue calculada para obtener 5.0 % en peso de los óxidos correspondientes después de calcinarse. Los soles son clasificados como sigue:

- Sol de acacH

El $Ti(OEt)_4$ (Aldrich, 20.0%) se queló con acacH a una relación molar acacH/Ti de 2:1. El reactivo del Si empleado es el sol A2 estabilizado por 2 h a temperatura ambiente, donde la concentración de Si es de 0.78 M. El sol A2 se agrega gota a gota (durante aproximadamente 5 h) al precursor de Ti quelado (la concentración de Ti es de 0.14 M).

- Sol de HOAc

El $Ti(OEt)_4$ se utiliza como precursor del titanio pero en este caso se empleó HOAc (Merck, 100%) para producir H_2O *in situ* para la hidrólisis via una reacción de esterificación. La relación molar $HOAc/(Si + Ti) = 2.5$. El TEOS se utiliza disuelto en EtOH como el reactivo de Si. Los reactivos de Ti y Si se mezclan a temperatura ambiente en una relación molar Si:Ti 91:9. El sol resultante se calienta a reflujo y el HOAc se agrega gota a gota (tiempo de adición: 4 h) a estas condiciones. El sol resultante se refluja durante más de una hora y se deja enfriar a temperatura ambiente.

- Sol de IP

En este caso se emplearon el $Ti(OPr)_2(acac)_2$ (Aldrich, 75%) y los soles A2 estabilizados por 2 h como especies reaccionantes. El procedimiento experimental es idéntico a la preparación del sol de acacH.

- Sol de HOAc (IP)

El precursor de Ti es el $Ti(OPr)_2(acac)_2$ y la razón molar $HOAc/(Si + Ti) = 2.5$. mientras que como reactivo del silicio se emplea el TEOS. El procedimiento experimental es idéntico a la preparación del sol de HOAc.

- Sol de Si-Ti-Zr

La relación molar de Si:Ti:Zr empleada es 61:9:30. La composición del sol se calculó para obtener 5.0% en peso de los óxidos correspondientes después de calcinarse. La técnica experimental final se desarrolló después del estudio de los soles de Si-Zr y Si-Ti [13].

3.2.3. Preparación de geles con estructura de granate

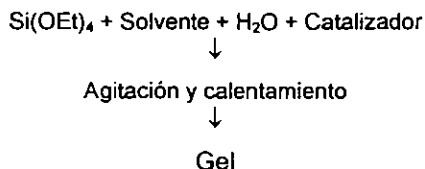
Algunas fases cristalinas presentan interesantes propiedades físicas y estructura de granate, lo que permite una muy amplia cristaloquímica. Una desventaja en la preparación de fases cristalinas en sistemas multicomponentes de granate son aquellos que requieren altas temperaturas, pues algunos componentes volátiles se pierden, lo que provoca desviaciones estequiométricas.

El objetivo de esta parte del trabajo, se dirige al estudio del efecto del sulfóxido de dimetilo (DMSO), MeOH, tolueno y diclorometano en la síntesis de granate de uvarovita ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) y tentativamente para obtener la grusovanita ($Ca_3Al_2SiO_{12}$) a presión atmosférica. La segunda fase cristalina puede ser obtenida solo a altas presiones. Si se usan tolueno y diclorometano como disolventes se forma un sistema bifásico después de agregar agua, por esto fue necesario usar una fase catalizadora de transferencia (FCT).

Experimentación:

- ❖ Formación de geles de TEOS.

El esquema de preparación de gel de TEOS y el solvente usado es el siguiente:



Los geles se obtienen después de una agitación y un calentamiento en una atmósfera de Ar empleando DMSO, MeOH, CH_2Cl_2 y tolueno como solventes. Las condiciones de preparación y apariencia del gel están listados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de preparación y apariencia de los geles de TEOS.

No	H ₂ O (ml)	Ta (°C)	H ₂ O/TEOS (mol/mol)	TPC/TEOS (mol/mol)	Catalizador	Solvente	t de reacción (días)	Apariencia
P1	1	Reflujo	2	0.1	HCl 1M	Tolueno	2	Gel homogéneo claro
P2	1	Reflujo	2	0.01	HCl 1M	Tolueno	2	Gel homogéneo claro
P3	1	Reflujo	2	-	HCl 1M	Tolueno	1	Gel homogéneo claro
P4	1	Reflujo	2	-	HCl 1M	CH_2Cl_2	1	Cuerpo poroso blanco
P5	1	Reflujo	2	0.01	HCl 1M	CH_2Cl_2	1	Cuerpo poroso blanco
P6	0.1	Reflujo	1	-	HCl 1M	MeOH	8	Gel homogéneo claro
P7	0.1	Reflujo	0.6	-	NH_3 3M	MeOH	6	Gel homogéneo claro
P8	0.2	70/80°	1.2	-	HCl 1M	DMSO	9	Gel homogéneo amarillo claro
P9	0.2	70/80°	1.2	-	NH_3 3M	DMSO	1	Gel homogéneo claro

El agua es introducida con HCl 1 M ó con NH_4OH 3 M como catalizadores. La catálisis básica se lleva a cabo solamente en DMSO y MeOH. La mezcla se somete a reflujo durante 48 h, excepto con DMSO que fue retenido entre 70 y 80°C. Para el tolueno y el CH_2Cl_2 , el FCT es introducido junto con los solventes.

❖ Síntesis de geles en los sistemas $3\text{CaO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (M = Al o Cr).

Los materiales iniciales y las condiciones de preparación están listados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de preparación de geles para sistemas multicomponentes.

No	Precursores	H ₂ O (ml)	Ta (°C)	H ₂ O/TEOS (mol/mol)	TPC/TEOS (mol/mol)	Catalizador	Solvente	t de reacción (días)
M1	CrCl ₃ ·6H ₂ O ¹ CaCl ₂ ·2H ₂ O ² TEOS ³	0.5	Reflujo	7	0.01	HCl 1M	Tolueno	3
M2	Cr(acac) ₃ ³ CaCl ₂ ·2H ₂ O TEOS	0.5	Reflujo	3	0.01	HCl 1M	Tolueno	3
M3	Cr(acac) ₃ Ca(AcO) ₂ ·H ₂ O ³ TEOS	0.5	70-80°	3	-	HCl 1M	DMSO	1
M4	Al(acac) ₃ ³ Ca(AcO) ₂ ·H ₂ O TEOS	1	70-80°	5	-	HCl 1M	DMSO	4
M5	Cr(acac) ₃ Ca(AcO) ₂ ·H ₂ O TEOS	2	70-80°	10	-	NH ₃ 3M	DMSO	4
M6	Al(acac) ₃ Ca(AcO) ₂ ·H ₂ O TEOS	3	70-80°	15	-	NH ₃ 3M	DMSO	6

Referencias: ¹ Panreac 100%, ² Jansen 100%, ³ Merck >98%

Los pasos seguidos en el proceso, son en general los mismos que con la parte previa, pero los materiales iniciales son disueltos y agregados a la mezcla de TEOS/disolvente. En este caso, es necesario para el progreso de la reacción, incrementar la cantidad de agua con respecto a la del TEOS. Los geles fueron filtrados y secados en un horno al vacío a 55°C. El secado de los geles fue quemado a 1000°C /5 días y 1200°C/24 h [14].

3.3. Generalidades del dióxido de silicio (SiO₂)

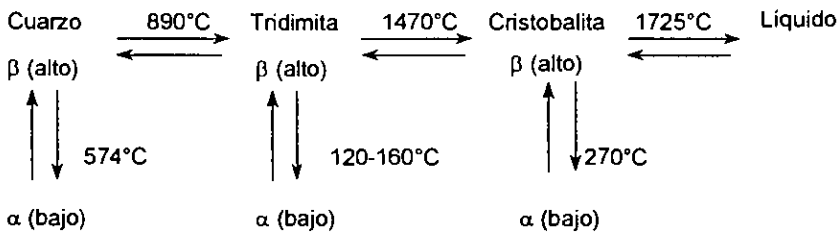
3.3.1. Descripción

El dióxido de silicio es un compuesto binario formado por un átomo de silicio y dos de oxígeno, los dos elementos de mayor abundancia terrestre; casi puro está compuesto por un 99% de sílice; el resto es óxido de aluminio, óxido férrico y agua. La sílice y los silicatos forman la mayor parte de la corteza terrestre (60% peso); se presenta ampliamente en la naturaleza como: arena, cuarzo, pedernal y diatomita.

3.3.2. Formas de la sílice

La unidad estructural fundamental de la sílice y los silicatos es el átomo de silicio (Si), que es positivo. Se conocen tres especies cristalinas de sílice: cuarzo, tridimita y cristobalita; cada una de ellas es polimórfica con sus formas estables a temperaturas distintas.

Las principales formas cristalinas de la sílice son estables a presión atmosférica y se presentan en el siguiente diagrama, donde la dirección vertical representa el fácil desplazamiento polimórfico, mientras que la dirección horizontal representa la lenta transición reconstructiva.



- ♦ **Cuarzo.** Es estable a presión atmosférica por debajo de los 870°C . Es una arena común en la naturaleza (α -cuarzo), era empleado para aplicaciones comerciales que requerían cristales. Desde entonces algunos métodos económicos utilizan técnicas hidrotérmicas para el desarrollo de la síntesis de cristales de α -cuarzo. La distribución en cuarzo alto (β -cuarzo) consiste en la interconexión tetraédrica formada, que en el interior da el cristal. La inversión térmica de cuarzo alto a bajo está acompañada por discontinuidades en muchas propiedades físicas, incluyendo: densidad, índice de refracción, poder rotatorio óptico, constante dieléctrica y coeficientes de expansión térmica.

Formas amorfas de la sílice:

El vidrio de sílice se hace fundiendo cuarzo, entre sus propiedades se encuentra la poca reactividad química y su bajo coeficiente de dilatación. La lechatelierita es un vidrio de sílice fundida naturalmente; mientras que la que se produce por la acción de

un rayo se llama fulgurita. El ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es sílice amorfa que contiene agua, es un gel mineral muy difundido y las variedades de color son muy apreciables en joyería.

- ◆ **Tridimita.** Es estable sólo entre los 867°C y los 1470°C (a esta temperatura se transforma en cristobalita). Presenta dos conversiones de alto a bajo debido a dos modificaciones de temperaturas superiores, tales modificaciones son denominadas por Sosman como: tridimita alta superior, tridimita alta inferior y tridimita inferior. Es un mineral que se encuentra con bastante frecuencia en rocas volcánicas ácidas, ordinariamente en cavidades en donde probablemente se formó por modo meta-estable a las temperaturas correspondientes al cuarzo.
- ◆ **Cristobalita.** Es la forma de la sílice que es estable a temperaturas altas, y esta estabilidad se mantiene desde los 1470°C hasta su punto de fusión (1713°C). Su conversión de la forma alta a baja se efectúa entre los 200 y 300°C . La temperatura de conversión depende de la temperatura a que la cristobalita se formó y alcanzó el equilibrio, del tipo de sílice del que se formó la cristobalita originalmente y de su historia térmica.
- ◆ **Gel de sílice.** Es una forma parcialmente deshidratada de sílice coloidal polimerizada. Este producto es un material granular, translúcido y estable. El término genérico cubre una serie de productos que varía considerablemente no sólo en sus propiedades físicas generales, sino también en las que depende de la estructura interna. Hay varios métodos de preparación, en todos ellos interviene la coagulación de sílice hidratada, obtenida al desestabilizar una solución acuosa de silicato o raramente, de algún éster de silicato.

3.3.3. Obtención común de la sílice

Puede producirse a partir de silicato soluble (vidrio de agua) por acidificación, lavado e ignición. La sílice de arco se obtiene de arena vaporizada a 3000°C en un arco eléctrico.

3.3.4. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de la sílice se resumen en la tabla 3.3

Tabla 3.3. Propiedades físicas de la sílice.

PROPIEDADES	
Sistema cristalino	
Color:	Polvo blanco o incoloro
Peso específico:	2.2-2.6
Punto de fusión (°C):	1713
Punto de ebullición (°C):	2230
Densidad:	
Sílice vítrea:	2.20
Tridimita:	2.22
Cristobalita:	2.33
Cuarzo:	2.65
Índice de refracción:	1.55

No se conoce bien la solubilidad de la sílice en el agua a temperatura ordinaria, se han hallado valores de 0.016% en peso a 25°C y 0.021% en peso a 90°C pero con sílice amorfa. La solubilidad del cuarzo en agua es estable, sin embargo, se disuelve hasta 0.062% en peso a 300°C y 0.085% a 368°C.

3.3.5. Propiedades químicas

La sílice es, en todas sus formas, resistente a los agentes químicos. Combina químicamente con la mayoría de los óxidos metálicos.

El cuarzo y la sílice son insolubles en todos los ácidos excepto en el fluorhídrico formando SiF_4 volátil. Las soluciones de álcalis cáusticos o de carbonatos alcalinos frías, tampoco afectan al cuarzo y al vidrio de sílice, en las soluciones hirvientes la sílice amorfa se disuelve con bastante rapidez, el vidrio de sílice se afecta lentamente y el cuarzo casi no se altera. Ambos se volatilizan en forma de SiCl_4 calentándolas con tricloruro de fósforo o tetracloruro de carbono, al calentarlos con azufre se forma SiS_2 .

Tabla 3.4. Reacciones entre compuestos de halogenuros y sílice.

Compuestos de halogenuros	Productos	Condiciones
HF	SiF ₄	Lentamente a 150°C
FNO	SiF ₄ , N ₂ O ₃	Cuantitativamente
SeOF ₂	SiF ₄ , SeO ₂	Cuantitativamente
BrF ₃	SiF ₄ , O ₂ , Br ₂	Térmicamente
BF ₃	SiF ₄ , (BOF) ₃ SiF ₄ , (SiOF ₂) _n	cíclico, Descarga de microondas
CF ₃ CF ₃	(BOF) ₃ , B ₂ OF ₄ , F ₂ BOSiF ₃	
BCl ₃ , S ₂ Cl ₂ , PCl ₃	SiF ₄ , CO, CO ₂	A 800°C
	SiCl ₄	A temperaturas elevadas

3.3.6. Usos y aplicaciones

La diversidad de formas de sílice y sus propiedades conducen a un amplio rango de aplicaciones. Revisiones sobre el uso incluyen sílice vítrea y cristalina, sílice en soles, sílice en geles y precipitados de sílice, y sobre sílices pirogénicas y geles de sílice.

- ♦ **Sílice cristalina.** La arena de cuarzo es ciertamente, la principal materia prima para la producción de vidrio. La cristobalita y el β-cuarzo son usados en cerámicas, es decir cerámicas producidas por la cristalización controlada de vidrios. El sílice es el principal constituyente de las cerámicas. Por ejemplo, ladrillos refractarios contienen sílice y cantidades pequeñas de Al₂O₃ que son usados como protectores de hornos que trabajan a temperaturas mayores de 1600°C. La arena o harina de sílice (cuarzo molido) es la materia prima para la formación de silicatos solubles, tal como silicato de sodio, el cual es considerado como de gran importancia en la industria química.
- ♦ **Sílice vítrea.** La sílice es la materia prima básica en la industria del vidrio. Por su resistencia térmica (hasta 1000°C) y química, la sílice vítrea es usada en cristalería de laboratorio, en hornos y calentadores radiantes, y como envolvente de lámpara. Las fibras de sílice son utilizadas en instrumentos de precisión, como por ejemplo: aparatos de expansión térmica y simetría. Las películas delgadas de sílice vítrea son aplicadas para componentes dieléctricos de superficies integradas. Debido a su transparencia óptica, particularmente en la región ultravioleta, la sílice vítrea es aprovechada para prismas ópticos, células, ventanas y otros componentes ópticos. Una aplicación de importancia creciente es el uso de la sílice vítrea en guía de ondas

ópticas aprovechadas para telecomunicaciones a larga distancia.

- ♦ **Sílice amorfa.** Los soles de sílice son empleados para modificar las propiedades fraccionarias de las fibras, como fortalecedor de polímeros, como agente de viscosidad, como componente de revestimientos, en fortalecimiento de compuestos orgánicos e inorgánicos y como agentes de pulido. Un uso interesante de partículas finas como agente de pulido es en la preparación de obleas de silicio para aplicaciones en semiconductores. Es necesario un pulido extremo para obtener los circuitos que están encima de las obleas y obtener las dimensiones más pequeñas posibles. El mecanismo de pulido es generalmente considerado como un procedimiento químico y no como un procedimiento mecánico; el alto pH del sol acelera la oxidación de la superficie del silicio, seguido por la sustracción mecánica de la capa oxidada bajo la acción de partículas de sílice. Un aspecto benéfico es que los abrasivos son químicamente similares para la existencia del material pulido, reduciendo la probabilidad de impurezas que pudieran afectar las propiedades eléctricas del chip final.
- ♦ **Geles de sílice.** Son empleados para modificar la viscosidad, la adhesividad y la tixotropía de ciertos líquidos, como adsorbentes y soportes catalíticos y para otras propuestas relacionadas. La aplicación comercial de geles como absorbentes es muy extenso. Los hidrogeles son usados en el refinamiento de aceites comestibles para absorber los fosfolípidos, cantidad de metales y detergentes. La capacidad de absorción depende de la facilidad de hidratación de los adsorbentes, así también el mejor funcionamiento demanda un control cuidadoso de la humedad contenida en el sistema. El hidrogel de sílice en combinación con la alúmina ha sido aprovechado para uso depurador de aceite de cocina para alargar su vida y realzar la calidad de las frituras.

Los geles de sílice son también utilizados como absorbentes selectivos en columnas de cromatografía. Es necesario una excepcional distribución de tamaño de partículas para prevenir una excesiva presión posterior y así producir una afilada cresta en el cromatograma. El precipitado de sílice no es adecuado porque los aglomerados dejan de funcionar más fácilmente que las partículas concentradas halladas en los geles. La

pureza alta es también importante para prevenir las impurezas de los productos separados. La distribución de tamaño de poro debe ser coincidente para la separación. La superficie de la sílice frecuentemente reacciona con un silano para crear una fase inversa empacada, así llamada porque la secuencia de elusión de solutos es lo inverso que para un empacado en fase normal, es decir, una sílice que no ha sido procesada.

3.3.7. Gel de sílice como catalizador

El gel de sílice es un catalizador no específico que aumenta la velocidad de reacción sólo en los casos en que pueda aprovecharse la gran superficie interna del gel. Sin embargo, hay algunas reacciones en las que el gel muestra una actividad considerable como catalizador de contacto. Como era de esperar, éstas son principalmente reacciones en las que se forma o se consume agua, tales como la esterificación y la hidrólisis en los nitrilos. Otros ejemplos son la reacción de los alcoholes alifáticos y de los fenoles con aminas o amoniaco para formar aminas superiores y la hidrólisis de haluros arílicos para formar fenoles. Reacciones que no se incluyen en este grupo son la halogenación de cadenas laterales unidas a núcleos aromáticos y la formación de cloruro de acetileno a partir de ceteno y cloruro de hidrógeno.

El gel de sílice también se usa en mezclas con otros catalizadores o como soporte de ellos. Una combinación con gel de sílice y óxido de torio deshidrata el ácido fórmico con un rendimiento de 90-95% de monóxido de carbono. En la hidrólisis de halogenuros arílicos, el cobre, el cloruro cúprico y otros haluros metálicos con un soporte de gel son más eficaces que el gel solo. El sodio metálico o el óxido de platino, depositados sobre el gel poco denso, catalizan la oxidación de los aldehídos y de los alcoholes. Un catalizador comercial para oxidar naftaleno y obtener anhídrido ftálico con un rendimiento de 90%, contiene pentóxido de vanadio sobre una base de gel de sílice. Para ciertas reacciones como la oxidación de dióxido a trióxido de azufre, se utilizan catalizadores de platino y de gel de sílice. Existen catalizadores patentados que tienen un gel de sílice como portador.

Ciertos geles plurales en los que el gel de sílice forma un gel simultáneamente con otras sustancias o reaccionan realmente con ellas, forman catalizadores muy útiles. El más

conocido es el catalizador de sílice y alúmina empleado para el cracking del petróleo. Este catalizador es producido por varios fabricantes en grandes cantidades mediante la precipitación de alúmina de una sal soluble en presencia de un hidrogel de sílice, el producto terminado contiene de 10-13 % de alúmina. Los estudios químicos demuestran que el catalizador es bastante ácido para ser donador de protones y su actividad parece estar relacionada íntimamente con la movilidad de los protones. Aún no se conoce bien la razón de esto. Pero de algún modo ha de relacionarse con la asociación muy íntima de los óxidos. El estudio con rayos X y otros datos indican que se efectúa una combinación química entre los óxidos en este y otros tipos de catalizadores para el cracking, ya se sabe que la actividad de los componentes es muy baja cuando están separados.

3.3.8. Sílice en la producción de pigmentos

La sílice para pigmentos se obtiene del cuarzo o del trípoli (de yacimientos de esqueletos silíceos de plantas acuáticas unicelulares). Recientemente se ha introducido una sílice sintética coloidal como pigmento; la sílice procedente de organismos acuáticos se llama tierra de diatomeas, diatomita, trípoli o harina de fósil. La sílice procedente del cuarzo se conoce como sílice amorfa que sirve para distinguirla de la sílice de diatomeas. El cuarzo para la sílice de la calidad de pigmento se clasifica después de extraerlo del yacimiento. Con frecuencia se calcina y se vacía en agua para facilitar la trituración y la molienda subsiguientes. Por último se gradúa en clasificadores de agua, separadores con aire o tamización.

La sílice de calidad de pigmento tiene una absorción de aceite de 20 a 37 kg de aceite por 100 kg de pigmento; en alguna de las calidades menos finas queda retenido hasta 5% sobre un tamiz del número 325. La sílice es muy abrasiva y difícil de moler o dispersar en los vehículos usuales para pinturas, propiedad que reduce su utilidad como pigmento.

3.3.9. Aplicaciones en el campo de los revestimientos

Algunos de los productos del gel de sílice se usan como auxiliares en el ramo general de los revestimientos. Aditivos importantes empleados para producir un acabado mate en las

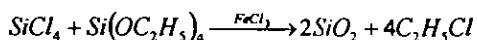
lacas, para barnices de resinas alquídicas y de estas resinas con urea, se conocen como "agentes deslustradores".

Otros geles de este grupo al asociarse con pigmentos en revestimientos especiales y como agentes de carga evitan la formación de terrones en materiales higroscópicos o que tienden a aglomerarse; debido a que presenta baja densidad (240-336 g/dm³) y una extraordinaria finura en sus partículas (entre 1-20 μ de diámetro) [16].

3.3.10. Preparación de sílice por sol-gel

El tetracloruro de silicio no reacciona con el dietiléter, isopropiléter y THF, así mismo el benzaldehído no reacciona con el tetracloruro de silicio hasta después de 8 días a 110°C; de cualquier manera, el uso de una cantidad de cloruro de hierro (III) como catalizador, permite que la reacción se lleve a cabo y se forme un monolito negro después de 45 min a 100°C. La aparente discrepancia (gelación en 2 días a 110°C), puede deberse al uso de un tubo cerrado, lo que generó una presión interna proporcionando así condiciones de reacción más favorables.

Se han llevado a cabo una serie de experimentos para estudiar el efecto del nivel de catalizador y de la temperatura de reacción entre el tetracloruro de silicio y el TEOS. Tomando como fundamento trabajos anteriores en los que se establece que el tetracloruro de silicio no reacciona con el TEOS, la sílice puede ser obtenida en presencia de un catalizador.



Como la carga de catalizador se reduce, el tiempo de gelación se incrementa como es de suponerse. El análisis de IR indica la producción de siloxano (Si-O-Si), debido a que presenta bandas de vibración a ~1220 (sp,vs), 1080 (m), 950 (m), 810 (m) y 525 cm⁻¹ (s). La alta producción, resultado de TGA y el IR sugieren la presencia de precursores no reactivos y/o de producto atrapado, también indicado por un fuerte olor después de un lavado uniforme con cloruro de hidrógeno. Una gran pérdida de peso entre 40 y 150°C

puede presentarse probablemente de la evaporación de residuos orgánicos libres. Una gran pérdida de peso observada entre 300 y 450°C puede presentarse debido a una nueva condensación y/o degradación térmica latente de residuos orgánicos. Como la carga de catalizador es reducida, las pérdidas de peso debido a los residuos orgánicos es también reducido, las razones precisas de esto no son conocidas. Resultados similares están fundados en el estudio de los efectos de la temperatura de reacción en la síntesis sol-gel. Como la temperatura de reacción es reducida, el tiempo de gelado se incrementa, pero esta no muestra claramente pérdidas de peso. En base a estos resultados podemos concluir que un nivel de catalizador de 0.8% peso de cloruro de fierro (III) a una temperatura de reacción de 90°C ofrece el mejor balance entre una reacción rápida y el tiempo suficiente para la homogeneización de las especies reactantes.

El análisis XRD después de la calcinación del sistema a 90°C/0.8% de catalizador muestra un extenso pico en el ángulo inferior del examen, lo que indica un material amorfo exhibiendo un orden de rango bajo. El EDX muestra un bulto debido a la homogeneidad entre silicio y oxígeno, el resto del EDX se mantiene relativamente constante en todas partes. Los sistemas catalizados (0.8% y 1.0%) son calcinados para investigar su cristalización. El sistema con catalizador (1.0%) tiene restos amorfos después de 18 h a 700°C, pero cristaliza con mezcla de cuarzo hexagonal y cristobalita tetragonal después de un tiempo adicional de 18 h a 1000°C, aunque algunos vidrios de sílice aún están presentes. El sistema con 0.8% de catalizador se cristaliza directamente a una mezcla de cuarzo y cristobalita después de 24 h a 1000°C, una temperatura de 700°C es obviamente muy baja para que ocurra la desvitrificación de sílice por ello es necesario mantenerlo durante 18 h a 1000°C para debilitarlo y que ocurra una desvitrificación completa de la sílice. Incrementando el tiempo de calcinación a 24 h, se incrementa la proporción de la fase cristalina a una mezcla de cuarzo y α -cristobalita, pero esto puede no ser cuantificado. No se detecta β -cristobalita. El espectro IR después de la calcinación muestra que los picos fuertes de sílice normalmente presentes a ~ 1220 y 950 cm^{-1} son desviados un poco a frecuencias altas de entre 1370 y 1030 cm^{-1} , respectivamente, tal vez como un resultado de la cristalización. La banda de absorción IR a $\sim 618\text{ cm}^{-1}$, que es característica de la α -cristobalita, presenta una mayor definición y claridad [2].

3.4. Generalidades de la alúmina (Al_2O_3)

3.4.1. Descripción

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril. Ciertas piedras preciosas, como el rubí y el zafiro son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados; se pueden fabricar piedras artificiales por fusión de la oxhídrita. La alúmina (Al_2O_3) se halla también en forma de óxidos hidratados, que son los componentes de la bauxita y de la laterita (ésta consta principalmente de hidróxidos de aluminio y hierro, sílice y menores porciones de otros óxidos).

3.4.2. Formas, caracterización y obtención común

- ♦ Alúmina (corindón). Se usa principalmente en la producción de aluminio metálico, para lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita y de que se puede refinar económicamente, ésta es la principal sustancia comercial de la que se obtiene la alúmina. Por medio del proceso Bayer se hace la refinación de la bauxita y se produce la α -alúmina sin otras fases cristalinas ésto si se calientan por varias h cualquiera de las alúminas hidratadas puras o γ -alúmina 1250°C o más.

Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme a la necesidad. Una de las características notables de la α -alúmina es su dureza, 9 de la escala de Mohs, por consiguiente puede servir como abrasivo.

Entre otras aplicaciones de la α -alúmina es conveniente mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componentes de vidrios de poca dilatación térmica y de

vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no haya carbonato.

- ♦ **Alúmina tabular.** Se prepara calentando alúmina calcinada por el proceso Bayer, a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. Se obtiene en tamaños que varían desde terrones de unos 25 mm hasta polvo pasado por el tamiz número 300. Debido a su punto de fusión relativamente alto, a su poca contracción y a su inercia química, esta alúmina es conveniente como material refractario para altas temperaturas. Tiene mucha aplicación en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en condiciones de servicio rudas. La alúmina tabular es un material excelente para cuerpos de aisladores eléctricos, para la industria de radio y para cuerpos aisladores de bujías de encendido para aviones y automóviles.

Se usa también como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a muy altas temperaturas. Aunque se emplea alúmina refinada para cuerpos refractarios, se hacen ladrillos refractarios y otras formas con alúmina menos pura.

- ♦ **β -alúmina.** Hay referencias de una forma llamada β -alúmina, Ridway y sus colaboradores observaron que esta alúmina sólo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, ó $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$.
- ♦ **γ -alúmina.** Cuando se calientan a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el α -monohidrato, pierden su agua combinada y a 900°C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada γ -alúmina. Calentando la alúmina a más de 1000°C se convierte en α -alúmina. En consecuencia, la γ -alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de γ -alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos X cambia en complejidad

y precisión de líneas al aumentarse la temperatura de calentamiento. En la literatura se mencionan las alúminas γ y algunas otras variedades de γ o alúminas afines. La creciente perfección de la estructura cristalina de la γ -alúmina, por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristalitas. En determinadas condiciones de formación, particularmente con tensión de más de 100 voltios, el recubrimiento anódico formado sobre el aluminio contiene γ -alúmina, según indican las imágenes de difracción de rayos X.

3.4.3. Propiedades físicas

Varían según el método de preparación, es un polvo blanco (bolas o terrones de distintos tamaños), tiene un peso específico de 3.4 a 4, su temperatura de fusión es 2030°C. ES insoluble en agua, difícilmente soluble en ácidos minerales y alcalisis fuertes. Las propiedades físicas de la alúmina se resumen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Propiedades físicas de la alúmina.

Forma de alúmina	Fórmula	Nombre del mineral	Estructura cristalina	Índice de refracción	Densidad
α -alúmina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corindón	Hexagonal	$\epsilon=1.76, \omega=1.768$	4.0
γ -alúmina	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	Cúbica	$\eta=1.696$	3.4
α -monohidrato	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Boehmita	Ortorrómbica	$\alpha=\beta=\gamma=1.624$	3.0
β -monohidrato	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Diásporo	Ortorrómbica	$\alpha=1.702, \beta=1.722, \gamma=1.75$	3.4
α -trihidrato	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Gibbsita (fidrargilita)	Monoclínica	$\alpha=\beta=1.566, \gamma=1.587$	2.42
β -Trijidrato	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bayerita	-	-	2.5

3.4.4 Propiedades químicas

A continuación se muestran las reacciones para obtener la alúmina:

- 1) $\text{AlO-OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{AlO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AlO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^-$
- 4) $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ (Calcinación a 1200°C)

3.4.5. Usos y aplicaciones de la alúmina

3.4.5.1. La alúmina como catalizador y portador de catalizadores

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen. Los tipos muy absorbentes o alúminas activadas se expanden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos de catalizadores fijos. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación. Las formas comerciales tienen entre 100 y 400 m² de área por gramo. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza, pero algunas variedades solo llegan a 0.1% o menos. Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional contra el calor y conservan su área a 800°C.

Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto. Esta clase de alúminas tienen actividad para muchas otras reacciones, por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desflouración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores comerciales son mezcla de dos o más sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que entra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área, mayor estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores de la deshidrogenación, como la conversión de butano en butadieno, así como la deshidrogenación cíclica, fuente de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos. Los metales de actividad catalítica, como el níquel, hierro, cobalto y platino se emplean como soporte de alúmina con el fin de elevar su potencia de hidrogenación y de síntesis.

La alúmina tabular es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran

estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole, por ejemplo se pueden convertir el naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con un soporte de alúmina. La alúmina tabular se obtiene en variedades con menos de 0.05% de carbonato sódico. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para el intercambio de calor o reserva de calor en reacciones catalizadas. Bolas de alúmina tabular calentadas a alta temperatura por combustión superficial se usan en el cracking térmico de gases de hidrocarburos para la obtención de olefinas.

La alúmina empleada como portador de catalizadores puede modificar notablemente la función del catalizador, aunque por sí misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostener la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y costo de la composición.

La alúmina activada es empleada comercialmente en procesos catalíticos como un catalizador, sustrato catalítico, o aditivo modificante. Sirve como catalizador en el proceso Claus para recuperar azufre del H_2S que provienen de operaciones de proceso de gas natural o refinerías de petróleo.

3.4.5.2. Alúminas adsorbentes

Aquí se incluyen dos materiales muy similares, cuyas aplicaciones se deben a su gran extensión de superficie. Estos materiales son: la alúmina activada que se obtiene activando por medio del calor el producto del proceso Bayer y la bauxita activada que se prepara por activación directa de la bauxita.

- ♦ **Alúmina activada.** Es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura suficiente para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. La sustancia comercial viene en granos gruesos, en terrones, bolas y tabletas de diversos tamaños. Una de las aplicaciones

más importantes que tiene esta sustancia es la desecación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad. Además de esta aplicación, se emplea la alúmina activa para secar líquidos como: alcoholes, benceno, refrigerantes (como el freón) y particularmente útil para desecar y mantener aceites de transformadores y de lubricación. Además de extraer la humedad, la alúmina activada reduce la acidez y obra como clarificador del aceite que se filtra por ella.

- ♦ **Bauxita activada.** Se prepara calentando la bauxita selecta en condiciones reguladas para producir un material poroso y absorbente, similar en muchos aspectos a la alúmina activada. Para escoger la bauxita se consideran su composición y su estructura; su contenido aluminoso es principalmente trihidrato de alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}(\text{OH})_3$. Para muchas aplicaciones es necesario que contenga poco hierro, lo que se consigue en parte mediante la selección y en parte por calentamiento seguido de separación magnética. Por lo general se desea que el producto activado se presente en forma de terrones o gránulos que resistan la atracción durante la manipulación y el uso, propiedad que depende de la estructura de la mena original.

Antes de efectuar la activación, se seca la bauxita para extraerle el agua no combinada, y luego se desmenuza para eliminar partículas finas y clasificar el producto en los tamaños de grano que se desee. La activación térmica es de mucha importancia para determinar la extensión de superficie y la actividad del producto. Los usos de la bauxita activa son semejantes a los de la alúmina activada, aunque no siempre son idénticos.

Uno de los primeros usos de la alúmina activada, era la extracción de vapor de agua a partir de gases y ésta a resultado ser una aplicación trascendental. Bajo condiciones de equilibrio la alúmina adsorbe una cantidad creciente de agua como la humedad relativa del incremento del gas de contacto. Al 50% de humedad relativa, por ejemplo, una buena calidad de alúmina activada puede absorber un nivel de agua de 15 a 20% o más de su propio peso. La alúmina activada por calentamiento a más o menos 252°C bajo condiciones pequeñas de humedad relativa, toda el agua es sustraída esencialmente, y la alúmina es devuelta a su estado original. Este ciclo de absorción-

regeneración puede ser repetido cientos de veces con pequeña deterioración del absorbente. Los sistemas industriales de secado a contracorriente emplean este acercamiento cíclico, pero generalmente son diseñados para reducir la carga de agua, puesto que los tiempos del ciclo económico son también cortos para ser establecido un equilibrio. Otra consideración dentro de los techos grandes de secadores industriales es la cantidad de calor generado, el cual llega a 46 kJ/mol (11 kcal/mol) de agua adsorbida. Una estrategia común es operar los sistemas de secado bajo presión.

3.4.5.3. Alúmina como abrasivo y refractario

La alúmina calcinada ordinaria que resulta del proceso Bayer, tiene muchos usos como abrasivo. Sus propiedades se pueden modificar variando la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula. Ciertas calidades se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapados de cromo.

La alúmina fundida de pureza ordinaria, producida en horno de arco eléctrico, tiene muchas aplicaciones como material abrasivo y para preparar materiales refractarios. Hay dos tipos principales de abrasivos artificiales: el carburo de silicio y el óxido de aluminio, que se complementan en los usos, y en general, no compitiendo entre sí. Por ejemplo, por su gran fragilidad, el carburo de silicio se usa para desgastar materiales de baja resistencia a la tracción, como la fundición de hierro y el aluminio, y los abrasivos de alúmina, en virtud de su gran tenacidad, se usan sobre materiales de gran resistencia a la tracción, como el acero. Por muchos años la producción de abrasivos de alúmina fundida ha sido por término medio de dos o tres veces mayor que la de carburo de silicio.

Para la fabricación de la alúmina fundida ordinaria, la materia principal es la bauxita calcinada y se emplean las mejores calidades, que contienen hasta 90% de Al_2O_3 . El tamaño varía de unos 13 mm para abajo, pero no es conveniente que contenga demasiado material fino (aproximadamente que pase por el tamiz número 65). La reducción de los óxidos extraños, que contienen la bauxita para dejar únicamente la proporción adecuada en el producto se efectúa por medio del coque. Se prefiere el coque de petróleo, pero se usa también el metalúrgico y aún la antracita. Una carga típica puede ser la siguiente: bauxita calcinada (de 88 a 90% de pureza) 89%; virutas de hierro 9%; coque de petróleo 2%. Los metales que resultan de la reducción de estos óxidos se

separa de la alúmina fundida añadiendo virutas de hierro, recortes de clavo, etc., en proporción suficiente para que la aleación de hierro que se forme conserve su propiedad magnética y sea más densa que la alúmina. Los óxidos extraños que quedan en al alúmina fundida producen un efecto notable en la estructura y en las propiedades del producto y por tanto, es necesario regular bien la proporción de la mezcla y la cocción en el horno.

El análisis aproximado es el siguiente: 95% de Al_2O_3 , 1.0 a 1.5% de SiO_2 , 0.15 a 0.4% de Fe_2O_3 y 3.8 a 4.2% de TiO_2 . Debe tener brillante lustre céreo y constar de cristales grandes. Cuanto mayor es la proporción de óxidos extraños que contiene, tanto más oscuro es el producto; pero pasado cierto límite (especialmente de dióxido de silicio), mengua rápidamente la calidad. Se cree que el dióxido de titanio produce un marcado efecto de tenacidad del producto.

3.4.5.4. Aplicaciones cromatográficas

La alúmina activada ha sido utilizada por muchos años en la separación de varios compuestos orgánicos por cromatografía de fase normal debido a su naturaleza y características de superficie hidrofílica. Recientemente han sido desarrollados recubrimientos de superficie estable, los cuales han presentado propiedades hidrofóbicas en la superficie de las partículas. Estos recubrimientos, acoplados con tecnología mejorada para producir partículas de la medida permitida de alúmina, para competir en intercambio de cromatografía de fase inversa. Comparado con la sílice, el material dominante de empaque en fase inversa, la alúmina ha mostrado mejor estabilidad química a niveles de pH moderadamente altos, los cuales conducen a una ventaja natural para las separaciones en este rango de pH.

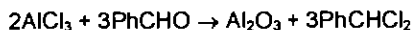
3.4.5.5. Membranas

Han sido reportadas membranas constituidas por películas de alúmina activada menores de $20\ \mu$ de espesor. Estas películas son inicialmente sedimentadas mediante la tecnología sol-gel, desde soles de pseudo bohemia, y subsecuentemente calcinadas para producir tamaños de poro controlado en un rango de 2 a 10 nm. Los sistemas de membranas

inorgánicas basados en este tipo de películas y soportes en sustratos de sólidos porosos han sido introducidos comercialmente, las cuales presentan una mejor estabilidad mecánica y térmica que las membranas orgánicas. Las películas de alúmina activada comprenden solo una parte minúscula del sistema total [16].

3.4.6. *Obtención de Al₂O₃ por el método de sol-gel*

Un gran número de sistemas de alúmina de sol-gel no hidrolítico son investigados usando tricloruro de aluminio con un oxígeno donador a razón de 2:3 molar. El benzaldehído reacciona con tricloruro de aluminio para formar un monolito bronceado oscuro en ausencia de un catalizador, pero se obtiene una producción pobre (27%) y el TGA muestra una pérdida de peso de 22%, indicando una reacción incompleta. El análisis IR confirma que se ha formado un óxido.



El tricloruro de aluminio no reacciona con el THF ni con el dietiléter, en ausencia de un catalizador, pero la adición de cloruro de hierro (III) al 1% produce un sólido negro en menos de 24 h a 110°C con THF, reflejando la alta reactividad del aluminio comparada con la de la sílice. El espectro de IR indica la formación de aluminio por la presencia de bandas de absorción a 110 y 800 cm⁻¹ correlacionando las vibraciones Al-O; de cualquier manera, se obtiene una producción pobre (39%) y una gran pérdida de peso (54%) es observada por el TGA.

La reacción estequiométrica inicial de diisopropiléter con tricloruro de aluminio en ausencia de un catalizador, da un gel disuelto en un lavado de acetona, tal vez debido a la formación de organocloroaluminato. En presencia de diclorometano como disolvente, se forma un monolito moreno oscuro (según resultados de Comiu y otros en experimentos con tubos sellados). El espectro IR indica la presencia de alúmina. Este resultado aparentemente sorprendente puede surgir de una solidificación prematura de especies intermedias en la reacción bien cuidada, con consecuentes pérdidas de movilidad y reactividad [2].

3.5. Generalidades del dióxido de titanio (TiO_2)

3.5.1 Descripción

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo. Estos cristales son esencialmente dióxido de titanio puro, pero contienen pequeñas cantidades de impurezas, tales como hierro, cromo y vanadio, los cuales lo hacen más oscuro. El rutilo es estable termodinámicamente a cualquier temperatura y es una de las dos menas más importantes del titanio.

3.5.2. Caracterización y obtención

La anatasa y rutilo son producidos comercialmente, mientras que la brookita ha sido producida por calentamiento de dióxido de titanio amorfo, el cual es preparado a partir de un titanato de alquilo o titanato de sodio, con hidróxido de sodio o potasio en una autoclave a 200-600°C por varios días.

Hay tres métodos para obtener el TiO_2 de sus minerales: 1) hidrólisis térmica de soluciones de sulfato (comprende seis operaciones básicas: digestión y disolución del mineral, clarificación, hidrólisis para precipitar óxido de titanio hidratado, filtración y lavado del óxido hidratado, calcinación, tratamiento de acabado y molienda del pigmento), cloruro o nitrato de titanio; 2) neutralización de solución de fluoruro de titanio con amoníaco (el mineral se trata con fluoruro o bifluoruro de amónico (NH_4HF_2)); y 3) reacción de vapores de tetracloruro de titanio con un gas que contenga oxígeno (reacción de oxidación en fase de vapor).

Recientemente una nueva forma polimorfa de dióxido de titanio: $\text{TiO}_2(\text{B})$, ha sido demostrada, la cual es formada por la hidrólisis de $\text{K}_2\text{T}_{14}\text{O}_6$ a partir de $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seguido por la subsiguiente calcinación o deshidratación a 500°C.

3.5.3. Propiedades físicas

El dióxido de titanio es estable a temperaturas ordinarias, polvo blanco o negro (depende de su pureza), es relativamente insoluble: en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo los ácidos sulfúrico y fluorhídrico concentrados y calientes lo disuelven. No se afecta por los gases, particularmente los que se encuentran en la atmósfera, pero en ciertas condiciones y en presencia de materia orgánica se convierte en óxidos inferiores. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Propiedades físicas del dióxido de titanio.

PROPIEDAD	Anatasa	Rutilo	Brookita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortrorrómbico
Color	Blanco o negro	Blanco	-
Punto de fusión (°C)	-	1825	-
Densidad	3.90	4.27	4.13
Índice de refracción	2.52	2.72	2.73
Dureza (Mohs)	5.5-6.0	7.0-7.5	5.5-6.0
Calor específico (cal/g°C)	0.169	0.169	-
Conductividad eléctrica en el aire (mho/cm):			
A temperatura ambiente:	-	10^{-13} - 10^{-14}	-
A 500 °C:	$5.5 \cdot 10^{-8}$	-	-
A 1200 °C:	-	0.12	-

3.5.4. Propiedades químicas

Se forman óxidos reducidos al tratar TiO_2 con gases reductores (hidrógeno, monóxido de carbono, etc.) a temperaturas moderadamente altas (600-900°C). El dióxido de titanio reacciona con carbono y nitrógeno a elevadas temperaturas y forma carburos, nitruros y carbonitruros. También reacciona con otros óxidos metálicos, para la formación de los llamados titanatos.

3.5.5. Usos y aplicaciones

El dióxido de titanio es el único compuesto de titanio de uso general como material pigmentario. Se encuentra en el comercio en dos tipos que difieren por la forma de sus

cristales: anatasa y rutilo. Las dos modificaciones cristalinas se caracterizan por índices de refracción elevados: 2.55 para la anatasa y 2.72 para el rutilo. El elevado índice de refracción se debe a la opacidad y al elevado poder de cubrimiento de estos pigmentos blancos. El dióxido de titanio se suministra como material puro y en mezcla con 70% ó 50% de sulfato de calcio.

Los pigmentos compuestos son de dos tipos: 1) pigmentos coalescidos, en los cuales una anhídrita (CaSO_4) de fino tamaño de partícula se suspende en una solución de sulfato de ilmenita y se hace precipitar el óxido de titanio hidratado sobre la superficie de la anhídrita; estos productos han de calcinarse a temperaturas altas; 2) pigmentos de mezcla, en los cuales se mezcla una papilla acuosa de anhídrita y grados pigmentarios "calcinados" de óxido de titanio; después se quita el agua a la mezcla y esta se calcina ligeramente para asegurar que en el producto final quede anhídrita y no yeso.

El dióxido de titanio inicialmente estaba en forma cristalina anatasa. Sólo después de que la fabricación del dióxido de titanio se había estado realizando por este mismo proceso durante aproximadamente quince años, se encontraron procedimientos para la preparación de la forma cristalina de rutilo. En virtud de su índice de refracción mayor, la forma de rutilo ofrece ventajas en capacidad de cubrimiento y en opacidad y por consiguiente, presenta ventajas económicas sobre la anatasa y otros pigmentos blancos. A fines de la década de los treinta se ofreció al comercio el primer pigmento de dióxido de titanio en la forma rutilo, aunque no tenía la calidad deseada, el pigmento poseía propiedades que lo hacían útil para las pinturas y esmaltes de color para uso en intemperie.

El dióxido de titanio es el pigmento blanco más importante en las aplicaciones industriales modernas: pinturas, plásticos, caucho, linóleo y telas enceradas. Se usa mucho por sus excelentes propiedades de cubrimiento, estabilidad e inercia para casi todos los aglutinantes orgánicos y por sus buenos valores de blancura y brillo. Después de su introducción comercial, a pesar del mal color del material fabricado en los primeros años, su uso se extendió rápidamente obteniendo con esto, mejoras en la calidad de las pinturas en los últimos años. Estas fueron el resultado de la introducción oportuna del dióxido de titanio y del desarrollo concurrente en la tecnología de las lacas, aceites

secantes, barnices, resinas sintéticas y secantes metálicos solubles.

3.5.6. Dióxido de titanio no pigmentario

EL dióxido de titanio no pigmentario se obtiene en un tamaño de partícula más fina o más grueso que el producto para pigmento. El uso del producto más grueso para fines no pigmentarios es preferible por muchas razones, entre las cuales se encuentran: mayor facilidad de manejo, menos formación de polvo, facilidad de mezclarlo con otros productos y control de su contracción cuando se calienta al fuego como cuerpo cerámico.

Los fabricantes de esmaltes porcelánicos utilizan grandes tonelajes de dióxido de titanio muy puro y grueso. Este producto no sólo comunica a los esmaltes resistencia a los ácidos, sino que además, a causa de sus excelentes propiedades de opacificación, permite aplicar el esmalte en capas más finas con el consiguiente aumento de resistencia a la flexión y ahorro de costo y peso. En la manufactura de un esmalte porcelánico, se incorpora el TiO_2 al lote original, generalmente en cantidad de 10-20% en peso. Se funde entonces el lote hasta que quedan disueltos todos los productos. Posteriormente, el material fundido se apaga en agua. El producto resultante, llamado *frita*, es un vidrio transparente sobresaturado de TiO_2 . Entonces se suspende la frita en agua y se muele. La papilla resultante (llamada *barbotina*), se aplica al metal base por inmersión o por rociado. El objeto base ya recubierto se vuelve a calentar para fundir la frita pulverizada y que se adhiera al metal. Durante este calentamiento, el TiO_2 cristaliza en el vidrio sobresaturado y de este modo da al esmalte la opacidad deseada.

Otro uso cerámico del TiO_2 está en el campo de los componentes de equipo electrónico. En las instalaciones de radio y televisión se usan mucho los condensadores de TiO_2 y, por su eficiencia, son muy útiles en unidades en miniatura, como los audífonos para sordos. Se fabrican componentes dieléctricos por compresión del polvo de rutilo muy puro en la forma deseada y calentando la pieza prensada hasta sintetizar las partículas. Como la humedad es perjudicial a las propiedades eléctricas de la mayoría de los materiales, las piezas se calientan a fuego, a temperatura alta, para eliminar porosidad. Muchas veces se agregan aditivos al TiO_2 para cambiar sus propiedades eléctricas o sus propiedades de elaboración.

El mineral rutilo se usa como aditivo en recubrimientos de varillas de soldadura y como ingrediente en la manufactura de fibra de vidrio. El producto natural se utiliza en estos casos porque las impurezas del Fe no perjudican al producto acabado. Un reciente adelanto en el campo del titanio es la producción de cristales grandes de rutilo. Como estos cristales son muy puros, sus propiedades difieren de las de los cristales de rutilo natural. Los cristales sintéticos se forman en un proceso similar (Vermeuil), que se usa para fabricar zafiros y rubíes sintéticos. Los monocristales de rutilo se forman haciendo caer una a una partículas de TiO_2 por una llama oxidrica y dejando que las gotitas fundidas caigan sobre un pedernal móvil. Al retirar de la zona caliente del horno el pedestal, el material fundido se solidifica en la forma de un monocristal. Estos cristales crecen luego hasta un peso de unos 20 g. Su uso principal es como materias de gemas sintéticas. Gracias a su índice de refracción alto, las gemas de esta materia talladas son muy brillantes y muestran una cantidad poco común de color espectral [16].

3.5.7. Producción de Titanía por el proceso sol-gel

La síntesis de la titanía se evaluó usando tetracloruro de titanio con cierto número de oxígenos donados. Varios sistemas de reacción han sido estudiados con anterioridad, el más importante de estos es el empleo de un recipiente de reacción "abierto" en lugar de un tubo sellado. El tetracloruro de titanio es un poderoso ácido de Lewis, por lo que no requiere la adición de un catalizador.

La reacción de haluro de titanio con el benzaldehído da como resultado un monolito de color negro oscuro que, desprende ciertos vapores cuando se expone al aire, lo que indica la presencia ya sea de algún precursor que no reaccionó, o de un producto de reacción o intermedio (tal como un organoclorotitanato). Cuando el producto es lavado con acetona se lleva a cabo una reacción exotérmica, lo que lleva a cambios de color severos. Dado que el tetracloruro de silicio reacciona con el benzaldehído (en presencia de un catalizador para formar sílice) y el tricloruro de aluminio forma un óxido con el mismo oxígeno donado en ausencia de un catalizador, es de sorprender la aparente falta de reactividad del tetracloruro de titanio. Esto puede ser un ejemplo de solidificación

prematura de productos intermedios que requieren de una temperatura de reacción más alta para fundirse y permitir con ello que proceda una nueva reacción.

El estudio de las dos reacciones finales involucra la eterólisis de tetracloruro de titanio. El producto inicial de la reacción de diisopropiléter es soluble en etanol (gelación aparente en 6 h a 110°C), pero después de un secado a 150°C por tres días al vacío se favorece la insolubilidad. El proceso de secado completa claramente la reacción en este caso. En los casos del diisopropil y dietiléter, el producto es alto (>90%) y las pérdidas de peso bajas (<16%), según el TGA, y el análisis IR muestra la formación de titanio con bandas vibratorias de Ti-O a 975 (sp,vs), 750(b, sh, m) y 440 cm^{-1} (w) [2].

3.6. Trabajos previos de obtención del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

3.6.1. Utilización del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en recubrimientos

Un recubrimiento de óxido de Si-Al-Ti hecho mediante el proceso de sol-gel es aplicado como un recubrimiento óptico para alta temperatura.

3.6.1.1. Experimentación

El proceso de sol-gel es empleado para preparar un recubrimiento de óxido de Si-Al-Ti en un sustrato de SiO_2 . El sol se realiza usando tetraoxisilano (Aldrich 98%), acetilacetona de aluminio (Aldrich 99%) e isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich 97%), agua destilada y propanol. Esta solución se ajusta a un pH de entre 2-3 con ácido nítrico concentrado (HNO_3). El recubrimiento se aplica a un sustrato de sílice fundida utilizando un proceso de recubrimiento giratorio. La solución es aplicada gota a gota y el sustrato se recubre girando a razón de 3000 rpm. El sustrato cubierto de óxido de Si-Al-Ti es tratado con aire caliente a una razón de calentamiento de 1°C/min hasta 90°C, se mantiene durante 60 min y se recalienta a razón de 1°C/min hasta llegar a 850°C y nuevamente se mantiene por espacio de 60 min [5].

3.6.2. Utilización del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en guía de ondas

Las capas guiadas son deseables como un anfitrión para iones de Er^{3+} para amplificación óptica, la co-adición de silicio-titanio con P_2O_5 o Al_2O_3 favorece el desempeño de la fluorescencia y los altos niveles de adición. Ambos inhiben la retención de OH con incrementos en la concentración de P_2O_5 , de cualquier manera, el pico Si-O-Ti se reduce, posiblemente debido a la segregación. El Al y el P se adicionan al sol como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y P_2O_5 disueltos en etanol.

La nanoporosidad de las partículas puede ser estudiada midiendo el índice de refracción en atmósferas húmedas y secas. La temperatura de densificación (en la que los índices húmedo y seco convergen) decrece con el incremento de los niveles de Al_2O_3 . Se cree que el alto índice para el 5% de $\text{AlO}_{1.5}$ analizados a 950°C son anormales, y resulta del efecto polar de la hidroxilación de la superficie del poro. Las películas con una composición de $93\text{SiO}_2:7\text{TiO}_2:10\text{AlO}_{1.5}$ fueron examinadas por Espectroscopio Raman, y la no cristalización, se funda en el análisis del RTA por 1 min e incluye el análisis a 1150°C .

Un ejemplo indica que la reducción de la humedad durante el centrifugado puede ser importante para promover la homogeneidad. Esto mismo es estudiado para la preparación de películas de $93\text{SiO}_2:7\text{TiO}_2:10\text{AlO}_{1.5}$ haciendo una reducción normal y artificial de la humedad, empleando una cámara de centrifugado. La película resultante es observada en un microscopio óptico usando un campo oscuro de iluminación, con la luz retrodifundida medida por un detector fotónico en la abertura de la cámara. Aunque un tratamiento de calentamiento mejora la homogeneidad, la importancia de la humedad está fuertemente confirmada. Para el fosfosilicato, el control de la humedad no es necesario, el recocido por 1 min a 1150°C es suficiente para remover la heterogeneidad visible.

Finalmente, otros ejemplos emplean una composición de $93\text{SiO}_2:7\text{TiO}_2:10\text{AlO}_{1.5}$ para la capa guía. El índice medido a 633 nm da un Δn para este sistema de 4.6% [4].

3.6.3. Producción de lentes GRIN con el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Una técnica de sol-gel ha sido recientemente usada para crear barras de cristal con un índice de inclinación radial de buena calidad con el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. La técnica involucra un lixiviado ácido del gel de silicio multicomponente para crear un lente GRIN de TiO_2 dentro del gel. Este gel es posteriormente fijado, secado y sintetizado para crear cristales GRIN. El producto es altamente refractario, tiene muy bajo coeficiente de expansión térmica y posee propiedades ópticas apropiadas para uso en redes de imágenes y fibras ópticas.

3.6.3.1. Procedimiento experimental

Un gel de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es sintetizado utilizando un procedimiento de estabilización para la preparación del gel silíceo multicomponente de alcóxidos metálicos. El tetrametoxisilano (Huls Petrarch Systems), metanol, N,N-dimetilformamida, isopropóxido de titanio y el di(sec-butóxido) de aluminio quelado con éster acetoacético (Productos Alfa) son usados sin necesidad de una purificación posterior. Con una agitación vigorosa, son adicionados 118.5 mL (0.796 moles) de TMOS a una solución que contenga 191.3 mL (4.723 moles) de metanol y 191.3 mL (2.47 moles) de N, N- dimetilformamida en un matraz de bola de 1000 mL. Después de 20 min son adicionados a la mezcla reactante 14.4 mL de HCl 0.1 M. Se estabiliza durante 30 min y se adiciona una mezcla de 13.6 mL (0.046 moles) de isopropóxido de titanio y 28.52 g (0.094 moles) del precursor de aluminio quelado. Se agita durante 1 hora para que se lleven a cabo las reacciones de hidrólisis y de policondensación. Finalmente se adicionan 53.7 mL (2.98 moles) de agua para completar las reacciones. La gelación se lleva a cabo en unas cuantas horas [18].

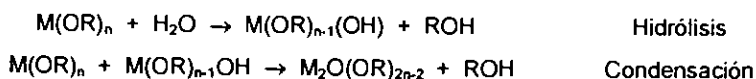
3.7. Modelo de carga parcial

La reactividad química de los alcóxidos metálicos ofrece un rango muy amplio de posibilidades de modificación química de los precursores moleculares.

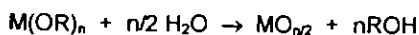
Todo el proceso de hidrólisis y condensación puede ser dirigido de una forma diferente para obtener nuevos productos.

Los parámetros más importantes parecen ser la reactividad de los nuevos ligandos hacia la hidrólisis, la distribución de cargas en el nuevo precursor molecular y los números de coordinación del átomo de metal.

El proceso sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos, como materiales de inicio. Después de la hidrólisis y la condensación se obtienen una red macromolecular de óxido. Estas reacciones son usualmente descritas como sigue:



El conjunto de las reacciones es:



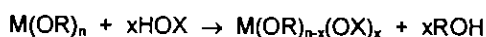
Los aditivos químicos son siempre usados para mejorar el proceso y obtener mejores materiales. Los aditivos pueden ser solventes moleculares, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizadores o Aditivos Químicos para el Control de Secado.

Algunos de los aditivos más comunes, tal como el ácido acético o la acetilacetona podrían reaccionar químicamente con alcóxidos a nivel molecular, dando origen a nuevos precursores moleculares.

Dependiendo de la interacción entre una molécula nucleofílica y el átomo metálico electrofílico, las reacciones de adición o sustitución pueden dar lugar a especies moleculares más o menos estables. La reactividad química de estos precursores moleculares puede ser analizada empleando el Modelo de Carga Parcial, basado en el principio de igualamiento del estado de electronegatividad de Sanderson.

3.7.1. Descripción general del modelo

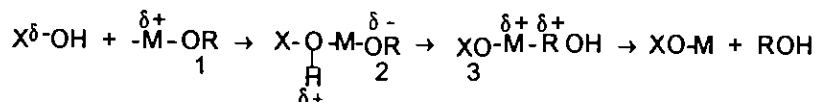
Los alcóxidos metálicos son generalmente especies muy reactivas debido a la presencia de grupos de *alcóxi* electronegativos creando átomos metálicos altamente propensos al ataque nucleofílico. Su reacción con moléculas XOH contienen grupos reactivos *hidroxi* que pueden ser escritos como sigue:



Dependiendo de la naturaleza química de X, para reacción correspondiente a la hidrólisis ($X=H$), para la condensación ($X=M$) o para la modificación química ($X=R'$).

Una asociación de sustitución podría ser descrita siguiendo un proceso de tres pasos:

1. Adición nucleofílica de grupos XOH sobre el átomo metálico cargado positivamente.
2. Transferencia del protón dentro del estado de transición $M(OR)_n(XOH)$ de la molécula ingresada al resto de grupos *alcóxi*.
3. Salida de las especies protonadas cargadas positivamente.



El proceso completo depende de la distribución de cargas en el alcóxido y del estado de transición $(HOX)-M-(OR)_n$. Básicamente el átomo de metal (M) y el resto del grupo ROH tienden a ser cargados positivamente.

Una descripción más exacta de la química involucrada en estas reacciones requiere un conocimiento de la distribución de cargas sobre los átomos.

La transferencia de electrones ocurre cuando los átomos se combinan para dar una molécula. Esta transferencia depende principalmente de la diferencia de electronegatividad entre los átomos. De acuerdo con el modelo, la electronegatividad x_i de

un átomo varía linealmente de acuerdo con esta carga parcial δ_i y esta transferencia de electrones debe detenerse cuando todas las electronegatividades tienen el mismo valor llamado electronegatividad media x^{media} .

Para una molécula ($p_1x_1 \cdot p_2x_2 \dots p_kx_k$) x^{media} , esta dada por:

$$x^{\text{media}} = \left(\sum_i p_i \sqrt{x_i^0} \right) / \left(\sum_i p_i / \sqrt{x_i^0} \right) \dots (1)$$

X_i^0 es la electronegatividad del átomo neutro X y k una constante que depende de la escala de electronegatividad ($k = 1.36$ en unidades Pauling).

La carga parcial δ_i , de cada átomo esta dada entonces por:

$$\delta_i = (x^{\text{media}} - x_i^0) / k v x_i^0 \dots (2)$$

Este modelo da un estimado razonable del cambio de entalpía involucrado en estas reacciones químicas. De cualquier manera éste no toma en cuenta la importancia de las variaciones de entropía, el efecto del impedimento estérico ni la estabilización de resonancia [19].

Un valor negativo (-) indica estabilidad de la especie y, por lo tanto esta tiende a estar fuertemente unida a la molécula.

Un valor positivo (+) involucra inestabilidad de la especie y, por ello esta puede ser fácilmente eliminada de la molécula.

3.7.2. Aplicación del modelo

En las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 se reportan las cargas parciales de algunas de las especies que pueden generarse durante el proceso de polimerización, del sistema Si-Al(acac)-Ti(acac). Se observa que las cargas parciales del acacH, son negativas en todos los casos lo cual significa que tiende a permanecer unido a los átomos metálicos. Cabe resaltar que las uniones Ti(acac) son débiles si se les compara con las uniones Al(acac).

Tabla 3.7. Cargas parciales para el titanio.

Especie	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Ti(OEt) ₄	0.6261	-0.1565			
Ti(OEt) ₃ (acac) ₃	0.6652	0.0795	-0.3013		
Ti(OEt) ₂ (acac) ₄	0.6722	0.1215	-0.2288		
Ti(OEt)(acac) ₅	0.6781	0.1572	-0.1670		
Ti(acac) ₆	0.6832		-0.1138		
Ti(OEt) ₃ (acac) ₂ (OH)	0.6656	0.0817	-0.2974	-0.3160	
Ti(OEt) ₂ (acac) ₃ (OH)	0.6739	0.1318	-0.2110	-0.3043	
Ti(OEt)(acac) ₄ (OH)	0.6808	0.1731	-0.1397	-0.2947	
Ti(acac) ₅ (OH)	0.6865		-0.0790	-0.2866	
Ti(OEt) ₃ (acac) ₂ (H ₂ O)	0.6625	0.0628	-0.3300		-0.1909
Ti(OEt) ₂ (acac) ₃ (H ₂ O)	0.6709	0.1138	-0.2420		-0.1723
Ti(OEt)(acac) ₄ (H ₂ O)	0.6779	0.1560	-0.1692		-0.1569
Ti(acac) ₅ (H ₂ O)	0.6838	0.1915	-0.1079		-0.1440
Ti(OEt) ₂ (acac) ₂	0.6587	0.0400	-0.3694		
Ti(OEt)(acac) ₃ (OH)	0.6712	0.1154	-0.2392	-0.3081	
Ti(OEt)(acac) ₃ (H ₂ O)	0.6667	0.0880	-0.2865		-0.1817
Ti(acac) ₃	0.6726		-0.2242		
Ti(OEt) ₂ (acac)(OH)	0.6560	0.0237	-0.3976	-0.3095	
Ti(OEt) ₂ (acac)(H ₂ O)	0.6521	0.0000	-0.4384		-0.2138

Tabla 3.8. Cargas parciales para el aluminio.

Especie	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{OBU}^{\delta})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3$	0.4828	-0.1609			
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3(\text{acac})_3$	0.5237	0.2991	-0.4337		
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_2(\text{acac})_4$	0.5352	0.4280	-0.3478		
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})(\text{acac})_5$	0.5467	0.5578	-0.2209		
$\text{Al}(\text{acac})_6$	0.5584		-0.0930		
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3(\text{acac})_2(\text{OH})$	0.5214	0.2732	-0.4990	-0.3432	
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_2(\text{acac})_3(\text{OH})$	0.5348	0.4231	-0.3525	-0.3234	
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})(\text{acac})_4(\text{OH})$	0.5482	0.5744	-0.2047	-0.3035	
$\text{Al}(\text{acac})_5(\text{OH})$	0.5618		-0.0556	-0.2833	
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$	0.5194	0.2510	-0.5207		-0.2312
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_2(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})$	0.5326	0.3987	-0.3764		-0.2007
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})$	0.5458	0.5476	-0.2308		-0.1699
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_2(\text{acac})_2$	0.5592		-0.0840		-0.1389
$\text{Al}(\text{acac})_5(\text{H}_2\text{O})$	0.5199	0.2559	-0.5159		
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})(\text{acac})_3(\text{OH})$	0.5367	0.4454	-0.3308	-0.3205	
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})$	0.5332	0.4055	-0.3697		-0.1993
$\text{Al}(\text{acac})_3$	0.5501		-0.1833		
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3(\text{acac})(\text{OH})$	0.5108	0.1544	-0.6151	-0.3589	
$\text{Al}(\text{OBU}^{\delta})_3(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})$	0.5086	0.1291	-0.6397		-0.2563

Tabla 3.9. Cargas parciales para el silicio.

ESPECIE	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	0.3222	-0.0805			
$\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{acac})$	0.3364	0.0215	-0.4014		
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$	0.3478	0.0970	-0.2710		
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})_3$	0.3562	0.1553	-0.1705		
$\text{Si}(\text{acac})_4$	0.3629	0.2015	-0.0907		
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})(\text{OH})$	0.3493	0.1071	-0.2535	-0.3101	
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})_2(\text{OH})$	0.3601	0.1818	-0.1246	-0.2926	
$\text{Si}(\text{acac})_3(\text{OH})$	0.3680	0.2370	-0.0294	-0.2798	
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})$	0.3447	0.0752	-0.3087		-0.1864
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$	0.3558	0.1526	-0.1751		-0.1582
$\text{Si}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})$	0.3642		-0.0756		-0.1371
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})$	0.3377	0.0270	-0.3918		
$\text{Si}(\text{acac})_2$	0.3556		-0.1778		
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})(\text{OH})$	0.3543	0.1417	-0.1939	-0.3020	
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})$	0.3480	0.0484	-0.2686		-0.1779

Por otro lado en las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 se observa que el EtOH y Bu^sOH cambian su valor de $\delta(-)$ a $\delta(+)$. Esto significa que los grupos OEt y OBU^s son removidos durante la hidrólisis. La funcionalidad de las especies con $\delta(\text{OEt})$ y $\delta(\text{OBU}^s) = (+)$ es inferior que las especies con $\delta(\text{OEt})$ y $\delta(\text{OBU}^s) = (-)$. La funcionalidad se refiere al número de grupos OR que pueden ser removidos durante la hidrólisis. Comparando $\delta(\text{Al})$, $\delta(\text{Ti})$ y $\delta(\text{Si})$ de los precursores alcóxidos metálicos, se observa que la carga parcial de Ti es 0.6261, la del Al es 0.4828 y la del Si es 0.3222. Estos valores indican claramente la velocidad de hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$ son mucho mayores que la velocidad de hidrólisis del $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Cabe mencionar que el Modelo de Carga Parcial es un método estadístico que proporciona una pauta para establecer el orden de adición de los precursores, pero no genera más datos sobre cómo obtener soles homogéneos.

CAPÍTULO

4

PUNTO DE CONDENSACIÓN MÍNIMA

4.1. Gelación

Un sol se vuelve gel cuando puede soportar una tensión elástica, definida como punto de gelación o tiempo de gelación (t_g). Un incremento en la viscosidad acompaña la gelación. Un sol congelado dentro de un polímero de estructura particular en el punto de gelificación, puede cambiar apreciablemente con el tiempo, dependiendo de la temperatura, solvente y condiciones de pH o de la extracción del solvente [6].

4.2. Propiedades próximas al punto de gelación

Una de las manifestaciones de la transición sol-gel es una modificación extensiva de las propiedades viscoelásticas del material. En la frecuencia cero, la viscosidad diverge como un acercamiento al borde, hasta que el módulo elástico aparece como promotor del punto de gelación. Un grupo de polímeros incrementa en tamaño, los sistemas pasan desde un líquido más y más viscoso a un sólido viscoelástico como un infinito de conglomerados [26].

4.3. Teorías de gelación

La teoría clásica de polimerización es útil para visualizar las condiciones de gelificación. Este modelo rinde un grado de reacción (p_c) de una tercera parte en el tiempo de gelación para especies químicas que tienen funcionalidad igual a cuatro, las otras dos terceras partes están disponibles y por consiguiente juegan un papel subsecuente. Este valor es pequeño ya que la evidencia experimental representa el grado mínimo de reacción antes que la gelación pueda ocurrir. Los resultados experimentales indican $0.6 < p_c \leq 0.84$ para los sistemas de sol-gel de sílice.

4.4. Tiempo de gelación (t_g)

El tiempo de gelación va cambiando propiamente con la química de sol-gel. Un método para medir t_g , determina la respuesta de la viscoelasticidad del gel como una función de la velocidad de corte. La figura 4.1 muestra el cambio en la tangente de pérdida, en el momento de la gelación. La gelación ocurre a magnitudes diferentes durante el avance de la reacción. Por ejemplo, en la polimerización de TMOS, éste es hidrolizado para alcanzar el t_g si las condiciones experimentales favorecen a un polímero ramificado en lugar de uno lineal.

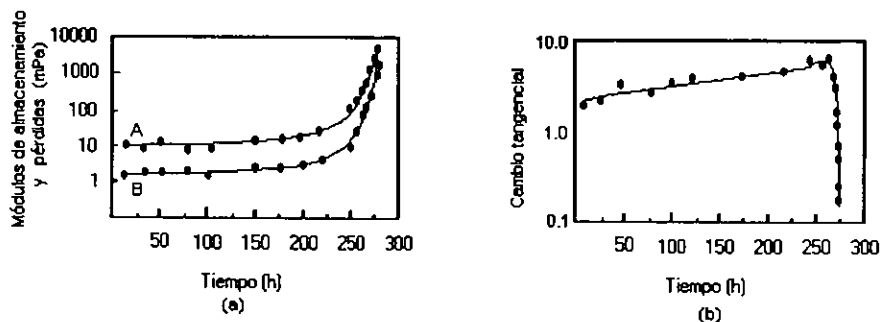


Figura 4.1. Cambio tangencial como una medida del tiempo de gelación para un sol de sílice: (a) Módulo de pérdida A, almacenaje B, como función del tiempo de envejecimiento para una relación molar $H_2O/TEOS$ de 20 y una relación molar de $HNO_3/TEOS$ de 0.01 y (b) cambio tangencial como una función del tiempo de envejecimiento.

La curva que representa la dependencia de tiempo de gelación en la solución teniendo un pH máximo alrededor del punto isoeléctrico de la sílice ($pH \approx 2$) y uno mínimo cerca de un pH 5-6. La molécula de solvente más grande y larga, tiene el tiempo de gelación más grande. Análogamente en el grupo alcoxi se presenta la misma circunstancia.

La cantidad de agua empleada para la hidrólisis tiene una influencia en el tiempo de gellificación. Para una razón molar (R), de agua:alcóxido de silicio de 2, el t_g es

aproximadamente siete horas cuando el proceso de gelación se lleva a cabo a 70°C y se emplea HF como catalizador; para $R = 8$, el t_g disminuye a 10 minutos. Para un contenido bajo de agua, aumenta la cantidad de agua en la hidrólisis disminuyendo el tiempo de gelación, aunque éste es un efecto de la dilución. Para contenidos de agua más altos, el tiempo de gelación aumenta debido a la cantidad de agua.

Las propiedades del gel acabado son determinadas por el tamaño de las partículas primarias en el momento que son conglomeradas en el interior de la red del gel, llamado punto de gelación (o tiempo de gelación). Usualmente lo definimos como el punto en el cual la acumulación dentro del sol forma una red tridimensional que puede soportar un esfuerzo elástico. La transformación de sol a gel no está muy bien definida porque ésta ocurre como un incremento continuo de la viscosidad. La concentración de las partículas primarias en la solución afecta las propiedades físicas del gel incluyendo la compactación de la red del gel, el pH, concentración de sales, temperatura y tiempo durante el cual el gel es envejecido hasta humedecerse, y la presión mecánica o fuerzas cortantes aplicadas al gel antes de o durante el secado. Adicionalmente, las propiedades físicas son influenciadas por la temperatura, presión, pH, contenido de sales, tensión superficial del medio líquido y su estado de evaporación desde los poros del gel, tiempo y tipo de la atmósfera en la cual el gel es calentado después de secarlo. El tipo de catalizador usado en la gelación puede tener efectos significantes sobre la cinética del proceso y la estructura del gel formado.

4.5. Estructura del gel

El sistema evoluciona desde un sol, donde las partículas individuales actúan débilmente entre sí, en un gel que es una red continua que ocupa el volumen total. Las técnicas disponibles para seguir la evolución estructural, a escala nanométrica de redes de sol-gel permitiendo la determinación de una longitud característica de la partícula (el radio de giro de Guinier, o radio electrónico de giro), una dimensión fractal que da información sobre la estructura del polímero (ramificación vs. lineal) y el mecanismo de crecimiento. Estudios de dispersión muestran que los soles en medio ácido desarrollan una estructura más lineal con menos ramificación, considerando que los sistemas en medio básico desarrollan favorablemente estructuras ramificadas [6].

CAPÍTULO

5

CARACTERIZACIÓN DEL SOL

Los análisis de caracterización que se aplicaron al sol obtenido fueron:

- ❖ Espectroscopia Infrarroja (IR)
- ❖ Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)
- ❖ Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)
- ❖ Área Superficial y Porosidad (Isotermas de adsorción-desorción, y distribución de tamaño de poro por los métodos BJH y HK)

5.1. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR), es una de las técnicas espectroscópicas más comúnmente usada por los químicos. Simplemente, la espectroscopia es la medida de diferentes frecuencias IR absorbidas por una muestra que se encuentra posicionada en la trayectoria de un haz IR. La meta principal del análisis espectroscópico IR es determinar los grupos funcionales que se encuentran presentes en la muestra. Los diferentes grupos funcionales absorben frecuencias características de radiación IR. Empleando varios accesorios de muestreo, los espectrómetros pueden aceptar varios tipos de muestras como gases, líquidos y sólidos. Así, la espectroscopia es una herramienta importante y popular para la elucidación estructural y para la identificación de compuestos.

5.1.1. Rango de frecuencia IR y presentación de espectros

La radiación IR se extiende sobre una sección del espectro electromagnético dando números de onda de entre los 13000 y los 10 cm^{-1} , o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm .

La posición de la absorción IR es generalmente presentada ya sea como números de onda (ν) o como longitud de onda (λ). El número de onda define el número de ondas por

unidad de longitud. Así, el número de onda es directamente proporcional a la frecuencia, así como a la energía IR absorbida. Las unidades del número de onda son cm^{-1} , esta unidad es la más usada por los aparatos modernos. En contraste, la longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia y a la energía asociada con su absorción.

La información de la absorción IR se presenta generalmente en forma de una gráfica con la longitud o el número de onda en el eje "x" y la intensidad de absorción o porcentaje de transmitancia en el eje "y" (ver figura 5.1).

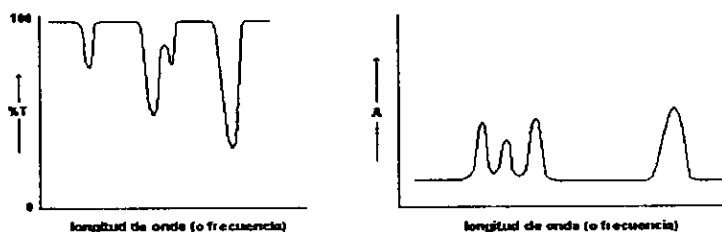


Figura 5.1. Representación gráfica de un espectro.

La transmitancia (T), representa una relación entre la energía radiante transmitida por la muestra (I) y la energía radiante de referencia (I_0). La absorbancia (A) es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia.

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

El espectro de transmitancia proporciona un mejor contraste entre las bandas fuertes y débiles debido a que sus rangos de transmitancia van de 0 a 100% T mientras que, los de la absorbancia van de infinito a cero.

La región IR se divide comúnmente en tres pequeñas áreas: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano (ver tabla 5.1).

Tabla 5.1. División de la región IR.

	IR Cercano	IR Medio	IR Lejano
Número de onda	13000-4000 cm^{-1}	4000-200 cm^{-1}	200-10 cm^{-1}
Longitud de onda	0.78-2.5 μm	2.5-50 μm	50-1000 μm

Por lo general se usa la región IR media. El IR lejano requiere el uso de materiales y fuentes ópticas especializadas, ésta región IR se usa para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos pesados (número atómico mayor de 19) y proporciona información útil para estudios estructurales tal como conformación y movimientos de la red cristalina de las muestras. La espectroscopia IR cercana, requiere de una mínima preparación de las muestras y ofrece un rápido análisis cuantitativo sobre el consumo o destrucción de la muestra.

5.1.2. Teoría de absorción IR

A temperaturas por encima del cero absoluto, todos los átomos en las moléculas presentan continuos movimientos vibratorios, cuando la frecuencia de una vibración específica es igual a la frecuencia de la radiación IR aplicada directamente a la muestra, la molécula absorbe la radiación.

Cada átomo presenta tres grados de libertad (movimientos), que corresponden a algunos movimientos dentro de los tres ejes de las coordenadas cartesianas (x, y, z). Una molécula polimérica de "n" átomos tiene 3n grados de libertad totales. De cualquier manera, los tres grados de libertad son necesarios para describir los movimientos de translación, movimientos de la molécula entera a través del espacio. Adicionalmente, los tres grados de libertad corresponden a la rotación de la molécula entera. Por consiguiente, el resto (3n-6) de los grados de libertad son movimientos constantes, es decir, movimientos fundamentales para moléculas no lineales. Las moléculas lineales poseen (3n-5) modos vibracionales fundamentales debido a que solo requiere de dos grados de libertad para describir la rotación. Entre los 3n-6 ó 3n-5 movimientos vibracionales fundamentales (también conocidas como modos normales de vibración), aquellos que producen un cambio total en el momento dipolar darán como resultado una

actividad IR y los que dan cambios de polarizabilidad producirán un aumento en la actividad Raman. Naturalmente, algunas vibraciones podrían producir ambas actividades.

El número total de bandas de absorción observadas es generalmente diferente del número total de vibraciones fundamentales. Esto se deduce debido a que algunos modos no presentan actividad IR y una simple frecuencia puede provocar que un modo produzca más de un movimiento. Contrariamente las bandas adicionales son generadas por la aparición de sobre frecuencias (superiores a las fundamentales), combinación de frecuencias fundamentales, diferencia de frecuencias fundamentales, acoplamiento de interacciones entre dos frecuencias de absorción fundamentales, y acoplamiento de interacciones entre vibraciones fundamentales y por sobre frecuencias o por combinación de bandas (resonancia de Fermi). Las intensidades de las sobre frecuencias de combinación, y de la diferencia de bandas son menores que las de las bandas fundamentales. La combinación y la mezcla de todos los factores crean un único espectro IR para cada compuesto.

Los principales tipos de vibraciones moleculares son de estiramiento y flexión. Varios tipos de vibraciones se ilustran en la figura 5.2. La radiación IR es absorbida y la energía asociada con esta absorción se convierte en cualquiera de estos tipos de movimiento. La absorción involucra discretos niveles de cuantización de energía. De cualquier forma, los movimientos vibracionales individuales están acompañados por otros movimientos rotacionales.

5.1.3. Espectrómetros de Transformada de Fourier

Los Espectrómetros para Transformada de Fourier han ido reemplazando a los instrumentos dispersivos en muchas aplicaciones, debido a su rapidez y sensibilidad. Estos han extendido grandemente las capacidades de la espectroscopia IR y se han aplicado a muchas áreas que son difíciles o casi imposibles para hacer análisis con instrumentos dispersivos. En lugar de observar la frecuencia de cada componente secuencialmente, como lo hace un espectrometro dispersivo, todas las frecuencias son examinadas simultáneamente en la Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

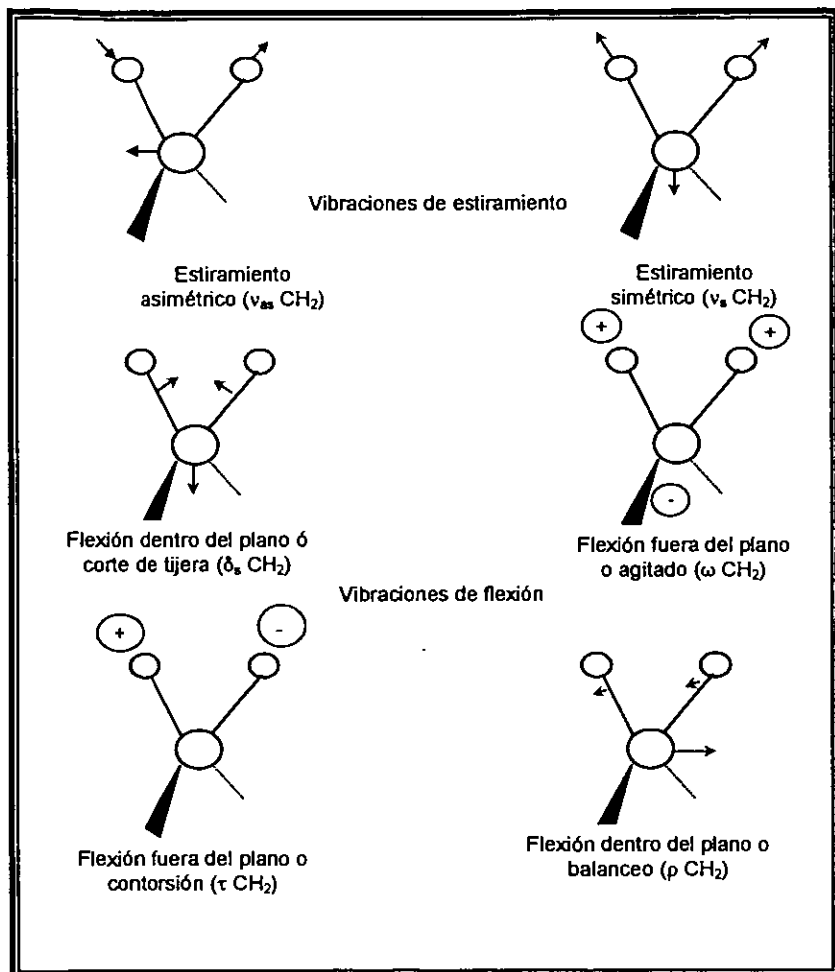


Figura 5.2. Modos vibracionales principales para un grupo no lineal CH₂. (+) indica movimientos del plano de la página hacia el lector, (-) indica movimientos del lector hacia el plano fuera de la página.

5.1.4. Componentes del espectrómetro

Son tres los componentes básicos del espectrómetro en un sistema FT estos son: fuente radiante, interferómetro y detector. Un arreglo óptico simple de un espectrómetro FTIR se ilustra en la figura 5.3.

Los tipos de fuentes radiantes se emplean tanto para los espectrómetros dispersivos como para los de Fourier. De cualquier manera, la fuente es muchas veces enfriada con agua en los instrumentos de FTIR, para proporcionar una mejor energía y estabilidad.

En contraste, un enfoque completamente diferente se toma en un espectrómetro FTIR para diferenciar y medir las frecuencias de absorción de los componentes. El monocromador es reemplazado por un interferómetro, que divide los haces radiantes, generando una trayectoria óptica diferente entre los haces, entonces recombina ordenadamente éstas para producir repetitivas señales de interferencia medidas como una función de la diferencia en la trayectoria óptica por un detector. Como su nombre lo indica el interferómetro produce señales de interferencia, que contienen información espectral IR generada después de pasar a través de una muestra.

El interferómetro más comúnmente utilizado es el Michelson. Este consta de tres componentes activos: un espejo móvil, un espejo fijo y un divisor de haz (figura 5.3). Los dos espejos están perpendiculares uno con respecto al otro. El divisor de haz es un divisor semirreflectivo y es a menudo hecho por depósito de una película delgada de germanio sobre un substrato inerte de KBr. La banda ancha de la radiación de la fuente IR es colimada y dirigida al interferómetro, y se hace incidir en el divisor de haz. En el divisor de haz, el haz IR medio es transmitido al espejo fijo y el resto es reflejado al espejo móvil. Después los haces divididos son reflejados en los dos espejos, y se recombinan en el divisor de haces. Debido a cambios en la posición relativa del espejo móvil con respecto al espejo fijo, se genera un patrón de interferencia. El haz resultante pasa entonces a través de la muestra y es eventualmente enfocada en el detector.

La señal del interferómetro (interferograma) contiene información de la región IR completa

para generar una respuesta en el detector. Una operación matemática tal como la Transformada de Fourier convierte el interferograma al espectro IR final.

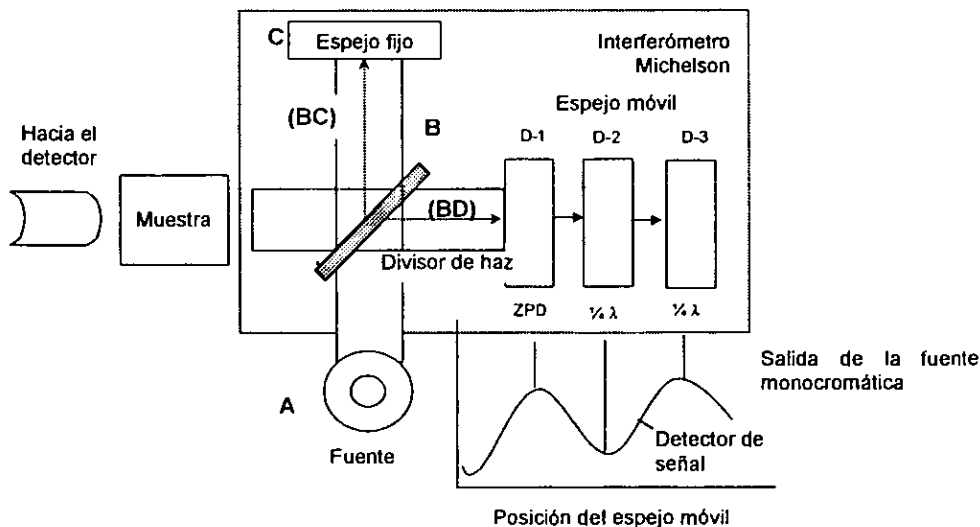


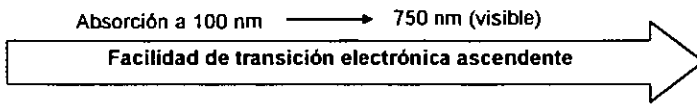
Figura 5.3. Distribución óptica simplificada de un espectrómetro FTIR típico.

5.2. Caracterización por Espectroscopia UV-Vis

La longitud de onda de la luz visible y ultravioleta es más pequeña que la de la radiación infrarroja. El espectro visible se extiende aproximadamente desde 400 nm (violeta) hasta 750 nm (rojo), mientras que el de la ultravioleta abarca el intervalo de 100-400 nm.

Las radiaciones de luz visible y ultravioleta poseen una energía superior a la infrarroja y sus absorciones se traducen en transiciones electrónicas, es decir, promoción de los electrones del estado basal a un orbital de baja energía a un estado excitado, en el cual se ocupan orbitales de energía superior. Estas transiciones requieren de 40 a 300 kcal/mol, aproximadamente. La energía que se absorbe se disipa a continuación como: calor, luz o se utilizan reacciones químicas (tales como isomerización o reacciones por radicales libres).

La longitud de onda de la luz ultravioleta o visible que se absorbe, depende de la facilidad de transición electrónica. Las moléculas que requieran mayor energía para dicha transición absorberán a longitudes de onda más cortas, mientras que aquéllas que requieran menor energía absorberán a longitudes de onda más largas. Los compuestos que absorben radiación en la región visible (es decir, los compuestos coloreados) poseen electrones más fáciles de promover que los que absorben a longitudes de onda ultravioleta más cortas.



En la figura 5.4 se representa un diagrama de bloques de los componentes esenciales de un instrumento ultravioleta o visible típico. Este arreglo permite agrandar significativamente el declive de la luz incidente en la muestra y la referencia, pero puede generar una fotodegradación de algunas muestras térmicamente sensibles, lo que posiblemente crearía problemas en las muestras con mayor fluorescencia.

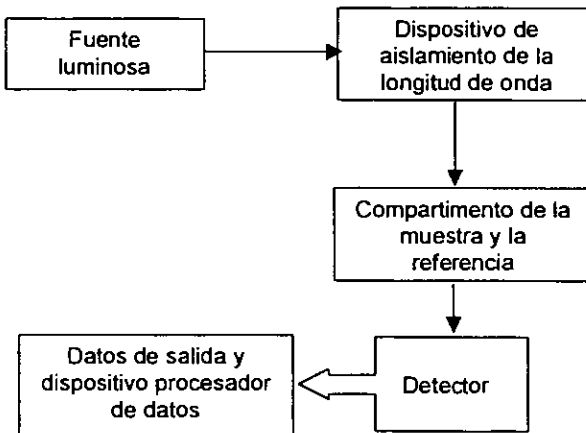


Figura 5.4. Diagrama de bloques de un instrumento típico para la medición de absorción UV-Vis.

Dado que la absorción de la energía por las moléculas está cuantizada, cabe esperar que las transiciones electrónicas se produzcan a longitudes de onda discretas, en forma de un espectro de líneas o picos agudos. Sin embargo, éste no es el caso, pues los espectros de UV o de luz visible suelen consistir en bandas anchas de absorción repartidas sobre un amplio rango de longitudes de onda. El motivo de esta anchura en las bandas de absorción es que tanto el estado basal como el estado excitado de una molécula están subdivididos en una serie de subniveles vibracionales y rotacionales. Las transiciones electrónicas se pueden producir entre cualquiera de estos subniveles del estado basal y otro del estado excitado (figura 5.5). Todas estas transiciones difieren muy poco en energía, las longitudes de onda de absorción correspondientes son también muy semejantes y los picos se superponen conjuntamente para dar la banda ancha, que se observa en el espectro.

5.2.1. Expresiones usadas en Espectroscopia de Ultravioleta

La longitud de onda de una absorción se especifica como λ_{\max} , es decir, la longitud de onda del punto máximo de la curva. La absorción de energía se indica como **absorbancia** (no transmitancia como en el caso de los espectros de infrarrojo). La absorbancia en una longitud de onda en particular se define mediante la ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

donde:

A = absorbancia

I_0 = Intensidad del haz de referencia

I = Intensidad del haz de la muestra

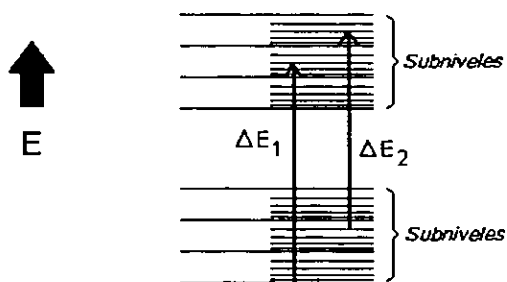


Figura 5.5. Transición electrónica.

La absorbancia de un compuesto a una longitud de onda en particular aumenta al incrementar el número de moléculas que sufren la transición. En consecuencia, la absorbancia depende de la estructura electrónica del compuesto, de la concentración de la muestra y de la longitud de la celda empleada. A causa de esto, los químicos informan los valores de absorción de energía como absorptividad molar ϵ (se le llama también coeficiente de extinción molar) en vez de absorbancia. Muchos espectros de UV a menudo representan ϵ o $\log \epsilon$ en vez de A frente a la longitud de onda; este último ($\log \epsilon$) es especialmente útil cuando los valores de ϵ son muy grandes.

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

donde:

ϵ = absorptividad molar

A = absorbancia

c = concentración, en M

l = longitud de la celda, en cm^{-1}

La absorptividad molar (generalmente se reporta considerando la λ_{max}), es un valor reproducible que tiene en cuenta tanto la concentración como la longitud de la celda [29].

5.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico ha sido definido por la IUPAC como un grupo de técnicas por medio de las cuales se puede medir una propiedad física de una sustancia como una función de la temperatura, mientras que la sustancia es sujeta a un programa controlado de temperaturas. En la tabla 5.2 se muestran las más comunes de estas técnicas de acuerdo a las propiedades físicas medidas y se dan las abreviaturas aceptadas para estos métodos.

Tabla 5.2. Análisis térmicos más comunes.

Propiedad física	Técnicas derivadas	Abreviaturas
Masa	Termogravimétrico.	TG
	Detección de gas desprendido.	EGD
	Análisis de gas desprendido.	EGA
Temperatura	Análisis térmico diferencial.	DTA
Potencia	Explorador diferencial de calorimetría.	DSC
Características mecánicas.	Análisis termomecánico.	TMA

El análisis térmico diferencial (DTA) involucra la medición del flujo de calor, ya sea directamente a través de una medición de potencia o indirectamente a través de algunas mediciones de temperatura, asociados con algunos procesos físicos o químicos de interés. Como su nombre lo indica se hace una medición de una diferencia de calores: una muestra de referencia es sujeta a las mismas condiciones que el material de interés, y se mide la diferencia entre la referencia y el material desconocido. Usualmente el proceso es estudiado mientras que se aplica un programa de cambios de temperatura en el sistema, aunque también es posible medir cambios isotérmicos.

En la figura 5.6 se da una representación sintetizada de las curvas de un DTA, las figuras están dadas cada una como una diferencia de temperaturas entre la muestra (T_S) y el material de referencia (T_R), es decir, $T_S - T_R$, o como la energía necesaria para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura, contra la temperatura. En este diagrama se pueden observar varios fenómenos detectados por esta técnica con las principales características asociadas con ellos. Un proceso endotérmico se presenta ya sea por una fusión o por una transición sólido-sólido de primer orden, esto aparece típicamente representado como un pico afilado, mostrado en la figura 5.6 (a). (Los

procesos endotérmicos por convención informal para extenderse bajo la línea principal; cabe resaltar que existen diferentes reproducciones que son usadas con una convención diferente). Los procesos químicos tales como rearreglos, polimerizaciones, o descomposiciones ocurren en un rango de temperatura más alto que las transiciones de primer orden y aparecen como una deflexión amplia de la línea base (figura 5.6 (b)). Una transición exotérmica aparece de un cambio de una fase cristalina meta-estable a la fase sólida estable, y la curva típica se muestra en la figura 5.6 (c). Finalmente, una transición cristalina, que aparece como un cambio en la línea base horizontal y que se origina del movimiento de traslación y/o rotación en los materiales altamente desordenados, se presenta en la figura 5.6 (d).

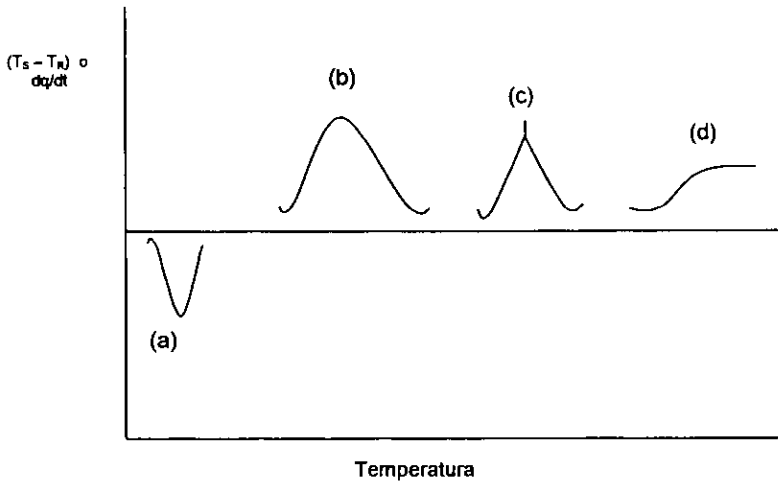


Figura 5.6. Representación estilizada de curvas de un DTA.

Los instrumentos para determinación de un DTA se usan a temperaturas por encima de los 1000°K.

En la tabla 5.3 se resumen las aplicaciones del Análisis Diferencial Térmico, mientras que en la tabla 5.4 se muestran las aplicaciones del Análisis Termogravimétrico.

Tabla 5.3. Aplicaciones del Análisis Diferencial Térmico.

Procesos Entálpicos	Propiedades Termofísicas	Caracterización de materiales
Sublimación	Capacidades caloríficas	Diagramas de fase
Vaporización	Conductividad térmica	Evaluación de riesgos
Adsorción		Cinéticos
Deshidratación		"dactilogramas"
Polimerización		(identificación de materiales)
Reacciones químicas		
Transición de la fase estructural		
Transición de la fase magnética		
Transición de la fase ordenada-desordenada		
Transición de cristales		
Cambios de conformación en las moléculas		

Tabla 5.4. Aplicaciones del Análisis Termogravimétrico.

Estabilidades Térmicas y Reacciones Químicas
Descomposición de sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas.
Corrosión de metales en varias atmósferas a altas temperaturas.
Quemado y calcinado de materiales.
Pirólisis de carbón, petróleo y madera.
Propiedades Físicas Medidas
Destilación y evaporación de líquidos.
Velocidades de evaporación y sublimación.
Determinaciones de presiones de vapor y calores de sublimación.
Temperatura Curie y susceptibilidad magnética.
Estudios de adsorción y desorción.
Análisis Cuantitativos
Determinación de humedad, volatilidad, y contenido de cenizas.
Estudios de deshidratación e higroscópicos.
Desarrollo de procedimientos analíticos gravimétricos.

5.3.1. Descripción de los instrumentos

En la figura 5.7 se dan ilustraciones esquemáticas de los tipos de arreglos fundamentales que han sido desarrollados. Un instrumento DTA, usa un termocople sencillo para medir la diferencia de temperatura entre una muestra de referencia y una muestra incógnita. En la

figura 5.7 (a) se muestra el arreglo "clásico" de un DTA en el que una fuente simple de calor se usa para cambiar la temperatura tanto de la muestra de referencia como de la muestra incógnita simultáneamente, y las uniones del termocople diferencial simple son sumergidos directamente en las dos especies. El arreglo del DTA Boersma mostrado en la figura 5.7 (b) también emplea un calentador sencillo y un termocople diferencial sencillo, pero las uniones del termocople están situadas en la parte exterior de los portadores, a distancia adecuada para lograr un buen contacto térmico con ellos.

En una prueba, tanto la muestra de referencia como la muestra incógnita están sujetas a un programa de cambios de temperatura mediante una energía aplicada al bloque calentador. Cuando ocurre un cambio de fase endotérmico o una reacción química en la muestra incógnita, la absorción de calor causa un retraso en la temperatura de la muestra incógnita T_s , más allá de la temperatura de la muestra de referencia T_R y por ello $\Delta T = T_s - T_R$ se vuelve negativo. Lo contrario ocurre en un proceso exotérmico: el calor generado en la fracción de la muestra incógnita causa un incremento de T_s con respecto a T_R y ΔT es positiva. De la misma forma durante un intervalo de temperatura en el que no ocurren cambios químicos o físicos, un ligero desbalance en las temperaturas debido a las diferencias en la conductividad térmica, capacidad calorífica, y a la emisividad de los dos materiales, que crean pequeñas desviaciones instrumentales.

El rendimiento del termocople diferencial es registrado ya sea como una función del tiempo o como una función de la temperatura de la muestra incógnita. En esta última instancia, se puede situar un sensor de temperatura en la cámara de la muestra incógnita [46].

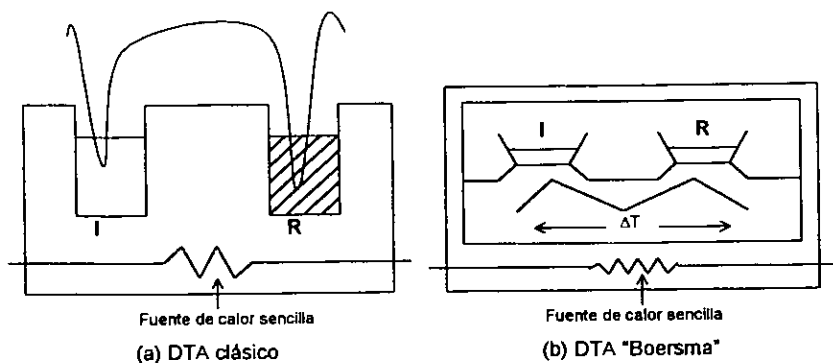


Figura 5.7. Representación esquemática de los arreglos principales.

5.4. Área Superficial y Porosidad

5.4.1. Isotermas de adsorción

Cuando un sólido tal como el carbón vegetal es expuesto en un espacio cerrado en un gas a cierta presión definida, éste comienza a adsorber el gas y el proceso es acompañado por un incremento en el peso del sólido y un descenso en la presión del gas. Supongamos que después de un tiempo la presión adquiere un valor constante P y que el peso correspondiente no tiene ningún incremento. La cantidad de gas adsorbida de esta manera puede ser calculada a partir de la caída de presión por aplicación de las leyes de los gases si los volúmenes del recipiente y del sólido son conocidos, o pueden ser determinados directamente como el incremento en el peso del sólido en el caso de que se emplee una balanza.

En el experimento el material realmente adsorbido por el sólido (el absorbente) es llamado adsorbato, en contradicción al absorbente, el cual es el término general para el material que en la fase gas es capaz de ser absorbida. La adsorción es llevada a cabo por las fuerzas actuantes entre el sólido y la molécula del gas. Estas fuerzas son de dos clases principales – física y química -, de mayor importancia la adsorción física (o fuerzas de van

der Waals) y quimisorción respectivamente. Es conveniente notar que las fuerzas de van der Waals originan la condensación de vapor a estado líquido.

La cantidad de gas ocupada por una muestra del sólido es proporcional a la masa (m) de la muestra, y depende también en la temperatura (T), la presión de vapor (P^o) y la naturaleza del sólido y del gas; n es la cantidad de gas adsorbido expresado en moles por gramo de sólido.

$$n = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \dots (1)$$

Para un determinado gas adsorbido sobre un sólido particular manteniendo la temperatura fija, la ecuación (1) se reduce a:

$$n = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}, \dots} (2)$$

Si la temperatura esta debajo de la temperatura crítica del gas, la forma alternativa es:

$$n = f\left(\frac{P}{P^o}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \dots (3)$$

Las ecuaciones (2) y (3) son expresiones de la isoterma de adsorción (relaciones a temperatura constante), entre la cantidad de gas adsorbida y la presión o presión relativa respectivamente.

La cantidad de gas adsorbida, puede naturalmente ser expresada en términos de la masa del gas (usualmente en mg) o el volumen del gas reducido (usualmente en cm^3). A menos que se indique lo contrario.

En la literatura se registran decenas de cientos de isotermas de adsorción, medidas sobre una amplia variedad de sólidos. No obstante, la mayoría de estas isotermas las cuales resultan de la adsorción física, pueden convenientemente ser agrupadas dentro de cinco clases – los cinco tipos de clasificación propuestos originalmente por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) que alguna vez fue referido a Brunauer, Emmett y Teller (BET) o

la simple clasificación Brunauer. Los rasgos esenciales de estos tipos son indicados en la figura 5.8. Se observa que las isotermas de tipo 4 y 5 poseen un lazo de histéresis, la mas baja bifurcación representa medidas obtenidas por adición progresiva de gas al sistema, y la bifurcación superior por retractación progresiva, el efecto de histéresis está propenso a aparecer en isotermas de otro tipo. Otro tipo de isoterma ha sido diseñada (tipo 6), aunque relativamente rara, sin embargo es de interés teórico [51].

Las isotermas de adsorción de sólidos se utilizan para determinar el área superficial; si el sólido es poroso, se puede determinar también la distribución del tamaño de poro. Se han reportado isotermas de adsorción utilizando diversos gases como adsorbatos; algunos de ellos son: N_2 , O_2 , Ar, CO, CO_2 , etc., [52, 53]. A partir de los datos de la isoterma de desorción se construyen las curvas de distribución del tamaño del poro [54, 55].

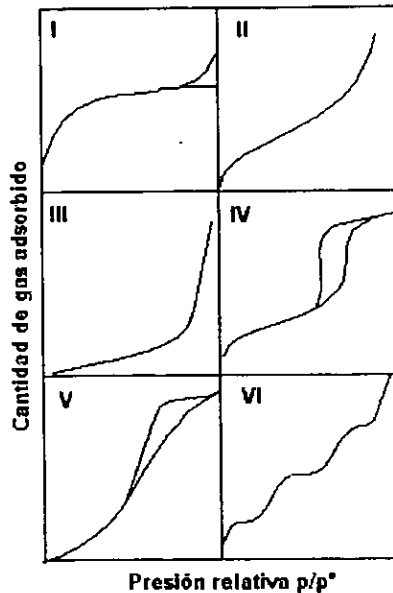


Figura 5.8. Los cinco tipos de isotermas de adsorción I-V dentro de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), junto con el Tipo de isoterma VI.

5.4.2. Clasificación de tamaños de poro: Microporos, Mesoporos y Macroporos

Los poros en sistemas de sólidos son de muchas clases diferentes. Los poros individuales pueden variar en gran medida tanto en tamaño como en forma dentro de un sólido determinado y entre un sólido y otro. Una característica de interés especial para muchos propósitos es el ancho (w) de los poros (ejemplo: el diámetro de poro cilíndrico, o la distancia entre los lados del orificio conformado). Una clasificación conveniente de poros de acuerdo con el promedio de anchura originalmente propuesta por Dubinin fue adoptada oficialmente por la IUPAC, se muestra en la tabla siguiente [51]:

CLASIFICACIÓN:	ANCHO DE PORO (w):
Microporos	Menores que 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm)
Macroporos	Mayores que 500 Å (50 nm)

Adicionalmente, los microporos se subdividen [57] en:

- 7 – 20 Å Supermicroporos
- ≤ 7 Å Ultramicroporos

Lo básico de la clasificación es que a cada uno de los rangos de tamaño corresponden los efectos característicos de adsorción manifestado en la isoterma. En microporos, la interacción potencial es significativamente más alta que en poros amplios, debido a la proximidad de las paredes y la cantidad adsorbida (a una presión relativa determinada) es enriquecida correspondientemente. Dentro de mesoporos, la condensación capilar (con su lazo de histéresis característico) se lleva a cabo.

En el rango macroporoso, los poros son tan amplios que es virtualmente imposible acotar la isoterma detalladamente porque las presiones relativas están cerca de la unidad.

La línea divisoria entre las clases diferentes no son tan rígidas y dependen tanto de la forma como de la naturaleza de los poros (especialmente la polarizabilidad) de la molécula adsorbente. De esta manera, los valores más altos de w (y en consecuencia de

P/P^0), en el cual la adsorción mejora, ocurre en el límite superior del rango microporoso, y varía de un adsorbente a otro.

Sucedente frecuentemente que para el efecto microporoso, el incremento de la interacción potencial y la adsorción resultante, cesan para cuando los valores de w (y las presiones relativas correspondientes) están por abajo del inicio del lazo de histéresis.

En años recientes, el rango microporoso consecuentemente ha sido subdividido dentro de poros muy angostos o ultramicroporos y supermicroporos, el cual llena el hueco entre los rangos ultramicroporoso y mesoporos.

Vale la pena enfatizar que generalmente en los sólidos, existe un amplio y continuo rango de tamaño de poros como macroporos, mesoporos y microporos, para poros subatómicos en forma de resquebrajaduras planas, puntos defectuosos y desarticulaciones [51].

CAPÍTULO

6

FASE EXPERIMENTAL

6.1. Bases generales de la propuesta experimental

Las bases para el desarrollo de la propuesta experimental fueron:

1. Tablas de resultados del método de cargas parciales.
2. La prehidrólisis del precursor de Si (TEOS) en medio ácido en dos pasos del proceso, para obtener las especies oligoméricas del Si (el llamado sol A2) [13, 21-25].
3. Retardar la hidrólisis de TEOS usando caolín como un tamiz molecular, para eliminar la mayoría de las moléculas de agua después de alcanzar un cierto grado de hidrólisis [13, 22].
4. El uso de acetilacetona (acacH) como agente modificante en una relación molar acacH:Ti= 2:1 y acacH:Al=3:1 para quelar los precursores de aluminio y de titanio. Los grupos de acetilacetona permanecen unidos al Ti y Al, incluso cuando están presentes cantidades grandes de agua. El acacH es el agente modificante debido a que retarda eficazmente la hidrólisis de los quelatos de Ti[13] y Al[20], y controla hábilmente la polimerización.

Inicialmente se prepararon los soles en el siguiente orden de adición {Al→Si}→Ti, sin embargo no se lograron obtener los soles homogéneos, por lo que a este mismo orden se le realizaron pruebas de preparación, es decir, se variaron las relaciones molares de los reactivos así como la concentración de los sólidos disueltos (tabla 6.1). Se logró sintetizar un sistema homogéneo con las relaciones que se muestran en la tabla 6.2, esta nueva preparación precipito a los 30 días por lo que fue necesario hacer nuevas pruebas con otro orden de adición. También cabe mencionar que para la preparación de este sol se requería un tiempo aproximado de 30 horas.

Tabla 6.1. Relaciones molares y por ciento de sólidos disueltos de las pruebas para el orden de adición {Al→Si}→Ti.

Relaciones molares de precursores	70Si:10Ti:20Al, 70Si:15Ti:15Al, 70Si:20Ti:10Al,
Relación acach:Ti	5:1, 4:1, 3:1 y 2:1
Relación acach:Al	5:1, 4:1, 3:1 y 2:1
Por ciento de sólidos disueltos	8%, 7%, 6% y 5%

Tabla 6.2. Relaciones molares y por ciento de sólidos disueltos del sol homogéneo inestable.

Relaciones molares de precursores	80Si:10Ti:10Al
Relación acach:Ti	5:1
Relación acach:Al	3:1
Por ciento de sólidos disueltos	5%

Basados en estas pruebas se procedió a desarrollar una estrategia experimental por medio de la cual se pueden obtener soles homogéneos más estables para el sistema $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$. Este procedimiento es el que se muestra a lo largo de este capítulo.

6.2. Relaciones molares utilizadas en la propuesta

Se realizaron diferentes cálculos a diferentes concentraciones de peso en sólidos en un rango de 2 a 8%, para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obteniéndose como óptimo la concentración del 5% debido a que se presentaron las siguientes situaciones:

- 1) Si se utilizaba una concentración de sólidos menor del 5%, se tenían como inconvenientes la adición de cantidades pequeñas (menores de 0.01 mL de los componentes involucrados como: HCl, acach).
- 2) Al aumentar la concentración de sólidos, los compuestos de interés (cantidad de alcóxidos metálicos: $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$ y $\text{Ti}(\text{OEt})_4$), resultando imposible solubilizar estos compuestos y obtener una mezcla homogénea.

Las relaciones empleadas se listan en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Relaciones molares entre las especies involucradas.

Especie	Si(OEt) ₄	Al(OBu) ₃	Ti(OEt) ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	acacH/Ti	acacH/Al
Relación	0.0966	0.01743	0.07849	0.0966	0.00845	0.0157	0.03139	0.02536

6.3. Procedimiento experimental

El tiempo estimado para la preparación del sol de SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ llevado a cabo a nivel laboratorio, al principio era de aproximadamente 12 h, sin embargo debido a la familiaridad y conocimiento del proceso se logró reducir el tiempo de procesamiento a solo 10.5 horas.

Las siguientes tablas muestran las propiedades físicas de los precursores, solventes y el agente quelante empleados en los cálculos para llevar a cabo la experimentación (tabla 1 y tabla2).

Tabla 1.

PRECURSORES:	Si(OEt) ₄	Al(OBu) ₃	Ti(OEt) ₄
PM: PESO MOLECULAR:	208.34	246.33	228.15
d: DENSIDAD (g/ml):	0.934	0.967	1.088
P: PUREZA:	0.98	0.97	0.2

Tabla 2.

SOLVENTES Y A. QUELANTE:	Etanol	H ₂ O	HCl	AcacH
PM: PESO MOLECULAR:	46.07	18	36.461	100.12
d: DENSIDAD (g/ml):	0.789	1	1.193	0.975
P: PUREZA:	0.999	1	0.365	0.99

Preparación del sol A2:

1. En un matraz balón se disuelven 122 mL (0.54696 moles) de TEOS en 122 mL (2.08938 moles) de etanol a temperatura ambiente y manteniendo una agitación constante durante 15 minutos.

2. Sin dejar de agitar se adicionan 9.7 mL (0.53829 moles) de agua deionizada y 0.4 mL de ácido clorhídrico 1 M, se eleva la temperatura a 60°C y se mantiene durante 1 hora.
3. Transferir 44.8 mL (0.0966 moles de TEOS) de la solución a un matraz balón y adicionar 1.8 mL (0.1 moles) de agua deionizada y 5.4 mL de ácido clorhídrico 1 M mantener agitándose durante 2 h.
4. Sin dejar de agitar agregar 5.8 mL (0.09933 moles) de etanol y dejar estabilizar durante 15 min a temperatura ambiente.
5. Suspende la agitación y adicionar 5 g de caolín para eliminar el exceso de agua. Dejar reposar durante 15 min y filtrar en papel Whatman # 44.

Quelación del titanio (sol 2):

1. Disolver 16.46 mL (0.07849 moles) de etóxido de titanio en 30 mL (0.51378 moles) de etanol y agitar durante 15 minutos.
2. Adicionar 3.26 mL (0.03139 moles) de acetilacetona previamente disuelta en 15 mL (0.25689 moles) de etanol. Mantener la agitación en todo el proceso hasta que la solución este completamente homogénea.

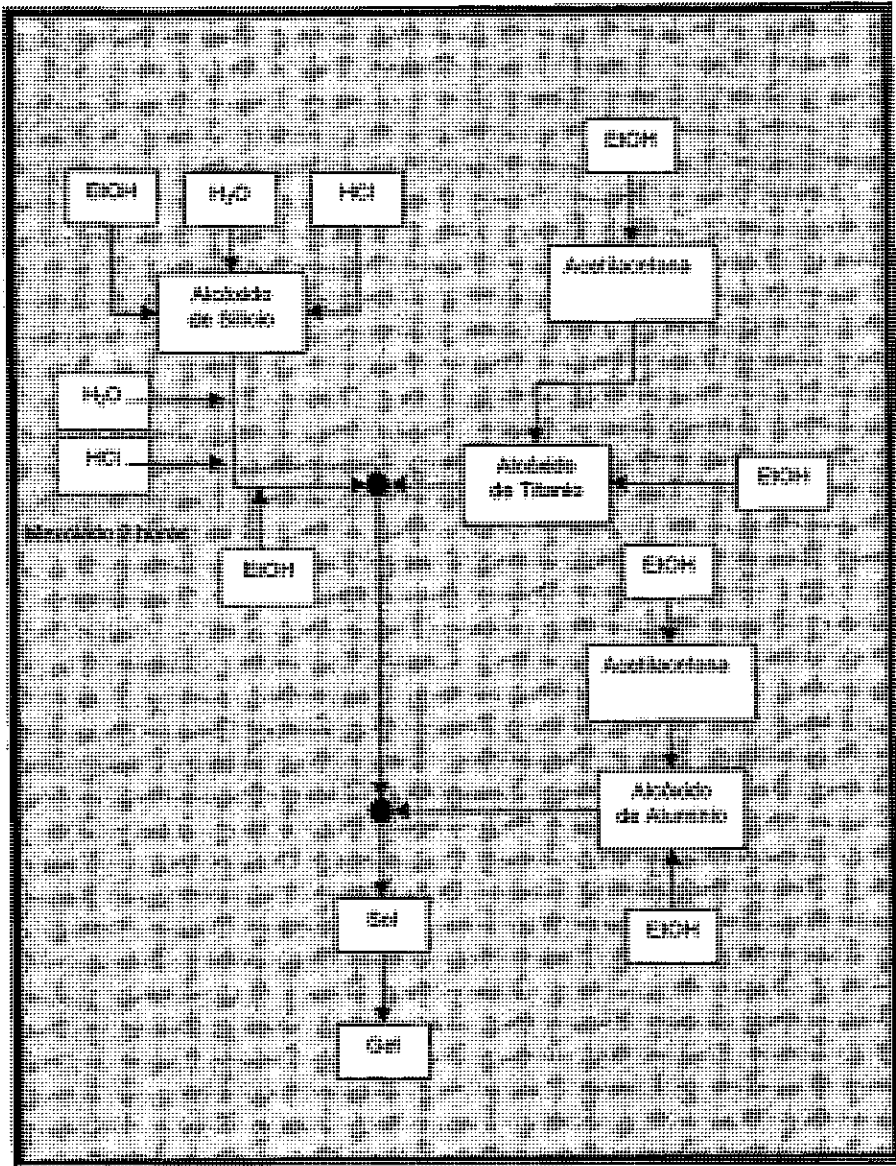
Quelación del Aluminio (sol 3):

1. Disolver 4.43 mL (0.017428 moles) de butóxido de aluminio en 50 mL (0.85630 moles) de etanol y agitar durante 15 minutos.
2. Agregar 2.63 mL (0.02536 moles) de acetilacetona previamente disuelta en 15 mL (0.25689 moles) de etanol. Agitar hasta que se logre la homogeneidad de la solución.

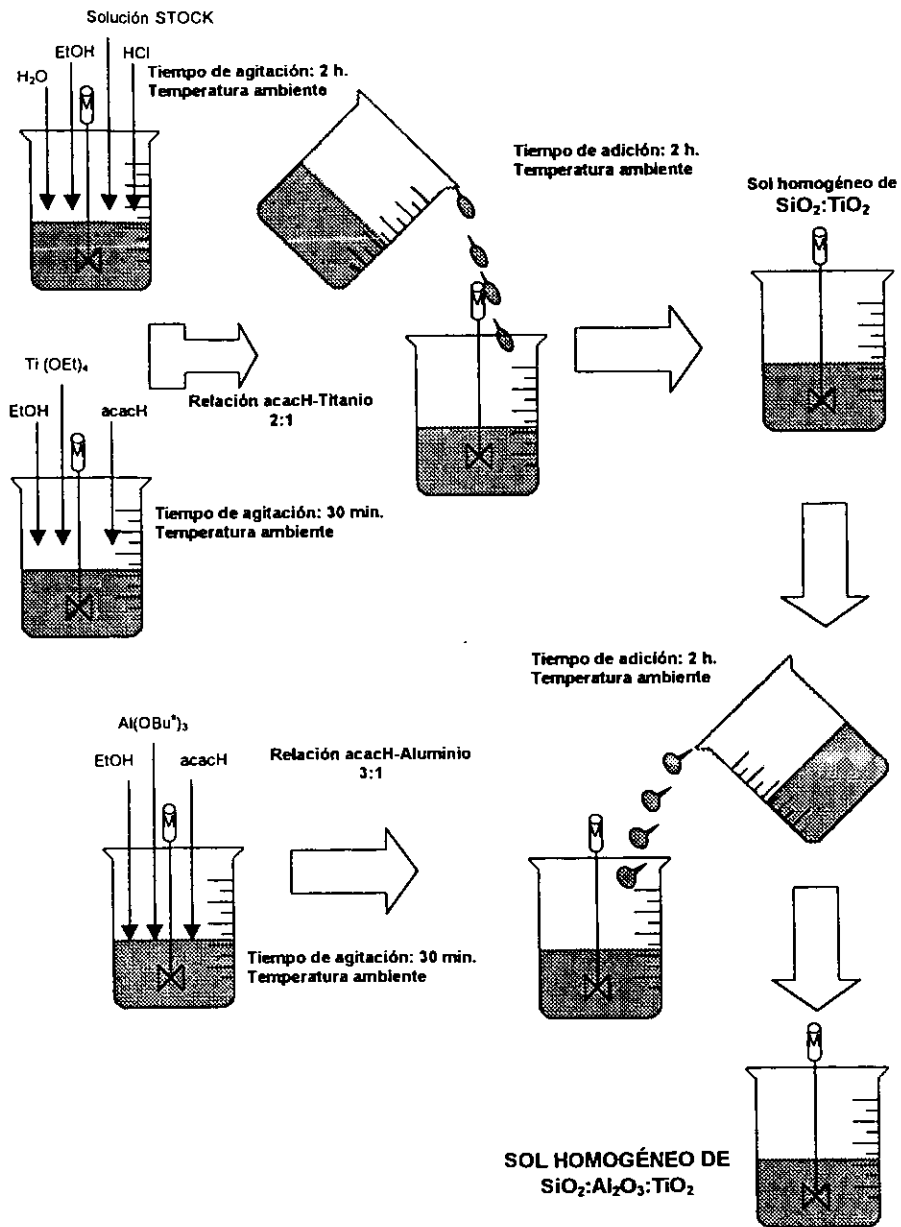
Preparación del sol Si:Ti:Al:

1. Adicionar gota a gota el sol A2 al sol 2 (tiempo de adición 2 h) manteniendo durante todo el proceso una agitación vigorosa. Dejar estabilizar hasta que el sol este completamente homogéneo (amarillo fuerte).
2. Agregar este sol homogéneo al sol 3 de la misma forma que en el paso anterior y agitar hasta que el sol no muestre turbidez.
3. Por último se obtiene un sol homogéneo de color amarillo claro de consistencia viscosa, al cual se le hacen las pruebas pertinentes.

6.4. Diagrama de bloques.



6.5.. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL



CAPÍTULO

7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Determinación del tiempo de gelación del sistema: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Para este sistema se logró determinar el punto de gelación a una concentración de sólidos del 5%, empleando etanol como disolvente de los precursores, acetilacetona como agente quelante para los alcóxidos de Ti y Al, y HCl como catalizador (medio ácido), además llevándose a cabo bajo las siguientes condiciones de laboratorio:

Temperatura (T): ambiente (18 a 25°C).

Presión (P): atmosférica (585 mmHg =0.77 atm).

pH: 5.0

Se reportaron los siguientes tiempos de gelación (t_g) mínimo de 5 muestras preparadas ha estas condiciones.

Tabla 7.1. Resultados del tiempo de gelación en las diferentes muestras.

No. De muestra	Tiempo de preparación (horas)	Tiempo de gelación (horas)
1	11.6	121.5
2	11.2	120.8
3	10.3	119.6
4	10.1	119.3
5	9.3	118.7
PROMEDIO	10.5	120.0

7.2. Caracterización por Espectroscopia UV-Vis

7.2.1. Condiciones de análisis

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro Perkin Elmer $\lambda 2$ en un intervalo de 200-500 nm usando celdas de cuarzo.

7.2.2. Resultados y discusión

Hasta donde nosotros sabemos, existe muy poca información en la literatura relativa a estos sistemas, por lo que su estudio es de interés. En algunos casos no existen asignaciones para las bandas, por lo que nosotros las proponemos aquí.

En la figura 7.1 se presenta la reacción del acacH con los precursores de Ti y Al y la forma en que se une a los átomos metálicos como ligante bidentado quelato y monodentado [37,44].

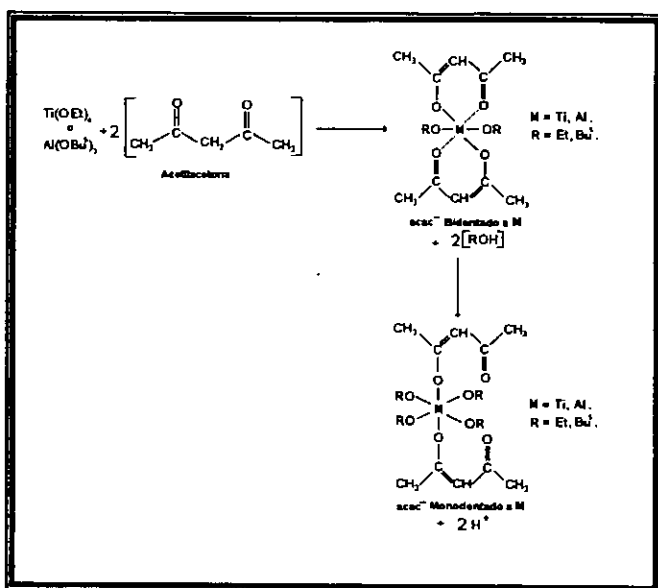


Figura 7.1. acacH enlazado al Ti o al Al como ligante bidentado quelato y como ligante monodentado.

En la figura 7.2, se muestran los espectros del sol Si-Al(acac)-Ti(acac) a diferentes tiempos de polimerización, se observa una banda a 408 nm asignada a acac⁻ bidentado unido a Ti [45] y al Al, y corresponde a la transición $[\pi \rightarrow \pi^*]$ [36]. Esta transición es

responsable del color amarillo del precursor del sol. La segunda banda localizada en la región 354-360 nm, nosotros sugerimos que corresponde a acac⁺ monodentado.

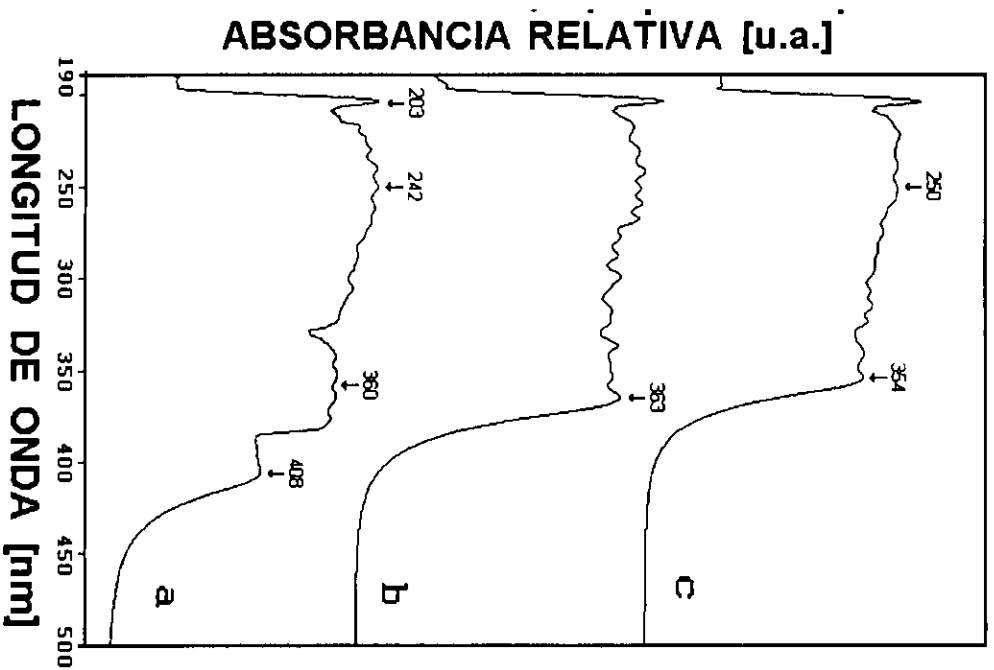


Figura 7.2. Espectros UV-Vis del sol Si-Al(acac)-Ti(acac).

7.3. Caracterización por Espectroscopia IR

7.3.1. Condiciones de análisis

Los espectros de infrarrojo del sol y de los sólidos secados y calcinados, se obtuvieron en la región de 4000-200 cm^{-1} en todos los casos. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600 usando placas de NaCl. En el caso de las muestras sólidas se prepararon pastillas de KBr, el cual se secó previamente en una estufa a 150°C durante 48 horas.

7.3.2. Resultados y discusión

En la figura 7.3 aparecen los espectros IR de la muestra líquida: a) sol Si-Al(acac)-Ti(acac), y muestras sólidas: b) sólido secado a 150°C, y sólidos calcinados: c) a 300°C, d) a 500°C y e) a 900°C. En el espectro correspondiente al sol Si-Al(acac)-Ti(acac) se observan las bandas siguientes: Una banda intensa a 3336 cm^{-1} que corresponde al alargamiento O-H de H₂O y EtOH [30-32]. La banda a 2925 cm^{-1} que se debe al alargamiento C-H y de C-O del EtOH y BuOH [33]. En todos los espectros se observa una pequeña banda a 2345-2330 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de CO₂ [34, 35] que no se deben propiamente a la muestra sino al aire que la rodea. También se observan: una banda débil a 2855 cm^{-1} debida al alargamiento C-H, la banda a 1534 cm^{-1} que se asigna a una combinación de vibraciones de alargamiento C-C y C-O, las cuales pueden asignarse a grupos acac enlazados a Ti [36] y a Al [37]. a) 1458 cm^{-1} correspondiente a flexiones de CH₃, e) 1274 cm^{-1} , alargamiento C-CH₃ C-O en todos los casos anteriores las bandas corresponden a vibraciones de acac [36]. La banda a 1376 cm^{-1} se puede asignar a vibraciones de alargamiento C-O-M (M = Ti y Al), esta es una prueba de que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente puesto que la banda correspondiente a los enlaces de los grupos alcoxi es intensa.

En los sólidos calcinados se observa una banda en el rango 430-468 cm^{-1} que se asigna a grupos Al-O [38]. Una característica importante en todos los espectros es la permanencia de la banda Si-O-Al [39], ésta aparece en la región 1080-1060 cm^{-1} y la banda Si-O-Ti, ésta se presenta en la región 980-960 cm^{-1} [40-43].

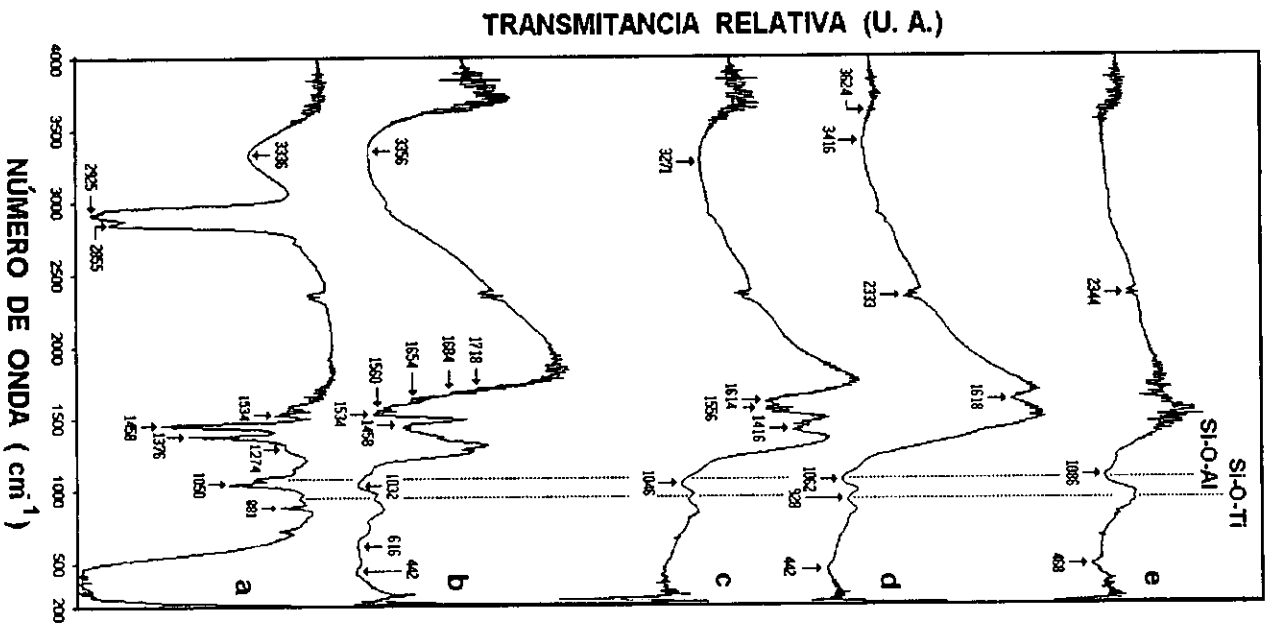


Figura 7.3. Espectro infrarrojo.

7.4. Caracterización por TGA y DTA

7.4.1. Condiciones de análisis

Los estudios se realizaron simultáneamente en un equipo NETZSCH STA 409 EP en aire usando 40 mg de muestra y ZrO_2 como referencia. La velocidad de calentamiento fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y el rango de calentamiento fue de $30\text{-}1000^\circ\text{C}$.

7.4.2. Resultados y discusión

El termograma se presenta en la figura 7.4, y los resultados aparecen en la tabla 7.2. En todos los casos solamente dos pérdidas de peso fueron observadas. La primera ocurre en el rango $30\text{-}200^\circ\text{C}$ y está asociado a un pico endotérmico. Estos cambios se deben a la eliminación de solvente y H_2O [47]. La segunda fue observada en el rango $200\text{-}660^\circ\text{C}$ y corresponde a la calcinación de residuos orgánicos y a la evaporación de agua liberada por la policondensación de los grupos silanol [47-49]. El cambio fue acompañado con un pico exotérmico [50].

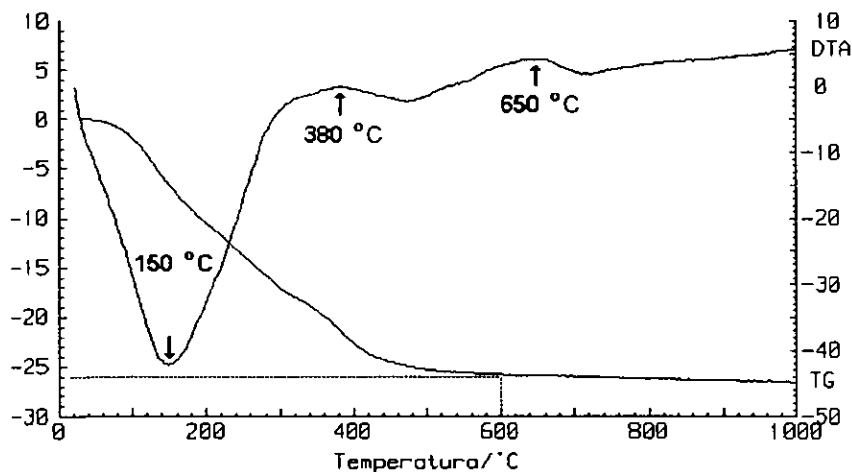


Figura 7.4. Termograma para los xerogeles calcinados en aire hasta 1000°C .

Tabla 7.2. Resultados de TGA y DTA para xerogeles calcinados en aire hasta 1000°C.

SOL	Pérdida de Peso (%)	Temperatura (°C)	Temperatura del pico (°C)
Si-Al(acac)-Ti(acac)	11.0	30-200	150, endo
	15.0	200-600	380, exo

7.5. Determinación de Área Superficial y Porosidad

7.5.1. Condiciones de análisis

Las isotermas de adsorción de N₂ de los xerogeles fueron medidas a 77° K en un equipo Quantachrome Autosorb-1, después de desgasificarlos a 200°C por 12 h a 0.01 Torr.

7.5.2. Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción-desorción (la adsorción se indica por los trazos inferiores en todos los casos), aparecen en la figura 7.5, en los dos casos se obtuvieron isotermas de Tipo II, de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller [56, 58]. Este tipo de isotermas de adsorción se presentan en polvos no porosos o en polvos con diámetro de poro del orden de macroporos. La separación entre las isotermas de adsorción y desorción se definen como histéresis, en éste caso, la histéresis es del Tipo E [56, 58], que es atribuido a poros de tipo tintero [58], o poros tipo cuello de botella [56]. La distribución del tamaño de poro se realizó por el método BJH, ver figura 7.6, que se utiliza en materiales meso y macroporosos, se observa que en la región de 0 - 20 Å, se presenta una pequeña cantidad de microporos. Para determinar su distribución utilizamos el método HK (Horváth-Kawazoe) [59], ver figura 7.7. Los resultados del área superficial, volumen de poro y diámetros de poro se presentan en la tabla 7.3.

Tabla. 7.3. Área superficial aparente, volumen de poro y diámetros de poro de sólidos calcinados a 300 y 500°C.

Temperatura [°C]	Area superficial BET [m ² /g]	Volumen de poro BJH [cm ³ /g]	Diámetro de poro prom. BJH [Å]	Diámetro de poro prom. HK [Å]
300	5.108	0.002779	27.18	14.87
500	3.085	0.006798	33.05	15.33

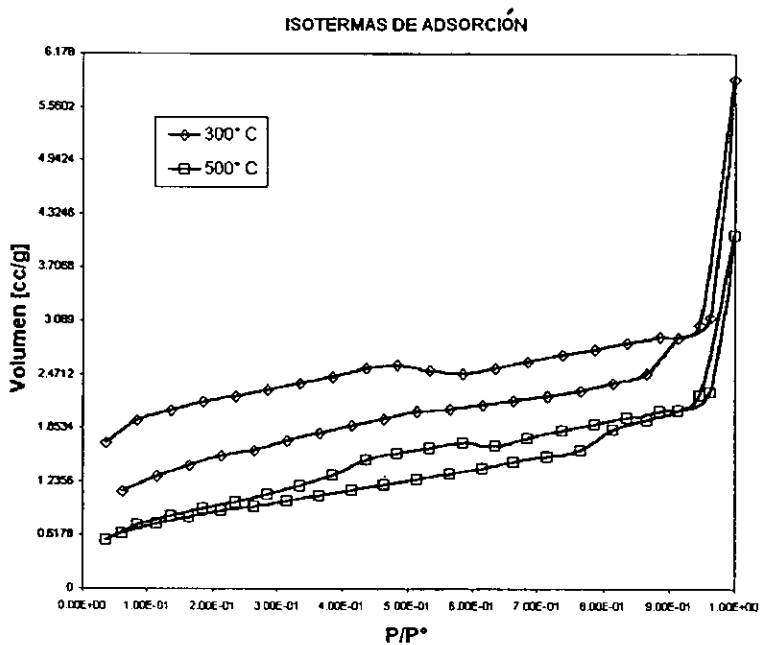


Figura 7.5. Isotermas de adsorción-desorción.

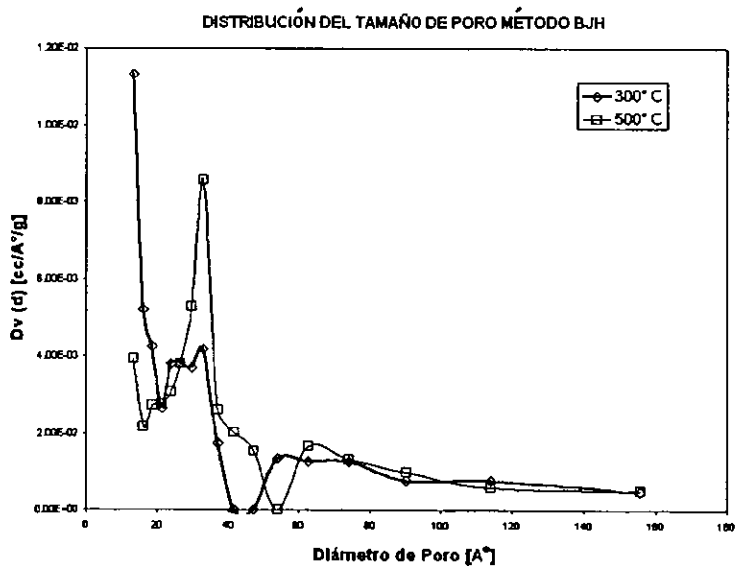


Figura 7.6. Distribución del tamaño de poro por el método BJH.

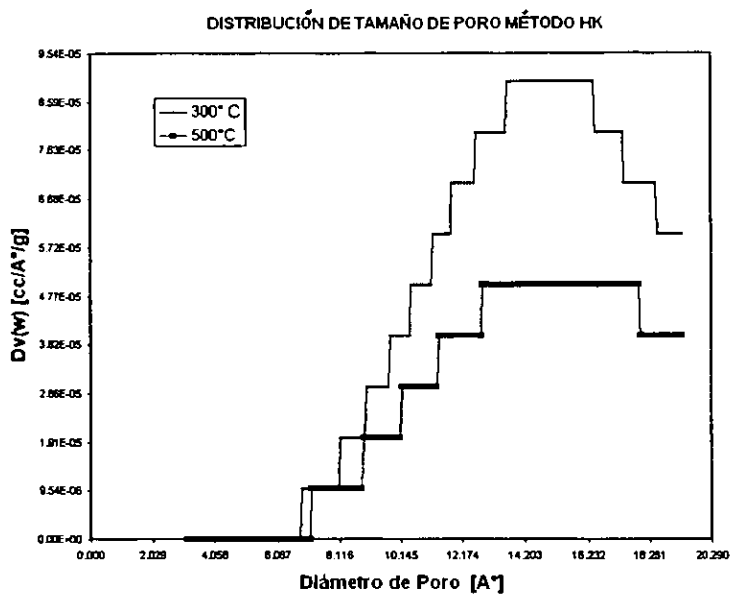


Figura 7.7. Distribución del tamaño de poro por el método HK.

CAPÍTULO

8

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se tienen las siguientes conclusiones:

- La técnica sol-gel involucra la hidrólisis y la condensación de precursores orgánicos (tal como los alcóxidos) para generar un gel que mediante tratamiento térmico pueda ser convertido en un óxido orgánico.
- El óxido inorgánico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ puede ser obtenido a los 600°C aproximadamente (empleando el proceso sol-gel), mientras que por el método convencional se requerirían temperaturas por arriba de los 1800°C esto debido a los altos puntos de fusión de las especies.
- Los principales factores que influyen en el proceso sol-gel son: el orden de adición de los precursores, las relaciones molares de las especies reactivas, el pH, el porcentaje de sólidos disueltos y la quelación de los metales más reactivos.
- Para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se puede obtener un sol homogéneo con los siguientes factores: orden de adición = $\{\text{Ti} \rightarrow \text{Si}\} \rightarrow \text{Al}$, relaciones molares = $80\text{SiO}_2\text{-}7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{TiO}_2$, $\text{pH}=5$, sólidos disueltos = 5% y relación $\text{acacH:Al} = 3:1$ y $\text{acacH:Ti} = 2:1$.
- El Modelo de Carga Parcial es un método estadístico que proporciona datos sobre la reactividad de cada una de las especies involucradas y mediante éstas dar la pauta para establecer el orden de adición de los precursores. En el caso de los metales involucrados en el sistema el orden de reactividad de las especies es $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Si}$, es decir, 0.6261, 0.4828 y 0.3222 respectivamente. De acuerdo a estos valores se procedió a adicionar el componente más reactivo al menos reactivo y finalmente agregarlos al de reactividad media.

- Los enlaces Si-O-Al y Si-O-Ti se presentaron tanto en la muestra líquida como en los sólidos calcinados y se localizan en el espectro IR en la región 1080-1060 cm^{-1} y 980-960 cm^{-1} respectivamente.
- La presencia de una transición $\{I\} \rightarrow \{I\}^*$ genera el color amarillo del sol. Existen, así mismo, dos bandas principales en el espectro UV-Vis una a 408 nm y otra en la región 354-360 nm, la primera asignada a la unión acac^- bidentado con las dos especies queladas y la segunda a la unión monodentada.
- La eliminación del solvente y del agua ocurre en el rango de 30-200°C (pico endotérmico en el análisis termogravimétrico) mientras que, los residuos orgánicos y la evaporación del agua generada durante la policondensación se eliminan en el rango de 200-600°C (pico exotérmico en el mismo análisis).
- El material generado se considera como mesoporoso por contener diámetros de poro de entre los 20 y 500 Å, estos datos generados mediante el análisis del área superficial y porosidad. Debido a esto el sistema no puede ser utilizado como catalizador, pero podría ser usado en recubrimientos, películas y en algunas aplicaciones ópticas.

CAPÍTULO

9

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Zarzycki; "Past and Present of Sol-Gel Science and Technology". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997), 17-22.
- [2] H. Raval; "Preparation of Inorganic Oxides via a Non-Hydrolytic Sol-Gel Route". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998), 190-102.
- [3] G. Lee, G. Messing, y G. Delcat; "Crystallization of Sol-Gel-Derived Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass Ceramic Powders". *Journal of Non-Crystalline Solids* 116 (1990), 125-132.
- [4] E. Yeatman, K. Pita, y M. Ahmad; "Strip-Loaded High-Confinement Waveguides for Photonic Applications". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998), 517-521.
- [5] J. Covino, y A. C. Finlinson; "Sol-Gel-Derived Coatings for Electrical and Optical Applications". *Chemical Processing of Advanced Materials*, Edited by John Wiley and Sons, inc. (1992), 457-460.
- [6] R. Kirk y D. Othmer; "Encyclopedia of Chemical Technology". 4a. Vol. 2, 21, 22 y 24. John Wiley and Sons (1997), 1102.
- [7] D. R. Uhlman, y G. Teowee; "Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998), 153-162.
- [8] G. Teowee, y D. R. Uhlman; "The Future of Sol-Gel Science and Technology". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1998), 1083-1091.

- [9] J. Rivera; "Desarrollo de una Estrategia Experimental para la Preparación de Soles de ZrO_2-TiO_2 a partir del Proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM (2000), 88.
- [10] Enciclopedia Autodidactica Océano; Tomo IV, Editorial Océano, Barcelona España (1995), 997-999.
- [11] E. Levin, C. Robbins, y H. McMurdie; "Phase Diagrams for Ceramist". Edited Published by The American Ceramics Society, Inc., 196 p.
- [12] U. Wellbrock, W. Beier, y G. Frischat; "Preparation of $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ Gel Glasses and Coatings by Means of Modified Alcoxide Solutions". Journal of Non-Crystalline Solids 147& 148 (1992), 350-355.
- [13] R. Mendoza, P. Bosch, J. Padilla y J. Méndez; "Homogeneous Si-Ti and Si-Ti-Zr Polymeric Systems Obtained from Monometric Precursors". Journal of Non-Crystalline Solids 217 (1997), 30-40.
- [14] J. Carda, S. Rodríguez, G. Monrós, y M. Tena; "Preparation on Characterization Of Gels with Gamet Structure: $A_3B_2C_3O_{12}$, Using 'Non-Classical' Solvents". Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992), 303-308.
- [15] G. Hawley; "Diccionario de Química y Productos Químicos". Ediciones Omega, Barcelona (1993), 1179.
- [16] R. Kirk y D. Othmer; "Enciclopedia de Tecnología Química". Vol. 2,14 y 15. Ed. Hispanoamericana (1963), 1027, 1074 y 964.
- [17] R. Alvarez, E. Caus y V. Gallego; "Diccionario Científico y Tecnológico". T. 1. Ediciones Omega (1979), 1739.

- [18] J. Caldwell, T. Che, y R. Cruse; "Studies on the Reproducible Production of GRIN (Gradient Index) Glass Rods by Sol-Gel Process". *Material Research Symposium Process* 198 (1990), 727-732.
- [19] C. Sánchez, J. Livage, M. Henry, y F. Babonneau; "Chemical Modification of Alcoxide Precursors". *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988), 65-76.
- [20] J. Debsikdar; "Preparation of Transparent Non-Crystalline Stechiometric Magnesium Aluminate Gel-Monolith by the Sol-Gel Process". *Journal of Materials Science* 20 (1985), 4454-4458.
- [21] T. Hayashi, T. Yamada, y H. Saito; "Preparation of Titania-Silica Glasses by the Gel Method". *Journal of Materials Science* 18 (1983), 3137-3142.
- [22] W. Beier, A. Göktas y G. Frischat; "Thin $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Films from Alcoxide Solutions". *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988), 531-537.
- [23] J. Miller, y E. I. Ko; "Acidic Properties of Silica-Containing Mixed Oxide Aerogels. Preparation and Characterization of Zirconia-Silica and Comparison to Titania-Silica". *Journal of Catalysis* 159 (1996), 58-68.
- [24] C. Ji-Jian y W. Doug-Wei; "Structural Transformation of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ System Gel during Heat-Treatment". *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988), 288-291.
- [25] I. Miranda Salvado, F. Margaça y J. Teixeira; "A SANS Study of $x\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Gels with Low Titania Content". *Journal of Non-Crystalline Solids* 163 (1993), 115-124.
- [26] A. Cohen; "Physical Properties of Polymeric Gels". John Wiley and Sons (1996), 301.
- [27] C. Brinker, y G. Scherer; "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". *Sol-Gel Science*. Academic Press (1990), 908.

- [28] H. Bergna; "The Colloid Chemistry of Silica". American Chemical Society (1994), 695.
- [29] R. Fessenden y J. Fessenden; "Química Orgánica". Grupo Editorial Iberoamérica, México (1983), 320-324.
- [30] S. Purohit, A. Koley, L. Prasad, P. Manoharan y S. Gosh; "Chemistry of Molybdenum with Hard-Soft Donor Ligands. 2. Molybdenum (VI), -(V), and -(IV) Oxo Complexes with Tridentate Schiff Base Ligands". Inorganic Chemistry Vol. 28, No 19, (1989), 3735-3742.
- [31] A. Duran, C. Serna, V. Fomes, y J. Fernández Navarro; "Structural Considerations about SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel". Journal of Non-Crystalline Solids, 82(1986), 69-77.
- [32] R. Ieler; "The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry". A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons (1979), 639.
- [33] K. Nakamoto; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound". 3ra. Ed. John Wiley & Sons, USA (1978), 154.
- [34] K. Nakanishi, P. Solomon; "Infrared Absorption Spectroscopy". 2da, Holden-Day (1977), 182.
- [35] A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort y J. Pirard; "Synthesis of SiO₂-TiO₂ Xerogels by Sol-Gel Process". Journal of Sol-Gel Science and Technology 4 (1995), 179-185.
- [36] A. Léaustic, F. Babonneau, y J. Livage; "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alcoxides Ti(OR)₄ (OR= OPr¹, OEt) Modified by

- Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification". Chemistry of Materials 1 (1989), 240-247.
- [37] D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schidt y E. Arpac; "On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al⁺, Ti⁺ and Zr⁺ Alcoxide Complexes". Journal of Sol-Gel Science and Technology 10(1997), 115-126.
- [38] T. López, M. Asomoza, L. Razo y Gómez; "Study of the Formation of Silicoaluminates by the Sol-Gel Method, by Means of IR, DTA and TGA". Journal of Non-Crystalline Solids 108 (1989) 45-48.
- [39] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao y T. Misono; "Preparation of Monolithic Gels SiO₂-M_xO_y (M=Al, Zr) by the Reaction of Silic Acid with Metal Chelate Compounds". Journal of Non-crystalline Solids 108 (1989), 150-156.
- [40] M. Aizawa, Y. Nosaka y N. Fujii; "FT-IR Liquid Attenuated Total Reflection Study of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel reactions". Journal of Non-Crystalline Solids 128 (1991), 77-85.
- [41] Z. Liu y R. Davis; "Investigation of Structure of Microporous Ti-Si Mixed Oxides by X-Ray, UV Reflectance, FT-Raman, and FT-IR Spectroscopes". The Journal of Physical Chemistry Vol. 98, No. 4, (1994), 1253-1261.
- [42] D. Dutoit, M. Schneider, y A. Baiker; "Titania-Silica Mixed Oxides, I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties". Journal of Catalysis 153 (1995), 165-176.
- [43] R. Hutter, T. Mallat, y A Baiker; "Titania-Silica Mixed Oxides, II. Catalytic Behaviour in Oleofin Epoxidation". Journal of Catalysis 153 (1995), 177-189.
- [44] G. Yi y M. Sayer; "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II : Formation of a Water Based Solution". Journal of Sol-Gel Science and Technology 6 (1996), 75-82.

- [45] W. Lacourse, y S. Kim; "Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Materials". *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 8 (1987), 1128-1134.
- [46] B. Rossiter y R. Baetzold; "Physical Methods of Chemistry". John Wiley & Sons, Inc., USA (1993), 363-368.
- [47] T. Hayashi, T. Yamada y H. Saito; "Preparation of Titania-Silica Glasses by the Gel Method". *Journal of Materials Science* 18 (1983), 3137-3142.
- [48] M. Ramirez-Del-Solar, N. De la Rosa-Fox, L. Esquivias, y J. Zarzycki; "Effect of the Method of Preparation on the Texture of SiO₂-TiO₂ Gels". *Journal of Non-crystalline Solids* 121(1990) 84-89.
- [49] P. James; "The Gel to Glass Transition: Chemical and Microstructural Evolution". *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1988), 93-114.
- [50] K. Kim, T. Khalil; "Sintering Behavior of Gel Powder in Binary Glass-Forming SiO₂-TiO₂ System". *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1996), 218-222.
- [51] K. Sing. y S. Gregg; "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press (1982), 303.
- [52] S. Brunauer, P. Emmet y E. Teller; "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society* Vol. 60, (1938), 309-319.
- [53] J. Koresch y A. Soffer; "Study of Molecular Sieve Carbons, Part 1- Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving". *J. C. S. Faraday I* 76 (1980), 2457-2471.
- [54] S. Brunauer, R. Mikhail y E. Bodor; "Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model". *Journal of Colloid and Interface Science* 24 (1967), 451-463.

- [55] A. Leenaars, K. Keiser, y A. Burgraaf; "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pore, Part 1. Microstructural Investigations on Non-Supported Membranes". *Journal of Materials Science* 19 (1984), 1077-1088.
- [56] S. Lowell, y J. Shields; "Powder Surface Area and Porosity". 3ra. Ed B. Scarlett, Chapman & Hall (1991), p. 72. .
- [57] C. Lastoskie, K. Gubbins y N. Quirke; "Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach". *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 97, No. 18, (1993), 4786-4796.
- [58] Quantachrome Corporation; Autosorb 1, Gas sorption System Manual". Cap. II, .s.f. 5-7.
- [59] G. Horvát y K. Kawazoe; "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon". *Journal of Chemical Engineering, Japan* 16 (1983), 470-475.
- [60] F. Settle; "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry". Ed. Prentice Hall PTR (1997), 249-257.

APÉNDICE I

EVALUACIÓN DE PROYECTOS

Las inversiones y, por lo tanto, la producción de bienes y servicios, no deben hacerse como una aventura, sino que deben tener una base sólida en la que se apoyen. Esta base es la evaluación de proyectos.

La evaluación puede hacerse desde dos puntos de vista, no opuestos, pero sí distintos entre sí: el criterio privado y el criterio social. De la perspectiva que se tome en la evaluación, dependerá la decisión que se tome sobre la realización física del proyecto.

❖ Análisis técnico-operativo de un proyecto.

Los objetivos de este análisis son:

- ◆ Verificar la posibilidad técnica de fabricación del producto que se pretende.
- ◆ Analizar y determinar el tamaño óptimo, la localización óptima, los equipos, las instalaciones y la organización requeridos para realizar la producción.

❖ Determinación del tamaño óptimo de la planta.

Un concepto importante para la determinación del tamaño de la planta es su capacidad instalada, es decir, la producción anual.

Se distinguen tres diferentes capacidades dentro de un equipo. La capacidad de diseño de este último, es la tasa de producción de artículos estandarizados en condiciones normales de operación. La capacidad del sistema, es la producción máxima de un artículo específico o una combinación de productos que el sistema de trabajadores y máquina pueden generar trabajando en forma integrada. Y por último, la producción real, que es el promedio que alcanza una entidad en un lapso

determinado, teniendo en cuenta todas las posibles contingencias que se presenten en la producción y venta del artículo.

❖ El tamaño del proyecto y la demanda.

La demanda es uno de los factores más importantes para condicionar el tamaño de un proyecto. El tamaño propuesto sólo puede aceptarse en caso de que la demanda sea claramente superior a dicho tamaño. Si el tamaño propuesto fuera igual a la demanda, no se recomendaría llevar a cabo la instalación, puesto que sería muy riesgoso. Cuando la demanda es claramente superior al tamaño propuesto, este debe ser tal que sólo se pretenda cubrir un bajo porcentaje de la demanda, normalmente no más del 10%, siempre y cuando haya mercado libre.

❖ El tamaño del proyecto y los suministros e insumos.

El abasto suficiente en cantidad y calidad de materias primas, es un aspecto vital en el desarrollo de un proyecto. Muchas grandes empresas, se han visto frenadas por la falta de este insumo. Para demostrar que este aspecto no es limitante para el tamaño del proyecto, se deberán listar todos los proveedores de materias primas e insumos y se anotaran los alcances de cada uno para suministrar estos últimos.

❖ El tamaño del proyecto, la tecnología y los equipos.

Hay ciertos procesos o técnicas de producción que exigen una escala mínima para ser aplicables, ya que por debajo de ciertos niveles mínimos de producción los costos serían elevados, que no justificarían la operación del proyecto en esas condiciones.

Las relaciones entre el tamaño y la tecnología influirán a su vez en las relaciones entre el tamaño, inversiones y costo de producción. En efecto, dentro de ciertos límites de operación, a mayor escala dichas relaciones propiciarán un menor costo de inversión por unidad de capacidad instalada y un mayor rendimiento por persona ocupada; lo anterior contribuirá a disminuir el costo de producción, a aumentar las unidades y a elevar la rentabilidad del proyecto.

APÉNDICE II

HORNOS

Los hornos son aparatos en los que se someten las sustancias o los materiales a elevadas temperaturas. En metalurgia son de gran utilidad, pues es difícil que exista un metal comercial que, bien para la extracción de sus menas o en sus transformaciones, no requiera del uso del horno. Generalmente, los hornos metalúrgicos se calientan mediante combustibles o por medio de la energía eléctrica. Son tantos los tipos de hornos que es muy difícil establecer una clasificación completa y exacta. Una clasificación que permite dividir en tres tipos de hornos alimentados con combustibles, se basa en la relación de contacto existente entre el combustible, la carga del horno y los productos de la combustión de aquél. Así se tienen:

- ❖ Hornos en que la carga de mena o metal está en contacto directo con el combustible (coque, carbón vegetal, etc., y por tanto, con los productos de la combustión).

Generalmente, este tipo de horno se construye en forma de cuba, con un crisol de área pequeña en el fondo de una columna o cuba; se alimenta por la parte superior y la carga desciende a través del mismo, agrupando en el fondo el producto acabado. Son ejemplos típicos los hornos de insuflación de aire, empleados para la fundición de las menas de hierro, cobre y estaño. En este tipo de hornos se consigue la máxima eficiencia térmica, que puede ser del 60 al 70%, debido al contacto íntimo de la carga con los productos de la combustión, la pureza del material obtenido es mínima. Por regla general, son hornos continuos.

- ❖ Hornos en los que el combustible no está en contacto con la carga, pero sí con los gases o las llamas de la combustión. Son de este tipo los hornos de crisol abierto y los de reverbero. Las características del horno de reverbero son: crisol relativamente poco profundo, de gran área y techo bajo y arqueado; y las llamas rozan o reflejan sobre la carga el calor producido en la combustión. La eficacia térmica es pequeña, inferior al

20%, pero tiene las ventajas de mayor regulación que el de cuba y, además, elimina algunas causas de contaminación. Este tipo de horno tiene un empleo limitado como horno de reducción, pero son extensas sus aplicaciones en la purificación de metales.

- ❖ Hornos en los que la carga no esta en contacto con el combustible ni con sus productos de combustión. En este tipo se incluyen los hornos de mufla, los de crisol y los de retorta. Debido a la separación indicada, la eficiencia térmica es pequeña, menos del 10%, si bien por los volúmenes relativamente pequeños, de la carga y la escasas pérdidas caloríficas de ésta, algunas veces se consiguen temperaturas elevadas. A causa de su pureza con que se obtiene el producto, el empleo de estos hornos se limita a determinadas aplicaciones.

GLOSARIO

AEROGEL: Gel húmedo secado a condiciones supercríticas.

AEROSOL: Es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un gas (la suspensión puede ser llamada *niebla* si las partículas son líquidas y *humo* si estas son sólidas).

ALCOSOL: Solución coloidal en que el medio dispersante es alcohol.

ALCOXI: Prefijo que indica la presencia de un radical alcoxilo en una molécula.

ALCÓXIDO: Compuesto resultante de la reacción de un alcohol con un metal alcalino (también denominado alcoholato), de fórmula general $M(OR)_n$ en el cual M representa un metal y R a un radical alquilo.

ALCOXILO: Nombre genérico de los radicales RO- que se encuentran en los derivados de los alcoholes ROH.

COLOIDE: Sustancia líquida que contiene en suspensión partículas sólidas (o líquidas) de tamaño diminuto sin formar disolución. Característico de los coloides es el hecho de que no hay deposición de la parte suspendida esto debido a la carga eléctrica de estas partículas.

COMPUESTO DE COORDINACIÓN: Compuesto complejo cuya estructura molecular contiene un átomo central unido a otros átomos por enlaces covalentes coordinados. Estos enlaces se basan en un par electrónico compartido que pertenece todo él a uno solo de los átomos o iones.

CORDIERITA: Silicato de Al, Fe, Mg, con agua que cristaliza en un sistema ortorrómbico.

EMULSIÓN: Dispersión coloidal generalmente de un líquido disperso en otro líquido. Esta constituido por gotas muy pequeñas del primer líquido esparcidas dentro del otro. Se distinguen tres elementos: el *vehículo*, generalmente el agua; la sustancia *emulsionada*, grasas, líquidos orgánicos, y el *emulgente*, sustancia soluble en el vehículo y que permite formar el coloide. Características: la emulsión ha de ser uniforme y duradera, de tal manera que no se distingan grumos y no se formen capas en su interior.

FIBRAS: Estructuras microporosas que son derivadas de los soles viscosos a partir de alcóxidos en medio ácido, estas pueden cambiar con otras fibras para darles mayor porosidad y así poderlas emplear, por ejemplo como aislantes para equipo de proceso.

GEL: Es un sistema coloidal en que las partículas coloidales largas, forman un tipo de estructura semejante a una rama o "pila de leña" en la que el líquido queda atrapado en charcos pequeños. Bajo ciertas condiciones los soles pueden convertirse en geles y los geles en soles.

LIGANDO: Molécula, ión o átomo que está unido al átomo central de un compuesto de coordinación quelato u otro complejo.

MEMBRANAS: Son definidas como barreras selectivas entre dos fases, sirven principalmente para separar componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos.

MONOLITOS: Son geles masivos con tamaños de partículas menores o iguales a 1 mm, son muy importantes, ya que se le puede dar diversas formas que pueden ser aplicadas en lentes, vidrios con índices de refracción graduados (vidrios GRIN). Estos monolitos consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

MOVIMIENTO BROWNIANO: Robert Brown (1773-1858) descubrió el movimiento desordenado de las partículas ultramicroscópicas en un líquido, llamado posteriormente movimiento browniano.

PASIVACIÓN: Estabilización y protección de un elemento (transistor, circuito integrado monolítico) contra agentes ambientales que pudieran alterar sus características. En el caso de los circuitos integrados monolíticos la pasivación se obtiene por la formación del óxido de silicio sobre la superficie del silicio o por la deposición de una película de vidrio.

PASIVIDAD: Propiedad que presenta el hierro, cromo y metales afines de perder su actividad química habitual, después de un tratamiento con agentes oxidantes fuertes, tales como el HNO_3 y cuando se forma oxígeno sobre los mismos durante la electrolisis.

PELÍCULAS: Son de un tipo de sustrato que sirven para recubrimiento o protección en tubos, varillas, etc., generalmente tienen un espesor menor de $1\ \mu\text{m}$. Su principal aplicación es en la electrónica, por ejemplo el V_2O_5 tiene aplicaciones comerciales en películas fotográficas para eliminar la electricidad estática.

POLVOS: Son cerámicas reducidas como su nombre lo indica a polvo, que se usan como catalizadores, abrasivos y pigmentos; su principal ventaja es su tamaño y forma controlada así como su homogeneidad molecular.

QUELATO: Tipo de compuesto de coordinación, en el cual el átomo central (generalmente un metal) se une por enlaces covalentes a uno o más átomos distintos de una o más moléculas distintas o iones (llamados ligandos), de modo que se forman anillos heterocíclicos con el átomo central (metal) como parte de cada anillo. El anillo que ofrece dos grupos para la unión con el metal se llama bidentado (con dos dientes, si son tres dientes es tridentado, etc.).

SILANO: Serie de compuestos del silicio análogos a los alcanos, es decir hidrocarburos parafínicos saturados de cadena abierta, pueden ser gaseosos a líquidos. También denominado hidruro de silicio de fórmula general $\text{Si}_n\text{H}_{n+2}$.

SILANODIOL: Nombre genérico de los derivados del silano de fórmula $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

SILANOL: Nombre genérico de los derivados del silicio de fórmula R_3SiOH obtenidos por hidrólisis de los halogenuros correspondientes R_3SiX .

SINÉRESIS: Contracción de un gel en reposo con exudación de líquido (separación espontánea de un líquido a partir de un gel).

SISTEMA COLOIDAL: Un sistema coloidal es un sistema de dos fases que tiene una de ellas dispersa en la otra en la forma de partículas finamente divididas o en gotitas. El primer componente se llama *fase dispersa*, y el medio continuo en el cual está distribuido se llama *medio de dispersión*. El conjunto es un *sistema disperso*. Una propiedad de un sistema coloidal es el tamaño de las partículas de la fase dispersa. El límite superior del tamaño de las partículas en el estado coloidal puede considerarse, como aproximadamente $0.2\ \mu\text{m}$ ($0.2 \times 10^{-4}\text{cm}$), y el límite inferior como aproximadamente $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ ($3\text{-}5 \times 10^{-7}\text{cm}$).

SOL: Es generalmente un sólido disperso en un líquido, pero puede ser también un gas o un líquido en un líquido. Las partículas de la fase dispersa, son más grandes que la mayoría de las moléculas, pero no son lo bastante grandes para ser visibles en el microscopio.

SUSPENSIÓN: Cuando las partículas dispersas (sólida) son lo suficientemente grandes como para verse en el microscopio.

XEROGEL: El secado por evaporación bajo condiciones normales proporciona un aumento de la presión capilar que causa una reducción de la red del gel. El resultado de este tipo de secado de gel es llamado *xerogel*, es con frecuencia reducido en volumen a un factor de 5 a 10 comparado con el volumen original del gel húmedo.