

50521
45



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL SISTEMA POLIMERICO
 $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 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 :
SADYA SCARLET MARTINEZ FUENTES
RAUL MUÑOZ DURAN

ASESOR: DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



MEXICO, D. F.

JUNIO 2003



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/050/03

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: MARTÍNEZ FUENTES SADYA SCARLET
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:

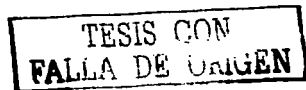
Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Secretario:	I.Q. Eduardo Vázquez Zamora
Suplente:	I.Q.I. Alejandro Rubio Martínez
Suplente:	M. en C. Lucila Valdez Castro

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., 06 de Mayo de 2003

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA





*
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"
DIRECCIÓN



JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR. PRESENTE.

Comunico a usted que el alumno (a) **MARTÍNEZ FUENTES SADYA SCARLET** * con número de cuenta **9851981-9** de la carrera **Ingeniería Química** se le ha fijado el día **6** del mes de **JUNIO** del **2003** a las **09:00** horas para presentar examen profesional que tendrá lugar en esta Facultad, con el siguiente jurado:

- PRESIDENTE I.Q. Eduardo Loyo Arnaud**
- VOCAL Dr. Roberto Mendoza Serna**
- SECRETARIO I.Q. Eduardo Vázquez Zamora**
- SUPLENTE I.Q.I. Alejandro Rubio Martínez**
- SUPLENTE M. en C. Lucila Valdez Castro**

[Handwritten signatures on lines]

El título de su Tesis Profesional que presenta es: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA POLIMÉRICO $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL"**.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
 México D.F., a 21 de Mayo de 2003

[Circular stamp: FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA" DIRECCIÓN]

Mtro. JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ RUIZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

[Handwritten signature]

**RECIBI
 OFICINA DE EXAMENES
 PROFESIONALES Y DE GRADO**

**VO. SO.
 JEFE DE CARRERA
 M. EN C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA**




FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

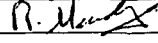
DIRECCIÓN

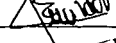
**JEFE DE LA UNIDAD DE
ADMINISTRACIÓN ESCOLAR.
P R E S E N T E.**


Comunico a usted que el alumno (a) MUÑOZ DURÁN RAÚL
con número de cuenta **9238060-2** de la carrera **Ingeniería Química** se le ha fijado el
día **6** del mes de **JUNIO** del **2003** a las **11:00** horas para presentar examen profesional
que tendrá lugar en esta Facultad, con el siguiente jurado:

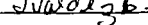
PRESIDENTE I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
VOCAL Dr. Roberto Mendoza Serna
SECRETARIO I.Q. Eduardo Vázquez Zamora
SUPLENTE I.Q.I. Alejandro Rubio Martínez
SUPLENTE M. en C. Lucila Valdez Castro











El título de su Tesis Profesional que presenta es: "**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA POLIMÉRICO $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL**".

ATENTAMENTE
"POR MIRAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México D.F. M. 20, Mayo de 2003
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"
MTRO. JUAN FRANCISCO FARIAS RUIZ
DIRECCIÓN

RECIBI
OFICINA DE EXAMENES
PROFESIONALES Y DE GRADO


VO. BO.
JEFE DE CARRERA
M. EN C. ANDRÉS AGUINO CANCHOLA

LOS RESULTADOS DE ESTE TRABAJO SE PRESENTARON EN:

- **XXIII ENCUENTRO NACIONAL** que organiza la **ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACION Y DOCENCIA EN INGENIERIA QUIMICA, A.C.**, celebrado en Pátzcuaro, Michoacán en Mayo del 2002.
- **EIGHTH CONFERENCE & EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY**, celebrado en Estambul, Turquía en Junio del 2003.

Se agradece por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo a la dirección general de asuntos del personal académico (DGAPA), en el programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT), en el proyecto IN104901.

Agradecimientos

En primer lugar debemos agradecer al *Dr. Roberto Mendoza Serna*, la confianza depositada en nosotros para ser parte de su gran equipo de investigación, su interés y dedicación en el trabajo de tesis realizado, pero sobre todo por la amistad que nos ofreció "*Muchísimas Gracias*".

Al *Ing. Eduardo Loyo Arnaud*, quien nos dio la oportunidad de entrar a este proyecto, conocerlo un poco más como persona y haber contribuido a la realización de este trabajo

A los miembros del jurado, que contribuyeron con su gran experiencia lo cual fue de gran importancia, tanto comentarios como observaciones encontradas para la versión final de este trabajo.

A *Angel Ayala Morales* por haber contribuido de alguna manera en la realización de algunos objetivos de este trabajo, pero sobre todo por la gran amistad que nos ofreció en este equipo de investigación.

A todas las personas que de alguna manera también contribuyeron para la realización de este trabajo.

Y sobre todo A la *Universidad Nacional Autónoma de México* por que no cabe duda que es nuestra máxima casa de estudios y por darnos la oportunidad de ser profesionistas y en especial a nuestra *Facultad de Estudios Superiores Zaragoza*.

Dedicatorias

Padre

A Dios por permitirnos seguir en el camino día a día y por ayudarnos a cumplir uno de los más grandes sueños.

A mis padres, Jorge Martínez Sánchez y Elvira Fuentes Terrones. A ti papá por enseñarme que en la vida hay que esforzarse y luchar por lo que uno quiere, también por enseñarme que la vida es más sencilla de lo que uno piensa. A ti mamá por tu esfuerzo y dedicación, por enseñarme que la calidad del ser humano está por sobre todas las cosas, por ser mi inspiración, porque si no fuera por ti yo no sería lo que soy ahora. A ambos por estar siempre conmigo, por su comprensión, apoyo y cariño, por ser mis padres.

A mis hermanas Británica y Alma Patria por estar conmigo en las buenas y en las malas, por ser mis compañeras en muchas anécdotas, por ser una parte importante de mi vida. Y porque espero que esto sea una motivación de superación personal.

A mis abuelitos Fausto Fuentes y Mirya Terrones, tíos y primos porque aunque nos separen cientos de kilómetros, siempre están en mi corazón.

A su mismo a mis abuelitos Francisco Martínez y Lucrecia Sánchez tíos y primos por su forma de ser para con uno, los quiero mucho.

Muy en especial a mis tíos Carmen y Uri porque aunque estén muy lejos siempre están pensando en mí.

A mis amigos y amigas (Martha, Nancy, Judith, Fernando, Esmeralda, Adriana, Julio, Sandra Liz, Alejandro, Lupita, Angel, etc.) por brindarme su amistad sincera y por motivarme a seguir adelante.

Y muy en especial a Raúl Muñoz Durán, por ser mi amigo, mi compañero y mi amor, por compartir juntos los mejores momentos en la universidad y en mi vida, por enseñarme a ser mejor persona, por su confianza, porque su amor es el combustible de mi existencia. Te amo. Y gracias a Dios por ponerte en mi camino.

Dedicatorias

Raúl

Ante todo quiero darle gracias a Dios y en memoria a mis Abuelos Raúl y Gabriela g.op.d.

A mis Padres:

Por todo tu sacrificio, apoyo, dedicación y confianza que tuvieron hacia mí provocando que cada día los quiera y admire más.

Madre gracias por tu gran corazón y fortaleza, por haberme dejado ser libre, por ser mi fuente de inspiración, este éxito también es tuyo.

Padre gracias por haber creído siempre en mí, por exigirme el ser responsable y maduro, por haberme hecho un hombre de bien y así poder darte esta satisfacción.

A mis Hermanos:

Verónica, el haber sido mi hermana mayor y la primera en haber sobresalido profesionalmente contribuyó un pilar muy fuerte en nuestra familia. Quiero agradecerte todo el apoyo que me diste en las buenas y en las malas durante todo este tiempo, además de tenerte un gran respeto y admiración por todos tus éxitos.

Gabriela, el haber hecho una pausa en tus estudios no deja que seas una gran mujer, gracias por todos estos años de apoyo en los cuales me alentaste a seguir adelante espero que tu y mi cuñado Leonardo también sigan adelante.

Gracias a los dos por haberme dado unas sobrinas hermosas, Pamela, Frida y Abril las quiero muchísimo.

Christian Mi, haber sido de mis hermanos el más sobresaliente en los estudios me causa una gran satisfacción y un orgullo inmenso, gracias por todo el tiempo que muchas veces dedicaste a enseñarme algo nuevo. Espero que la gran unión que hay entre los dos nos ayude a seguir adelante buscando siempre nuevos triunfos.

Belen, espero concluyas tus estudios y sea una excelente abogada tienes todo para lograrlo, gracias por tu confianza y amistad que depositaste en mí, yo tengo ilusión en que sobresalgas en todo lo que realices.

A Jorge Marañez y Elvira Fuentes, muchísimas gracias por haberme apoyado en esta etapa de mi vida, creo que siempre estaré en deuda con ustedes, además creo que Dios los puso en mi camino para ver lo grande que son como familia.

A mi Abuelo Simón Durán y a mi Abuelita Catalina que siempre estuvieron al tanto de mis estudios que Dios me los bendiga siempre.

A mis Tíos y Primos muchas gracias ya que siempre estuvieron al tanto de nosotros lo cual es una gran satisfacción y no hay palabras con que agradecerlos.

A mis amigos de esta Facultad que siempre los llevaré en mi mente (Lupis, Leo, Che, Liz, Camasorro, Guichito, Tamagochi, Carahuauu, Jaimico, Pinchito, Toruiga, Diablo, Jorge, Coyote, Jato, Jorgori, Compygito, Berriboca y a todos aquellos que de alguna manera hicieron que mi estancia aquí fuera más agradable. *A todos ellos Gracias.*

Por último a la gran mujer con la que Dios me unió para siempre y por siempre, porque juntos siempre estamos y estaremos, gracias por tu amor y tu comprensión, y sobre todo por ser mi vida. Te Amo, adoro y quiero Muchísimo Tatyia Charlie.

INDICE

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1 INTRODUCCION	3
1.1 Referencias.	6
CAPITULO 2 FUNDAMENTOS DEL PROCESO SOL-GEL	7
2.1 Antecedentes históricos	7
2.2 Bases teóricas del proceso sol-gel	8
2.2.1 Coloide	8
2.2.1.1 Clasificación de los coloides	9
2.2.1.2 Generalidades de los coloides	9
2.2.1.3 Preparación de las suspensiones coloidales	10
2.2.2 Peptización	11
2.2.3 Estado coloidal	11
2.2.4 Gel	12
2.3 El proceso sol-gel	12
2.3.1 Rutas del proceso sol-gel	13
2.4 Etapas del proceso sol-gel	15
2.4.1 Gelación	15
2.4.2 Añejamiento	20
2.4.3 Deseccación	21
2.4.4 Evolución estructural del gel	22
2.5 Precursores utilizados en el proceso sol-gel	24
2.5.1 Alcóxidos metálicos	24
2.5.2 Métodos de síntesis de alcóxidos metálicos	25
2.5.3 Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos	26
2.5.4 Propiedades químicas de los alcóxidos metálicos	29

2.5.5 Manejo, transportación y toxicología de los alcóxidos metálicos	33
2.5.6 Aplicaciones de los alcóxidos metálicos	33
2.6 Quelación de metales	34
2.6.1 Complejos metálicos	34
2.6.2 Condiciones para la quelación	36
2.6.3 Colores de los quelatos	37
2.6.4 Clases de ligandos	39
2.6.4.1 Ligandos bidentados	39
2.6.4.1.1 Ligandos con dos grupos básicos	39
2.6.4.1.2 Ligandos con un grupo ácido y otro básico	39
2.6.4.1.3 Ligandos con dos grupos ácidos	40
2.6.5 Agentes quelantes	40
2.7 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	42
2.7.1 Ventajas del proceso sol-gel	42
2.7.2 Desventajas del proceso sol-gel	44
2.8 Aplicaciones del proceso sol-gel	45
2.8.1 Composites	45
2.8.2 Sólidos porosos	45
2.8.3 Capas	46
2.8.4 Catalizadores	46
2.8.5 Monolitos	47
2.8.6 Películas	48
2.8.7 Polvos	48
2.8.8 Fibras	48
2.8.9 Membranas	48
2.8.10 Ejemplos de otras aplicaciones	49
2.9 Referencias	50
CAPITULO 3 BASES TEORICAS DE LA FASE EXPERIMENTAL	53
3.1 Obtención del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ por el método de la fusión	53
3.1.1 Circón como materia prima	53
3.1.2 Ladrillos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ de cerámica enlazada	54

3.1.3 Ladrillos por fusión	54
3.2 Óxidos multicomponentes obtenidos por el proceso sol-gel	55
3.2.1 Preparación del sistema triple $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$	55
3.2.1.1 Procedimiento I	55
3.2.1.1.1 Preparación de las soluciones	55
3.2.1.2 Procedimiento 2	58
3.2.1.2.1 Preparación de un sol A2	59
3.2.2 Síntesis de geles en el sistema $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$	62
3.2.2.1 Método experimental	62
3.2.3 Obtención del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$	63
3.2.3.1 Procedimiento experimental	63
3.3 Trabajo previo para la obtención del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	64
3.3.1 Parte experimental	65
3.3.1.1 Obtención de geles	65
3.3.1.2 La síntesis de cristales derivados de gel	67
3.4 Características generales del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	67
3.4.1 Propiedades de los óxidos	67
3.4.2 Características generales de la sílice	69
3.4.2.1 Formas de la sílice	70
3.4.2.2 Fases de la sílice	70
3.4.2.3 Propiedades químicas	70
3.4.2.4 Propiedades físicas	71
3.4.3 Características generales de la alúmina	71
3.4.3.1 Formas amorfas de la alúmina (geles de alúmina)	72
3.4.3.2 Productos comerciales de las formas hidratadas de la alúmina	72
3.4.3.3 Alúminas adsorbentes	73
3.4.3.4 Aplicaciones de las alúminas adsorbentes	73
3.4.3.5 Alúminas como soportes	73
3.4.4 Características generales de la zirconia	74
3.5 Modelo de carga parcial	76
3.5.1 Descripción general del modelo	77

CAPITULO 4 FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA CARACTERIZACION EXPECTROSCOPICA DE MATERIALES	80
4.1 La espectroscopía y su importancia	80
4.2 Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños (SAXS)	81
4.3 Difracción de Rayos X (XRD)	84
4.3.1 Introducción	84
4.3.2 Análisis químico por difracción de rayos x	84
4.3.3 Difracción de rayos x	85
4.4 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	86
4.4.1 Detectores	88
4.4.2 Preparación de las muestras	92
4.4.2.1 Solución	92
4.4.2.2 Sólidos	92
4.5 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	94
4.5.1 Propiedades de los núcleos	95
4.5.2 Teoría de la resonancia magnética nuclear	97
4.5.3 Fenómeno de la resonancia magnética nuclear	100
4.5.3.1 Instrumentación	101
4.5.3.2 Desplazamiento químico	102
4.5.3.3 Acoplamiento Spin-Spin	102
4.5.3.4 Constante de acoplamiento (J)	103
4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	103
4.6.1 Termogravimetría (TG)	103
4.7 Análisis térmicodiferencial (DTA)	105
4.8 Espectroscopía ultravioleta visible	108
4.8.1 Expresiones usadas en espectroscopía de ultravioleta	110
4.9 Microscopía electrónica de transmisión y de barrido	112
4.9.1 Una introducción a la microscopía	112
4.9.2 Microscopía electrónica	112
4.9.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	113

4.9.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	114
4.10 Propiedades texturales	115
4.10.1 Método DH	117
4.10.1.1 Introducción	117
4.10.1.2 Teoría del método DH	117
4.10.2 Método BJH	118
4.10.2.1 Introducción	118
4.10.3 Método DA	120
4.10.3.1 Teoría del método DA	120
4.10.4 Area Superficial	120
4.10.4.1 Método BET	120
4.10.4.1.1 Determinación del área superficial por el método BET	121
4.10.4.2 Area superficial por el método de Langmuir	122
4.10.5 t-Plot para la caracterización de la microporosidad	124
4.11 Referencias	126

CAPITULO 5 FASE EXPERIMENTAL DEL SISTEMA

SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	128
5.1 Aplicación del modelo de carga parcial para predecir la fase experimental	128
5.2 Bases generales de la propuesta experimental	129
5.2.1 Relaciones molares utilizadas en la estrategia final	132
5.3 Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ con acetilacetona como agente quelante	132
5.4 Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ con anhídrido itacónico como agente quelante	134
5.5 Diagrama de bloques	136
5.6 Estrategia experimental para el sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ usando acetilacetona como agente quelante	137
5.7 Estrategia experimental para el sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ usando anhídrido itacónico como agente quelante	138

CAPITULO 6 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	139
6.1 Caracterización por dispersión de Rayos X a ángulos pequeños (SAXS)	141
6.2 Caracterización por difracción de Rayos X (XRD)	143
6.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	144
6.4 Caracterización por resonancia magnética nuclear (NMR)	147
6.5 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmicodiferencial (DTA)	152
6.6. Caracterización por espectroscopia ultravioleta visible	153
6.7. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	158
6.8. Caracterización por microscopía electrónica de barrido	160
6.9. Resultados de propiedades texturales	162
6.10 Referencias	165
CAPITULO 7 CONCLUSIONES	167
APENDICE A	169
APENDICE B	170
GLOSARIO	171

RESUMEN

En las últimas décadas se ha iniciado un desarrollo muy grande en la rama de ingeniería para descubrir nuevos materiales que permitan cubrir las necesidades y carencias, que se presentan en las diferentes áreas de dicha rama (óptica, mecánica, eléctrica, etc), es por ello que la Ciencia de los Materiales utiliza elementos de química, física e ingeniería para desarrollar nuevos materiales con diversas aplicaciones tecnológicas, esta ciencia cuenta con un procedimiento experimental que no se había utilizado con frecuencia, se trata del proceso sol-gel.

En el capítulo 1 se menciona la introducción del trabajo. En el capítulo 2 se fundamenta como surgió el proceso, qué es el proceso en sí, las bases teóricas, así como las etapas y precursores utilizados en el proceso sol-gel, también se mencionan las ventajas, desventajas y aplicaciones de dicho proceso sin olvidar los fundamentos teóricos de los agentes quelantes. En el capítulo 3 se mencionan los trabajos previos a la elaboración del sistema que nos importa para con ello tener las bases teóricas de la fase experimental. En donde también se mencionan las características de los óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2) que componen el sistema. Una de las características que involucra este procedimiento es la evolución estructural de sol a gel, la cual se puede seguir con estudios espectroscópicos los cuales se fundamentan en el capítulo 4, en el capítulo 5 se menciona la técnica experimental realizada a nivel laboratorio y en el capítulo 6 se muestran los resultados de los estudios espectroscópicos los cuales demuestran que el sistema ternario sintetizado es homogéneo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una técnica experimental que permita obtener soles homogéneos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ empleando la técnica sol-gel, y caracterizar dichas soluciones.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener soluciones (soles) homogéneas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, preparadas mediante el proceso sol-gel.
2. Utilizar acetilacetona (acacH) y anhídrido itacónico (anhH) como agentes quelantes de las soluciones y comprobar cuál agente es el más conveniente para dicho sistema.
3. Caracterizar las soluciones obtenidas por estudios espectroscópicos.

CAPITULO 1 INTRODUCCION

Como ya se mencionó anteriormente el objetivo general de este trabajo fue preparar un sistema formado por: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a partir de dos estrategias experimentales por el método sol-gel, partiendo de precursores metálicos orgánicos (alcóxidos), para la obtención de un material con propiedades de importancia tecnológica tales como: buena capacidad refractaria, y estabilidad térmica.

La preparación de sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mediante el proceso sol-gel es de gran interés en varias áreas de la ciencia de materiales tales como cristales resistentes a los álcalis, refractarios químicamente estables, vidrios cerámicos o cerámicas de zirconia endurecida así, como por ejemplo, para la preparación de membranas ultramicroporosas para la separación de gases [1]

Para la obtención de soles de Si-Al-Zr, se propone la técnica Sol-Gel, un aspecto de importancia tecnológica de este proceso es la posibilidad de preparar sólidos amorfos, compuestos de óxidos mixtos a baja temperatura en sistemas que es difícil preparar mezclas homogéneas por fusión a altas temperaturas partiendo de los óxidos puros, por ejemplo si observamos la figura 1.1 vemos que para obtener el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se necesita mucha energía por el método de la fusión ($\sim 1750^\circ\text{C}$), sin embargo por el proceso sol-gel se necesita poca energía ya que el sistema se obtiene a temperatura ambiente (sólo en la prehidrólisis del tetraetilortosilicato se utiliza una temperatura de 60° durante 2 horas).

El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos $[\text{M}(\text{OR})_n]$ empleados como precursores en disolventes alcoholícos, éste proceso consiste en producir materiales muy puros sin tener que gastar grandes cantidades de energía, permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes a partir del cual se pueden obtener materiales vítreos y consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico (Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Mo^{+6} , etc.) en una gelatina o precipitado por medio de reacciones químicas que generalmente se llevan a cabo a temperatura ambiente y presión normal.

Una alternativa importante para preparar $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ es empleando aditivos químicos. Estos aditivos son compuestos que se usan con el fin de mejorar el proceso de gelación, especialmente en el caso de sistemas de óxidos multicomponentes como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Estos aditivos pueden ser:

el disolvente, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes o aditivos para el control del secado [2].

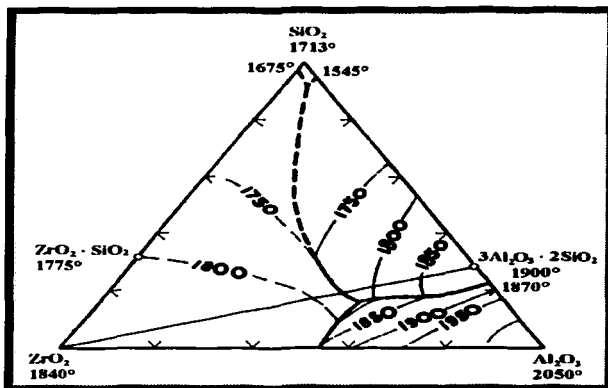


Fig. 1.1 Diagrama ternario de equilibrio de fases del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [3].

En este trabajo se emplearon dos aditivos químicos, con el fin de modificar los alcóxidos precursores de Al y Zr. En la preparación de soles de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Uno de los agentes modificadores fue la acetilacetona (2,4 pentanodiona, acacH), la cual se utilizó para quelar el aluminio y el zirconio y disminuir su reactividad química. De la misma forma, la segunda estrategia consistió en utilizar anhídrido itacónico (Anhídrido 2-metilensuccínico, anhH). De esta manera se controló el proceso de gelación hidrolizando lentamente, evitando la formación de precipitados.

Una de las ventajas del proceso sol-gel aparte de la ya mencionada "ahorro de energía" es que los materiales que se desean obtener, se pueden "diseñar" desde el principio, dependiendo de las características deseadas en el material final. De esta manera, es posible obtener materiales porosos o densos (no porosos), duros o quebradizos, cristales o sólidos amorfos,

brillantes u opacos. Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear dándole tantas formas como imaginación y necesidades se tengan. En los últimos años se han obtenido películas, membranas (películas porosas), fibras, monolitos (sólidos), polvos, partículas granulares etc., por lo que esto ofrece la posibilidad de innumerable aplicaciones [4] un ejemplo bien claro lo podemos ver en la figura 2.1.

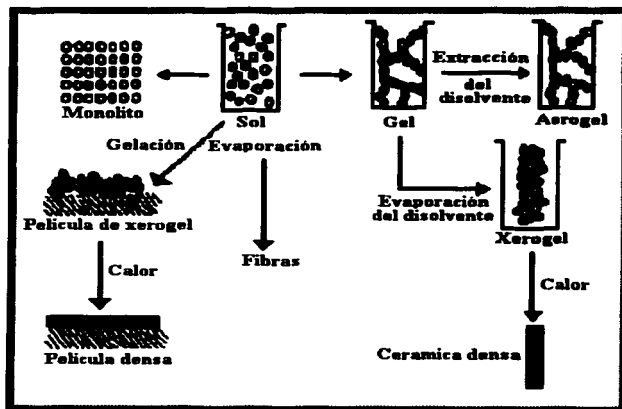


Fig. 2.1 Productos obtenidos a partir del proceso sol-gel [5].

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

1.1 REFERENCIAS

- [1] M. Popa, J. M. Calderón-Moreno, L. Popescu, M. Kakihana y R. Torrecillas, "Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 system", Journal of Non-Crystalline Solids 297 (2002) 290-300.
- [2] R. Mendoza Serna, "Membranas Ultramicroporosas De Silicato De Titanio Obtenidas A Partir De Polímeros Inorgánicos Para La Separación De Gases" Tesis Doctoral, UAM, 2001, Pág. 6.
- [3] E. Levin, "Phase Diagrams For Ceramists". The American Ceramic Society Inc (1964) 262.
- [4] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "The Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego Ca (1990) 1-50.
- [5] Ref. [4] pág. 1

CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEORICOS DEL PROCESO SOL-GEL.

2.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.

El origen de procesos cerámicos basados en la química data 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 con geles de sílice en 1846 y 1864 respectivamente, y de un campo amplio de trabajo en la ciencia de los coloides a mitad de 1800 [1]. El término sol-gel fue creado a finales de 1800 [2].

El primer alcóxido metálico fue preparado de SiCl_4 y alcohol por Ebelman [3], quien encontró que el componente gelificaba cuando se exponía a la atmósfera. Sin embargo, estos materiales fueron de gran interés sólo para los químicos por casi un siglo. Geffcken [4] reconoció en la década de los treinta que los alcóxidos pueden ser usados en la preparación de películas de óxidos. Este proceso fue desarrollado por la compañía Schott glass en Alemania.

Geles inorgánicos de sales acuosas han sido estudiados por un largo periodo de tiempo. Graham [5] demostró que el agua en gel de sílice puede ser intercambiada por solventes orgánicos. Las teorías que compiten sobre la estructura del gel, considerando al gel como a un sol coagulado con cada una de las partículas rodeadas por una capa de agua absorbida, o como una emulsión. La estructura de la red de gel de sílice fue muy aceptada en los treinta, en gran parte a través del trabajo de Hurd [6], quien mostró que estas redes tenían que consistir de un esqueleto polimérico de ácido silícico encerrando una fase líquida continua. El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles fue inventado por Kistler [7] en 1932, quien se interesó en demostrar la existencia del esqueleto sólido del gel, y en estudiar su estructura.

La preparación de vidrios multicomponentes por el proceso sol-gel data de 1950; en ese tiempo Delle y Rustom [8] prepararon un número de composiciones de tetraóxido de silicio y sales de nitrato primariamente para estudios de equilibrio de fase donde son esenciales las muestras homogéneas. Este nuevo método dió productos cuando se fundió solo una vez, dió un vidrio más homogéneo que los mejores vidrios, obtenidos después de tres sucesivas operaciones de fusión y triturado de muestras, preparadas en la manera convencional de óxidos individuales [9].

La industria de la cerámica comenzó a mostrar interés en geles a finales de la década de los sesenta y principio de los setentas, como lo mencionan Mackenzie [10] y Amara [11].

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 por sol-gel.

Puede decirse que la tecnología de 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 mejor comprensión, llevara a mejores y nuevos materiales o productos [12].

2.2 BASES TEORICAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Antes de conocer qué es el proceso sol-gel, necesariamente tenemos que saber en qué se basa el proceso sol-gel, es decir cuáles son los fundamentos teóricos que hacen que el proceso sol-gel se lleve a cabo. A continuación se mencionan los fundamentos principales.

2.2.1 COLOIDE.

Un coloide es un sistema heterogéneo en el cual las interfases entre las fases, aún cuando no son aparentes a simple vista, son factores importantes para determinar las propiedades del sistema. Los tres atributos principales de los coloides son: (1) Contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la unidad distintiva o *fase dispersa*. (2) Las partículas se distribuyen en un medio continuo (*fase continua o dispersantes*). (3) Hay un agente estabilizante que tiene afinidad tanto con la partícula como con el medio. En muchos casos el estabilizador es un grupo polar. Las partículas en la fase dispersa tienen diámetros entre 10^{-6} y 10^{-4} mm. [13]. Estas sustancias (sílice, alúmina, dextrina, colas, gomas, etc.) no cristalizan y sus soluciones (soluciones coloidales o pseudosoluciones), no se difunden a través de una membrana orgánica como lo hacen los cristaloides. En dichas soluciones las partículas de las sustancias permanecen en suspensión y están animadas de movimiento browniano; éstas tienen dimensiones de algunas decenas hasta algunos millares de Å, y llevan además, cargas eléctricas positivas o negativas, que les confieren su

conductibilidad eléctrica y la posibilidad de una neutralización eléctrica, la cual implica su coagulación (floculación) o su precipitación. Un coloide en solución se llama sol (hidrosol si es en agua); un coloide precipitado se llama gel (hidrogel si es en agua) [14].

2.2.1.1 Clasificación de los coloides.

Los coloides se clasifican en inorgánicos e orgánicos, los primeros son dispersiones coloidales de metales, no metales, de óxidos o hidróxidos, de sales. Los segundos son dispersiones coloidales homopolares, heteropolares, de oxocompuestos. Según la estructura de las partículas, los coloides pueden diferenciarse en moleculares y micelares. Las partículas de los coloides moleculares son macromoléculas sueltas; en cambio, las de las micelares son agrupaciones de moléculas relativamente pequeñas. Las micelas coloidales son agrupaciones de un número variable de moléculas o de iones asociados por fuerzas de cohesión del tipo Van der Waals [15].

2.2.1.2 Generalidades de los coloides.

La estabilidad de una dispersión coloidal está especialmente condicionada por los fenómenos que tienen lugar en las interfases, entre fase dispersa y medio dispersante y, en consecuencia, por la extensión de la interfase o bien por la superficie efectiva de las partículas dispersas, que depende de la subdivisión de la materia dispersa. La posibilidad de interacción con el medio dispersante está relacionada con la extensión de la superficie, pero no es ésta la única causa; los átomos que constituyen la capa superficial, disimétricamente equilibrados por las fuerzas de cohesión, y la fase dispersante con la cual se ponen en contacto tienden a interactuar. No es difícil adivinar la posibilidad, por parte de las partículas coloidales en sus movimientos irregulares (movimientos brownianos), de llegar a la colisión y tal vez de adherirse entre sí formando agrupaciones ocasionales (en general de bajo número de partículas). Ello está plenamente justificado por el hecho de que, en la adhesión de dos partículas, existe una disminución de energía libre que, según los principios de la termodinámica, tiende espontáneamente hacia un valor mínimo. Por tanto la floculación de un coloide es un proceso espontáneo.

Las partículas coloidales dispersas están cargadas eléctricamente. La carga eléctrica puede aparecer en superficie, por ejemplo, debido a la disociación de grupos -COOH, o bien a la adsorción de iones. Es evidente que la carga eléctrica de las partículas confiere estabilidad a la suspensión coloidal. En

efecto, la repulsión que tiene lugar entre las partículas estabiliza a la suspensión coloidal, ya que, la repulsión que tiene lugar entre las partículas (cargadas con electricidad del mismo signo) evita la asociación y, en consecuencia, obstaculiza la floculación y favorece la dispersión. Otros factores convergen para justificar la estabilidad de una suspensión coloidal, como, la solvatación que tiene un papel determinante. Basándose en la estabilidad que éstas adquieren como fase dispersa, los coloides se diferencian en liófilos y liófilos. En los liófilos no subsiste la afinidad de interacción entre partículas y fase dispersante. Por tanto, su estabilidad es muy relativa y depende únicamente del efecto repulsivo de la carga eléctrica homóloga adquirida por las partículas. En cambio, la interacción que existe entre los componentes del sistema disperso en los coloides liófilos les confiere una mayor estabilidad, condicionada por la carga eléctrica y la solvatación de las partículas dispersas. Si la fase dispersante es el agua, se tratará de coloides hidrófilos (por ejemplo, las dispersiones de Au o de AgCl en agua) y de coloides hidrófilos (por ejemplo, las dispersiones coloidales acuosas de glicógeno). La solvatación presente en las dispersiones coloidales liófilas hace que éstas se diferencien de las hidrófilas: las primeras son más sensibles a la acción floculante de los electrólitos. En los coloides liófilos hay una superficie neta de separación entre partículas y medio continuo, a diferencia de los coloides liófilos. Por tanto, al microscopio electrónico o al ultramicroscopio, es más visible la delimitación de las partículas de la fase dispersa en las dispersiones liófilas que en las liófilas [16].

2.2.1.3 Preparación de las suspensiones coloidales.

Son cuatro los métodos para preparar suspensiones coloidales:

- a) Acción mecánica. Si el material es sólido y fácilmente manejable.
- b) Ondas ultrasónicas. Cuando un disco de cuarzo (construido de un modo adecuado partiendo del cristal natural) unido a un generador de alta frecuencia, emite oscilaciones mecánicas cuyas propiedades son las de las ondas sonoras de alta frecuencia.
- c) Dispersión eléctrica. Cuando el arco eléctrico salta (por ejemplo, en agua) el metal del electrodo se dispersa en el líquido, en forma de partículas de diversa magnitud.
- d) Métodos químicos. Los efectos producidos por reactivos químicos y sus mecanismos de acción son diversos [17].

2.2.2 PEPTIZACIÓN.

Un precipitado obtenido por coagulación puede redispersarse en el medio continuo dando lugar a una dispersión coloidal debido a la acción de reactivos peptizantes. Ahora bien, si las partículas de un floculado adsorben los iones del mismo signo de un electrólito añadido, la superficie de las partículas adquirirá carga eléctrica del mismo signo. Ello favorecerá el retorno de las partículas floculadas al estado disperso e incrementará la estabilidad de la dispersión.

La peptización no tiene solamente lugar por acción de los electrólitos, ya que la adsorción en la interfase es el fenómeno fundamental de su mecanismo.

Los compuestos no iónicos tienen una acción peptizante (p. ej., el azúcar ante las sales de plata) o incluso otros coloides que, al parecer, actúan como coloides protectores.

El mecanismo de la solubilización se encuentra dentro de la peptización. En este caso el compuesto es disperso para quedar englobado en la micela coloidal, que le ofrece un medio líofilo.

Como se ha indicado, en lugar de obtener suspensiones coloidales por dispersión, pueden conseguirse también por agregación de partículas mucho más pequeñas hasta superar el límite inferior del espectro dimensional de las partículas coloidales. Uno de los métodos más simples es el de mezclar la solución del compuesto macromolecular, con otro en el que es prácticamente insoluble. Por ejemplo, si se vierte una solución acética de caroteno en agua, las moléculas solvatadas se asocian en cúmulos. Es evidente que la formación de partículas de tamaño coloidal por reacción química presenta un mecanismo análogo, en muchos aspectos, al de la cristalización.

La formación de partículas coloidales por asociación de moléculas de dimensiones más pequeñas, se obtiene frecuentemente en los procesos de policondensación [18].

2.2.3 ESTADO COLOIDAL.

Los coloides se presentan como sistemas dispersos, es decir, consisten en un medio continuo dispersante y partículas en suspensión. Estas tienen dimensiones comprendidas entre $0.5E-3$ y 0.2μ . Por tanto, además de las soluciones coloidales llamadas comúnmente soles, algunas veces transformables en masa gelatinosas más o menos consistentes, denominadas geles, deben mencionarse las dispersiones heterogéneas de líquidos o de sólidos en gases (aerosol), las de gases en líquidos (espumas), de líquidos en líquidos (emulsiones), etc., cuyo comportamiento presenta propiedades

específicas del estado coloidal [19], todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de las cuales se pueden hacer materiales cerámicos [20].

2.2.4 GEL.

Sistema coloidal bifásico (fases sólida y líquida). Algunas sustancias (naturales o sintéticas, orgánicas o inorgánicas) tienen la propiedad de absorber líquidos en cantidades indeterminadas y dan lugar a una masa gelatinosa, suficientemente elástica. En un gel existen por lo menos dos componentes: el coloide hinchado y disperso y la fase líquida que puede llegar hasta el 95%. Entre los geles orgánicos, existen la gelatina, algunos jabones, etc.; y entre los inorgánicos, las arcillas nos ofrecen un ejemplo clásico.

Un gel puede producirse por reacción química o por coagulación de una suspensión coloidal (sol), mediante adición de electrolitos adecuados. El repentino descenso de la temperatura favorece la formación del gel. El paso de sol a gel, o sea, la transformación de una suspensión coloidal fluida en una masa gelatinosa elástica, tiene lugar con un efecto térmico muy moderado. El paso inverso, de gel a sol, puede producirse por efecto mecánico directo (agitación) o por la acción de ultrasonidos [21].

2.3 EL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se define como la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrolizables. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química, la cual se inicia a partir de una solución homogénea denominada sol que involucra una solución coloidal (Fig. 2.1) (alcóxido metálico, agua, disolvente y catalizador), para luego transformarlas en un gel a través de un proceso de polimerización con el fin de obtener un sólido poroso [22].

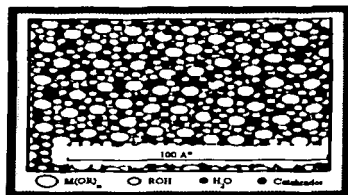


Fig. 2.1 Solución coloidal [10]

TESIS DON
FALLA DE ORIGEN

El proceso sol gel ofrece la oportunidad de preparar sólidos amorfos a bajas temperaturas, en sistemas en que son difíciles preparar mezclas homogéneas por el método de fusión, el cual requiere de alta temperatura para la obtención de óxidos. También proporciona un control químico de la velocidad de las reacciones que ocurren durante la polimerización. Además, este proceso tiene la particularidad de formar geles altamente porosos, (hasta un 90%) lo que en aplicaciones catalíticas, esta naturaleza porosa, es ventajosa, ya que proporciona un área superficial mayor.

En este proceso si son usados dos compuestos metálicos, se obtiene un óxido binario, con tres un óxido ternario, las posibilidades son entonces infinitas, debido a esto recientemente se han estado estudiando diferentes elementos para poder establecer la compatibilidad entre ellos.

2.3.1 RUTAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos rutas principales [23]:

- La ruta suspensión coloidal.
- La ruta gel polimérica.

En ambos casos un precursor es hidrolizado mientras simultáneamente ocurre una policondensación. El parámetro esencial a controlar es la velocidad de hidrólisis y es el factor controlante de la velocidad de policondensación. El precursor es una sal inorgánica o un componente metal orgánico.

La química de las etapas iniciales ha sido descrita por Livage [24]. En una ruta coloidal se obtiene una velocidad más rápida de hidrólisis usando un precursor con un exceso de agua. Los rangos de tamaño de partícula

dependen del sistema y condiciones del proceso. El tamaño de los aglomerados puede ser reducido por manipulación de la carga eléctrica en las partículas, por incremento de la concentración de la suspensión y/o por manipulación de la superficie (potencial Z) de las partículas del sol. La suspensión coloidal se transforma en una estructura gel consistente de cadenas unidas de partículas o aglomerados. La gelación tiene lugar básicamente debido a un efecto electrolítico, es decir, gelación física.

Otros investigadores como Partlow y Yoldas [25] han discutido que la densidad de empaque en el tiempo de gelación puede variar (el volumen de gelación) de una forma imprecisa a una forma densa dependiendo de la carga en las partículas. Esto significa que el pH y la naturaleza del electrolito (o anión en el ácido peptizado), tienen un efecto importante en el punto de gelación y volumen, porque ello determina la fuerza de repulsión mutua, la cual es necesaria para obtener una suspensión coloidal estable.

La hidrólisis y la velocidad de polimerización de los componentes metal-orgánicos pueden generalmente ser mejor controlados que las sales metálicas. La reacción química envuelve 2 pasos [24]:

- 1.- La hidrólisis parcial de los componentes metal-orgánicos (alcóxidos metálicos) introduce los grupos funcionales activos (OH), a los átomos del metal atacado.
- 2.- Estos, entonces reaccionan con otros reactivos para formar una solución polimérica, la cual además, polimeriza para formar una solución viscosa de moléculas poliméricas orgánico-inorgánicas.

En la ruta gel polimérica, la velocidad de hidrólisis se mantiene baja por adición sucesiva de cantidades pequeñas de agua y por cambio de precursor, el cual hidroliza lentamente. La etapa inicial de este proceso es una red de gel fuertemente unida con una estructura diferente a aquella obtenida empleando la ruta coloidal. En este caso la gelación es un proceso químico.

El agua necesaria para la reacción puede ser suplida en diferentes maneras:

- (1) Lenta adición de agua o solución agua/alcohol a una solución alcohólica del alcóxido;
- (2) Producción *in situ* de agua a través de una reacción de esterificación por adición de un ácido orgánico a la solución del alcóxido.
- (3) Disolviendo una base o (4).

(4) Una sal hidratada dentro de la solución de alcóxido en alcohol.

Finalmente, el proceso de gelación puede cambiar significativamente por la naturaleza de catálisis de la policondensación, que es una reacción de polimerización. Existe un modelo el cual predice algunos aspectos de las reacciones de la polimerización inorgánica dado por Livage y Henry [26]. Los sistemas de sílica pueden ser controlados muy bien, y las rutas tanto coloidal como polimérica pueden ser realizadas. La alúmina tiene una fuerte preferencia a seguir por la ruta coloidal, mientras que los sistemas de titanio actúan en forma intermedia.

2.4 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol gel se puede dividir en dos etapas principales [27]:

- 1.- Etapa de preparación del gel.
- 2.- Etapa de postgelación.

1.- ETAPA DE PREPARACION DEL GEL [28]. En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua, usando como disolvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma en gel se llega al punto de gelificación o gelación.

2.4.1 GELACIÓN.

La homogeneidad de los geles depende solo de la primera etapa de preparación del gel, y los parámetros que la afectan son los siguientes:

- ◆ Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos
- ◆ Naturaleza del solvente, así como de la solubilidad de los reactivos en el mismo
- ◆ Cantidad de agua adicionada
- ◆ pH de la reacción, el cual depende del tipo de catálisis que se emplee (ácida o básica)
- ◆ temperatura y tiempo de reacción

La gelación o gelificación se produce cuando las partículas del sol crecen lo suficiente y logran interconectarse para formar macromoléculas. El sol se

convierne en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. El cambio es gradual, pero se puede obtener rápidamente, se observa cualitativamente, con facilidad.

Los geles, algunas veces son definidos como "fuertes" y "débiles" de acuerdo al enlace de la fase sólida, dependiendo si este es permanente o reversible. Sin embargo, la diferencia entre fuerte y débil, es un problema de la escala del tiempo. De esta manera, las reacciones químicas que traen gelación continua lejos del punto de gel, permiten flujo y cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.

El punto de gel se refiere al tiempo en el cual se forma una red polimérica que ocupa el volumen entero del sol. Las especies restantes se incorporan a dicha red, después del punto de gel. Este proceso que ocurre después del punto de gel, pero antes de secar al sol, se le conoce como añejamiento.

Otra manera de definir el punto de gel, es considerar el periodo en el que el sol se convierte en gel, a partir del momento en que se inicia la polimerización y hasta que se forma el último enlace del polímero; como en la práctica es difícil determinar en que momento finaliza el proceso, se considera que el gel se ha formado completamente cuando el polímero es una masa viscosa que ya no fluye.

Existen indicios de que el tiempo de gelación o punto gel no es una propiedad intrínseca del sol, sino que depende también del contenido. La dependencia del pH sobre el tiempo de gelación no ha sido determinada totalmente. Es difícil separar el efecto del grupo alcoxi, del efecto del disolvente, ya que la gelación depende de la concentración del disolvente, sin embargo, la tendencia general es que entre mayor y más largo sea el grupo alcoxi, mayor es el tiempo de gelación, así mismo la cantidad de agua empleada para la hidrólisis tiene un efecto dramático sobre el tiempo de gelación, se puede predecir que el tiempo de gelación se incrementa conforme se tenga un mayor contenido de agua.

Generalmente la gelación de soles estables produce materiales densos, debido a que la repulsión entre las partículas evita su agregación, las partículas coloidales se mantienen en movimiento hasta que obtiene la estructura mas compacta. Si el valor del pH se encuentra cerca del punto isoclétrico, el sol no es muy estable y puede tener una aglomeración, con lo que la capa del gel formada no es muy densa.

No hay una energía de gelación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión en el punto en el que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen generalmente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previas a la gelación. En la gelación la viscosidad se incrementa gradualmente.

La etapa de gelación o gelificación se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. El empleo de catalizadores, ácidos básicos o neutros en la hidrólisis es fundamental, dado que de éstos dependerán las características del gel (ver Fig. 2.2 y 2.3), tales como su estructura, área superficial, tamaño y distribución del poro.

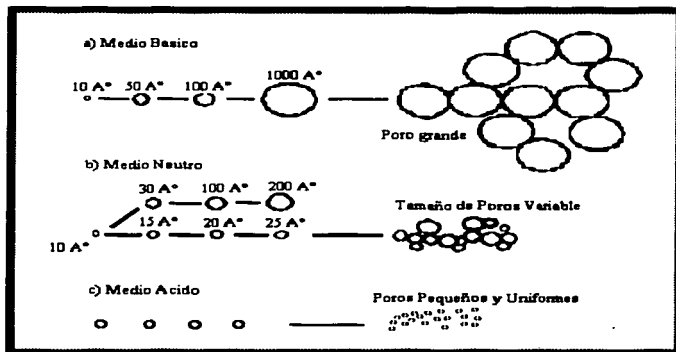


Fig. 2.2 Influencia del catalizador en el tamaño de poro [29].

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, empleando un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se emplea un catalizador ácido. Es complicado separar la reacción de condensación con la reacción de hidrólisis ya que ambas se llevan a cabo al mismo tiempo, formándose intermediarios como: grupo etoxi (-M-OR), y grupos hidroxilo (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-).

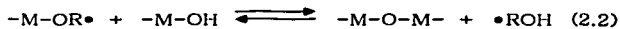
FALLA DE ORIGEN

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes [30]:

Hidrólisis



Condensación



Donde:

M = Si, Al, Ti, Zr, Mg, etc.

R= radical alquilo

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios ya mencionados. En la reacción de policondensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo $-M-O-M-$. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como de sus propiedades, que ésta a su vez depende del tipo de catalizador (ver Fig. 2.3).

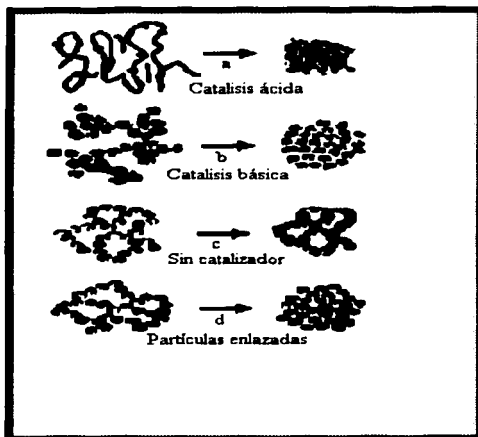


Fig. 2.3 Estructura del gel dependiendo del tipo de catalizador [31].

Para que en el proceso sol gel la reacción se realice, es necesario que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Si se tiene una hidrólisis incompleta puede ocurrir que los grupos etoxi ($-M-OR$) reaccionen entre si formando una gran cantidad de éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones:

- pH de la reacción
- concentración de agua
- naturaleza del disolvente
- temperatura de reflujo
- tiempo de reacción

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Algunos productos obtenidos de acuerdo a las velocidades relativas de hidrólisis y condensación se muestran en la tabla 2.1:

Tabla 2.1 Velocidades relativas de condensación e hidrólisis de algunos productos [32]

Velocidad de Hidrólisis	Velocidad de Condensación	Resultado	Ejemplo
Lenta	Lenta	Coloides/soles	Ti (Oam') ₄ /AmOH
Rápida	Lenta	Geles poliméricos	Ti (OBu') ₄ /AcOH Ti (OPr') ₄ / HNO ₃
Rápida	Rápida	Gel coloidal o precipitado gelatinoso	Ti (OPr') ₄ / PrOH
Lenta	Rápida	Precipitación controlada	Ti(OEt') ₄ /EtOH

2.- ETAPA DE POSTGELACION [28]. Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles.

2.4.2 AÑEJAMIENTO.

Consiste en mantener el gel por un periodo de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en el líquido.

Durante el añejamiento, la policondensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde, dependiendo del tipo de líquido, la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una precipitación.

Una vez formado el gel, en sus poros queda líquido, el proceso mediante el cual se elimina mayor cantidad posible sin suministrar energía se le llama añejamiento o sinéresis.

En este paso se producen varios fenómenos: policondensación, sinéresis, decrecimiento irreversible del área superficial, cambios de fase, cambios en el tamaño de poro y la porosidad.

El añejamiento comprende tres procesos:

- polimerización continua (sinéresis)
- Engrosamiento (coarsening)
- Transformación de fase

La polimerización continua comprende la incorporación de monómeros, oligómeros o polímeros a la red entrecruzada del gel y las reacciones de condensación continuas dentro de la red entrecruzada. Esto provoca que la red se colapse y expulse el disolvente en un proceso llamado sinéresis. Las reacciones de polimerización entrecruzadas fortalecen la red del gel reduciendo el grado de encogimiento y colapso del poro durante el secado.

El engrosamiento es un proceso de disolución y reprecipitación. El resultado de este fenómeno es la reducción de la curvatura de la fase sólida, es decir, las partículas pequeñas desaparecen y los poros pequeños se llenan. Por lo tanto, este efecto reduce el área superficial e incrementa el tamaño de poro del gel una vez seco. Este fenómeno, también fortalece a la red del gel húmedo.

La transformación de fase comprende el arreglo microcristalino del gel (causada por el engrosamiento), y la microsinéresis en la cual la fase sólida se separa del líquido.

El añejamiento, tal vez, reacomoda la estructura del gel húmedo para definir la microestructura del gel seco.

2.4.3 DESECACIÓN.

Después del añejamiento continúa la etapa de desecación, que es cuando el líquido es removido de los poros interconectados de la red. El proceso de desecación de un material poroso puede ser dividido en varios periodos. El primero es el encogimiento del cuerpo por una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la interfase del líquido-vapor permanece en la superficie exterior del cuerpo. El segundo periodo comienza cuando el cuerpo va a endurecerse por encogimiento y el líquido retrocede en el interior. Aún cuando el aire llena los poros, una película líquida continua fluye al exterior; así, la evaporación continúa ocurriendo en la superficie del cuerpo. Eventualmente el líquido va a ser aislado y la desecación puede preceder solo por evaporación del líquido dentro del cuerpo y por difusión del vapor por fuera.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel.

Durante el secado la red del gel, al inicio, puede colapsarse (debido a la extracción del disolvente), continuando así mismo con las reacciones de condensación que endurecen a la red, inhibiendo su encogimiento. Por consiguiente, el líquido está en tensión y la red en compresión.

2.4.4 EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL GEL [26].

En la transición de sol a gel, comienza a ponerse rígida la solución o el sol y se forman pequeños aglomerados al azar, que van creciendo y juntándose hasta dar una masa porosa, formada por cadenas y racimos de moléculas, pasando de ser una sola fase de líquido (sol o solución estable) a un sistema de dos fases, una fase la conforma la macromolécula que se extiende a través de la solución (masa porosa) y la otra es el disolvente que transporta por los poros y que la envuelve.

Al retirarse el líquido durante la etapa final de secado, expone una red porosa interconectada dentro del gel que rodea completamente al sólido. Las dimensiones promedio de los poros y el grosor del esqueleto dependen de la estructura que existe en el punto de gel y lo extenso del colapso o distorsión de esta estructura que resulta del secado.

Existen otros factores que afectan el tamaño de poro como se resume en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2 Factores que influyen en el tamaño de poro, distribución y porosidad [33].

FACTORES QUE DETERMINAN EL TAMAÑO DE PORO, DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO Y LA POROSIDAD

Reactivos diferentes que contengan el mismo metal en el óxido metálico deseado
pH de la solución
Diferente catalizador con el mismo pH.
Solventes
Otros aditivos como DCCA y filtros
H₂O
Concentraciones relativas de los componentes en la solución
Temperatura y tiempo
Presión
Reactores cerrados o abiertos

Los geles secos (xerogeles o aerogeles) se distinguen de otros, por su enorme área superficial y tamaño pequeño de poro son resultado de la

estructura molecular a escala coloidal que se forma como producto de la hidrólisis y condensación durante la gelación, añejamiento y secado. La evolución estructural (ver Fig. 2.4) durante la consolidación del gel, es en cambio, una gran consecuencia de esta área superficial y porosidad.

Las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente, causan el plegamiento o arrugamiento de la red de la misma forma como la coordinación de las partículas se incrementa. La porosidad se desarrolla cuando, debido a la adicional formación de eslabones cruzados o cuellos, la red gel va a ser suficientemente fortalecida para resistir las fuerzas de compresión o tensión superficial.

La mayoría de los sistemas débilmente ramificados, los cuales son formados bajo condiciones donde el grado de condensación es bajo, tienden a ser traslapados en el punto gel. La enorme presión capilar alcanzada al final de la etapa de desecado debida a poros delgados, causa mayor compactación de la estructura.

La mayoría de las estructuras altamente ramificadas son difíciles de penetrar debido a su agrupamiento. Como el disolvente es removido, experimenta encogimiento de agrupamientos individuales y un nuevo arreglo se lleva a cabo con alta coordinación numérica.

La remoción del solvente en su punto crítico ocurre sin presión capilar por que no hay interfase líquido-vapor.

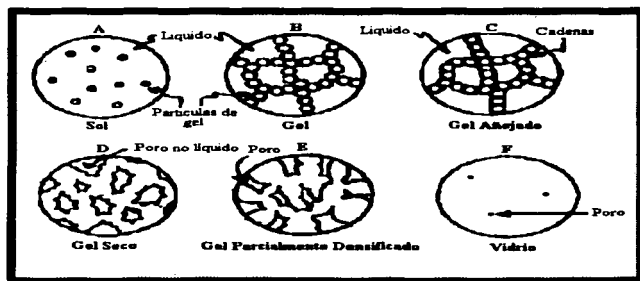
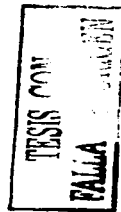


Fig. 2.4 Evolución estructural del gel [34].



Algunos geles después de su formación, sufren el proceso de sinéresis (disminución del volumen) ya que la formación de un enlace o la atracción entre partículas induce la contracción de la cadena y la expulsión de la fase líquida por los poros del mismo.

2.5 PRECURSORES UTILIZADOS EN EL PROCESO SOL-GEL.

2.5.1 ALCOXIDOS METALICOS.

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son alcóxidos metálicos que tienen la fórmula general $M(OR)_n$, y pueden ser considerados como derivados de alcoholes (ROH), en el cual el hidrógeno hidroxílico ha sido reemplazado por un metal (M), también los alcóxidos se consideran como derivados de hidróxidos metálicos $M(OH)_n$, por lo que podemos definir a un alcóxido metálico como un compuesto en el cual un metal está unido a uno o más grupos alquilo a través de un átomo de oxígeno intermedio [35].

Los alcóxidos metálicos involucran enlaces $\overset{\delta+}{M} - \overset{\delta-}{O} - C$ los cuales son polarizados en la dirección mostrada debido a los caracteres altamente

electronegativos del oxígeno. Los grados de polarización de una molécula de alcóxido dependen de la electronegatividad del elemento central (M) y la naturaleza de estos compuestos varía esencialmente, a partir de monómeros covalentes no volátiles, como en el caso de elementos electronegativos como silicio, germanio, fósforo y azufre, además para sólidos poliméricos electrovalentes, en los casos de elementos electropositivos tales como los metales alcali y alcalinotérreos también como los lantánidos.

Uno de los primeros usos industriales de los alcóxidos parece ser la preparación de alúmina finamente dividida, usada como un catalizador para reacciones de deshidratación y descarboxilación.

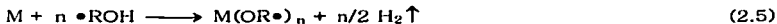
El papel catalítico de los alcóxidos metálicos fue descubierto en 1906, cuando Tschtschenko [36] observó que el $Al(OC_2H_5)_3$ (etóxido de aluminio) reduce los aldehídos y las cetonas a sus correspondientes ésteres.

2.5.2. METODOS DE SINTESIS DE ALCOXIDOS METALICOS [37].

Algunas de las reacciones para la preparación del alcóxido metálico de un elemento, dependiendo de su naturaleza y en algunos casos de la naturaleza del alcohol, se presentan a continuación:

1.- Reacciones de metales con alcoholes

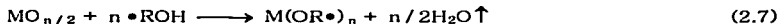
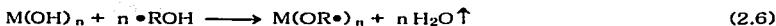
El método involucra una reacción directa de un metal con un alcohol:



Obviamente en vista del débil carácter ácido (aun más débil que el agua) de los alcoholes, este tipo de reactividad esta limitada a elementos fuertemente electropositivos, tales como metales alcali y alcalinotérreos, para metales menos electropositivos como magnesio, berilio y aluminio, un catalizador (por ejemplo yodo o cloruro mercúrico) parece facilitar la reacción. El método ha sido extendido a lantanos [38] y exitosamente ha sido reivindicado con silicio. Aunque el papel del catalizador en tales reacciones no es completamente entendido todavía, para el mismo metal, la facilidad de la reacción con alcohol decrece con el incremento de su ramificación.

2.- Reacciones de hidróxidos metálicos y óxidos con alcoholes

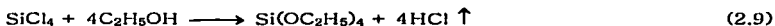
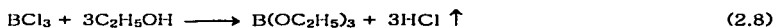
En los casos de elementos menos electropositivos, los siguientes tipos pueden ser cambiados cuantitativamente a la derecha para la remoción conveniente del agua liberada (es decir, azeotrópicamente con benceno):



Esta técnica ha sido usada exitosamente para la síntesis de los alcóxidos metálicos de Boro [39], Silicio [40], Germanio [41], Plomo [42], Selenio [43] y Vanadio [44], aún para elementos electropositivos como Sodio, la reacción de hidróxido de Sodio y los alcoholes debiera ser promovida a la consumación [45] bajo condiciones cuidadosamente controladas.

3.- Reacciones de Haluros con alcoholes

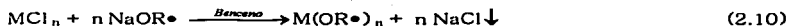
Los Haluros han sido empleados extensivamente como materiales precursores para la síntesis de alcóxidos metálicos, por la disolución de un Haluro en un alcohol, el proceso inicial debe ser la solvatación [46], la solvólisis de los cloruros parecen ocurrir completamente con la sustitución del halógeno por grupos alcoxi, como se muestra en las siguientes reacciones:



Aunque investigaciones sistemáticas parecen haber sido llevadas a cabo para ilustrar el mecanismo de tales reacciones, Sidgwick [47] sugirió que tales reacciones debieran ocurrir a través de la coordinación inicial del alcohol seguida por la eliminación del cloruro de hidrógeno.

4.- Método de sodio

También pueden sintetizarse los alcóxidos metálicos a partir del método de sodio que puede ser representado por la siguiente ecuación general:



Unos de los metales para el cual el método de sodio ha sido utilizado exitosamente son: Galio, Indio, Bismuto, Uranio, Selenio, Telurio, Tungsteno y Lantanos.

2.5.3 PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOXIDOS METALICOS.

Los alcóxidos metálicos presentan grandes diferencias en sus propiedades físicas dependiendo, primeramente de la posición del metal en la tabla periódica, y luego, del grupo alquil. Muchos alcóxidos están fuertemente asociados por fuerzas intermoleculares, las cuales dependen del tamaño y la forma de los grupos alquil. Esto explica el hecho de que varios metóxidos metálicos sean compuestos sólidos.

Muchos alcóxidos metálicos son solubles en el alcohol correspondiente, pero los alcóxidos de Magnesio son prácticamente insolubles. Solo los alcóxidos destilables como los de Aluminio, Titanio y Z

irconio, son insolubles en disolventes ligeramente polares. Los alcóxidos de aluminio son de naturaleza covalente, los alcóxidos menos pesados son cíclicos, aún en solución y en fase vapor, las propiedades físicas [48] más importantes de los alcóxidos metálicos son:

1.- Grado de oligomerización o polimerización

Un polímero es una molécula grande formada por cien o cientos de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar al menos dos enlaces, mientras que un oligómero es una molécula de tamaño intermedio (mucho más grande que un monómero pero mucho menor que un polímero).

El grado de oligomerización o polimerización se define como el número promedio de unidades monoméricas que forman un polímero, la asociación molecular de los alcóxidos metálicos, es una característica importante que influye bastante en las propiedades físicas y químicas de dichos compuestos y afecta directamente en el proceso de transformación de sol a gel. El grado de oligomerización o polimerización induce directamente algunas diferencias en el proceso de formación y estructuras finales de sistemas multicomponentes, afectando su homogeneidad, además de que puede influir de manera indirecta en la modificación de otros parámetros tales como la cinética de reacción, así como en la solubilidad, volatilidad y viscosidad de dichos compuestos.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos, se origina por la tendencia del metal a aumentar su número de coordinación, debido a que se enlaza con otras moléculas de alcóxidos vecinos. Esto se lleva a cabo, debido a que el metal hace uso de su orbital vacío para aceptar un par de electrones provenientes de los ligantes alcoxi a través del oxígeno. El grado de asociación molecular depende tanto de la naturaleza del átomo metálico como de los grupos alcoxi. En algunos casos, se ha establecido que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende de la naturaleza del disolvente.

En términos generales se puede establecer que la complejidad molecular se incrementa con el tamaño del átomo central, es decir: que hay una tendencia de elevar el número de coordinación del metal, el cual puede disminuir por el volumen y la longitud de los radicales alquílicos debido a efectos estéricos.

Desde el punto de vista estructural, Bradley [49] propone una teoría que relaciona el grado de asociación molecular de los alcóxidos, con el número

de coordinación del átomo central. En base a esta teoría los alcóxidos adoptan la unidad estructural más pequeña posible con todos los átomos vecinos.

2.- Volatilidad

La volatilidad en algunos alcóxidos metálicos utilizados en el proceso sol-gel, es una propiedad muy importante, debido a que permite llevar a cabo fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación.

La volatilidad de los alcóxidos se relaciona con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, lo cual afecta a la polarización del enlace ($-M-O-C-$), al grado de oligomerización y a las fuerzas intermoleculares. El enlace ($-M-O-C-$) puede aumentar o disminuir su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual puede disminuir con un incremento de la cadena alquílica, mientras que la ramificación de los grupos alcoxi puede incrementar la volatilidad. Es por ello que los grupos alcoxi y el átomo central influyen mucho en el grado de asociación molecular, esto se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo metal-alcoxi-metal por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye.

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, generalmente se acepta que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad. Debido a esto, algunos alcóxidos monoméricos como los de boro y silicio pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, mientras que los alcóxidos poliméricos, de los metales de transición Co, Cr, Ni, Cu, y Mn no son tan volátiles y no es fácil purificarlos por destilación.

3.- Viscosidad

La viscosidad de los alcóxidos metálicos es afectada por el tamaño y la ramificación de los grupos alquílicos, así como por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos, se tiene una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende a restringir la viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende

de la cantidad de solvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de la posible interacción entre ambos.

2.5.4 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Para el proceso sol-gel, las reacciones más importantes se mencionan a continuación, aunque como complemento puede consultarse la referencia [50]:

1.- Reacciones de los alcóxidos con los alcoholes

Cuando los alcóxidos son disueltos en los alcoholes, se considera que el alcohol es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se pueden presentar dos casos característicos:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes radicales orgánicos.

En ambos casos el alcohol interactúa con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquílico, se obtiene como subproducto de las reacciones de condensación e hidrólisis y forma parte en el equilibrio de reacción como se estableció anteriormente.

Para el caso en el que los alcóxidos sean disueltos en alcoholes con grupos alquílicos diferentes, la interacción se hace más compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y a esto se le conoce como reacción de alcoholisis y cuya fórmula general es:



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholisis son aprovechadas por la homogeneidad que presentan en la solución, y que pueden variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores metálicos. La facilidad de las reacciones de alcoholisis depende de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio. En este tipo de reacciones es posible desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, por una destilación continua de un alcóxido más volátil o por la separación de alcóxidos insolubles. Las reacciones de alcoholisis siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular S_{N2} , aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

2.- Reacciones de asociación molecular entre alcóxidos

Este tipo de reacciones han sido consideradas por Dislich [51] y por Mukherjee [52], como la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, en base al siguiente esquema:



Donde:

M = Metal alcalino o alcalinotérreo.

M* = Metal menos electropositivo.

Este tipo de reacciones, entre alcóxidos metálicos con diferente electronegatividad, es factible siempre y cuando estos sean capaces de incrementar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de alcóxidos dobles. Este tipo de reacción se lleva a cabo, mediante la interacción de alcóxidos de metales fuertemente electropositivos y aquellos con menor carácter electropositivo, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

3.- Reacciones de hidrólisis de los alcóxidos

La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido, formando como intermediarios grupos hidroxilo (-OH) y etoxi (-M-OR). Una vez formados estos grupos hidroxilo, la reacción de condensación se lleva a cabo inmediatamente. Las reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

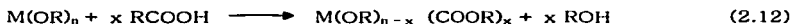
Como se mencionó anteriormente la importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos del tipo:



Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por Bradley [53] y constituyen la especie intermedia entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

4.- Reacciones de los alcóxidos con los ácidos orgánicos

Los alcóxidos metálicos reaccionan con los ácidos orgánicos de acuerdo con la reacción:



Doeuff *et al* [54], establecen que los grupos acetato cuando interactúan con los alcóxidos metálicos se comportan como ligantes bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

5.- Asociación molecular entre alcóxidos

La asociación molecular entre alcóxidos se considera que es el primer paso en la síntesis de óxidos multicomponentes en el proceso sol-gel. Algunas investigaciones han sugerido que pueden formarse alcóxidos de especies polinucleares en solución, pero no se ha hecho ningún intento para caracterizar estos sistemas complejos.

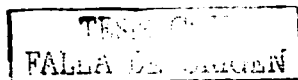
La reacción entre dos alcóxidos de elementos con diferente electronegatividad o que tengan casi la misma electronegatividad son capaces de incrementar su número de coordinación para dar complejos de coordinación, es bien conocida y constituye la base de la química de los alcóxidos dobles.

Alcóxidos de elementos fuertemente electropositivos pueden tratarse con alcóxidos de elementos menos electropositivos para dar, bajo condiciones anhidras alcóxidos dobles:



La estabilidad de estas especies binucleares es mayor a medida que se incrementa la diferencia en el carácter electropositivo de los dos elementos involucrados.

6.- Hidrólisis y policondensación

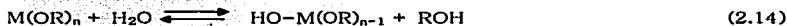


La hidrólisis es la principal reacción que produce la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Su importancia es evidente y justifica el gran interés que los investigadores del sol-gel han puesto, para entender el papel de los mecanismos y la cinética de la hidrólisis, sobre el proceso completo y sobre la naturaleza, estructura y morfología de los óxidos finales.

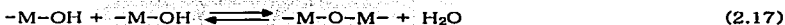
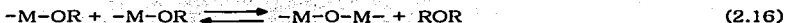
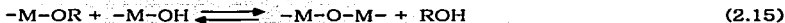
La facilidad de la reacción química de los alcóxidos con el agua es la propiedad química más sobresaliente de interés directo para el proceso sol-gel.

Las reacciones pueden presentarse esquemáticamente como se muestra a continuación [55]:

1.- Hidrólisis



2.- Condensación:



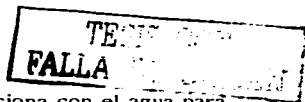
Donde:

M = Si, Al, Mg, etc.

R = radical alquilo.

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados, mientras que en la reacción de condensación o polimerización, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo $-M-O-M-$. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que exista agua como reactivo, ya que sin el agua no podría iniciarse la



reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de éter.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido.

Es difícil separar las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación, ya que ambas se llevan a cabo simultáneamente, formando intermediarios como: grupos etoxi (-M-OR) y grupos hidroxilo (-M-OH).

2.5.5 MANEJO, TRANSPORTACION Y TOXICOLOGIA DE LOS ALCOXIDOS METALICOS.

Los alcóxidos metálicos son fuertemente cáusticos y se descomponen con la humedad del aire o de la piel, por lo que se requiere usar lentes protectores o guantes.

El calor de la hidrólisis:



Es capaz de poner en ignición metales alcalinos especialmente, los alcóxidos de potasio, cuando se exponen al aire. Tales fuegos deben de ser extintos con arena o espuma, pero no con agua.

Los alcóxidos deben de ser almacenados en lugares secos y frescos, son empacados dentro de bolsas de polietileno bajo atmósfera de nitrógeno o argón las cuales son transportadas en tambores con hule espuma.

Los riesgos contra la salud que presentan los alcóxidos metálicos reflejan la toxicidad de los metales que contienen y de los hidróxidos y alcoholes que forman en la hidrólisis.

2.5.6 APLICACIONES DE LOS ALCOXIDOS METALICOS.

Los alcóxidos metálicos compiten con otros compuestos metálicos orgánicos e inorgánicos, tales como carboxilatos metálicos, y tienen ventajas debido a sus propiedades catalíticas, su facilidad para hidrolizarse, su solubilidad en solventes orgánicos y sus facilidad para ser destilados. Son principalmente usados en catalizadores, con hidrólisis parcial, alcoholisis o transesterificación en recubrimientos para plásticos, textiles, vidrios y

metales; en aditivos para adhesivos, pinturas para el refuerzo y endurecimiento de materiales sintéticos naturales.

2.6 QUELACION DE METALES.

2.6.1 COMPLEJOS METÁLICOS.

Se forma un complejo metálico cuando un átomo metálico o ion se combina con otra especie conocida como ligando, que es un anión o bien una molécula polar. Muchos complejos son entidades relativamente poco reactivas y se mantienen invariables a lo largo de una secuencia de operaciones químicas o físicas, y a menudo pueden aislarse como compuestos estables sólidos o líquidos. Otros complejos tienen existencias más transitorias y se encuentran sólo en solución, o pueden ser extraordinariamente reactivos y se convierten fácilmente en otras especies químicas. Todos los metales forman complejos, aunque el grado de formación y la naturaleza de estas dependen en gran parte de su estructura electrónica. En el caso de los metales de transición, el fenómeno de la formación de complejos es tan amplio que constituye la clave para comprender la mayor parte de su química.

Una descripción simple de la naturaleza del enlace entre un ligando y un metal, considera al ligando como un donador de un par de electrones y al metal como al aceptor de ese par; en otras palabras, el metal se comporta como un ácido de Lewis y el ligando como una base de Lewis. La donación de un par de electrones del ligando al metal determina un enlace coordinado. Por ejemplo, en el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, el átomo de nitrógeno de cada molécula de amoníaco porta un par de electrones no compartidos que dona a un orbital vacío del ion cobalto(III). Según la terminología de la teoría de los orbitales moleculares (OM), los orbitales del ligando y del metal, de simetría σ ligante que contiene el par de electrones no compartidos que provienen del ligando.

En el caso de ligandos como el cloruro y el amoníaco, sólo un par de electrones participa en la formación del enlace con el metal. Este tipo de ligando se conoce con el nombre de unidentado (literalmente, "de un solo diente"). Hay muchas moléculas o muchos iones que contienen más de un átomo donador y es factible, desde el punto de vista estérico, coordinar un átomo de metal en dos o más posiciones en su capa de coordinación esto es, puede comportarse en forma multidentada. Por ejemplo, la etilendiamina

(1,2-diaminoetano), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, contiene dos nitrógenos donadores y actúa como ligando bidentado en relación a muchos metales.

De la misma manera, la etilendiamina forma complejos con iones de cobalto(III), por ejemplo, el cloruro de diclorobis(etilendiamina) cobalto(III) $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Pueden existir dos formas isómeras de ese compuesto y esto, junto con otros casos de isomería encontrados en los complejos de cobalto (III), lo condujo a establecer que el metal posee un número de coordinación de 6, y los átomos donadores quedan situados en los vértices de un octaedro en el cual el átomo del metal ocupa el centro. La isomería del $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ se origina debido a que existen dos disposiciones estereoquímicamente distintas de los cloros coordinados, ya que pueden hallarse en las posiciones cis- o trans- (ver Fig. 2.5).

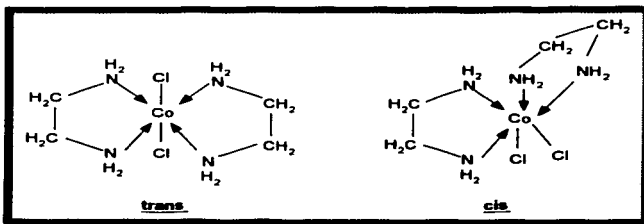


Fig. 2.5 Isomería del diclorobis(etilendiamina)cobalto(III).

En los ejemplos de los complejos de etilendiamina que se han mencionado hasta ahora, la coordinación del metal establece un anillo heteroatómico. Este proceso de formación de anillos se conoce como quelación.

El vocablo quelato, que describe el anillo, fue propuesto originalmente en 1920 por Morgan y Drew, y se deriva del término griego chele, que significa pinza de langosta. Los ligandos del tipo de la etilendiamina, que actúan de esta manera, se conocen como agentes quelantes y los complejos que forman son quelatos metálicos. La quelación cambia, a menudo profundamente las características físicas y químicas del ion metálico constituyente y las de los ligandos, tiene además consecuencias de gran repercusión en los campos de la química.

TESIS COM
FALLA D

En la etilendiamina, hay dos átomos donadores separados por una cadena de etileno. El carbono es el elemento que tiene por excelencia la capacidad de formar cadenas, de manera que no es sorprendente que numerosas sustancias orgánicas actúen como agentes quelantes multidentados. Además de las moléculas neutras como la etilendiamina, muchos agentes quelantes actúan perdiendo uno o más protones para generar aniones que luego se coordinan con el átomo del metal. Por ejemplo, la glicina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, pierde el protón del grupo carboxilo y se queda convirtiéndose en el ion glicinato a través del nitrógeno y de uno de los átomos de oxígeno. El ácido oxálico $(\text{COOH})_2$, es otro agente quelante muy conocido. Este compuesto puede perder dos protones y luego coordinarse como ion oxalato bidentado. La etilendiamina, la glicina y el ácido oxálico son tres de los agentes quelantes orgánicos más simples; existen muchos otros compuestos orgánicos más complejos que manifiestan propiedades similares.

También se conoce una gran variedad de agentes quelantes inorgánicos de gran importancia, que funcionan de la misma manera que los ligandos orgánicos. Por ejemplo, el ion pirofosfato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, forma un anillo de quelato cuando un oxígeno de carga negativa unido a cada fósforo, se coordina con el mismo átomo metálico.

En general, los compuestos metálicos que contienen ligandos bidentados son más fáciles de preparar y más difíciles de descomponer que los que comprenden moléculas unidentadas semejantes. Por lo común, en el caso de un ligando quelante que contiene 2 átomos donadores capaces, todos ellos de establecer una coordinación con un solo ion metálico, se formarán ($z-1$), anillos de quelato, y mientras mayor sea el valor de z mayor será la estabilidad del complejo resultante. La estabilidad incrementada que se asocia con la quelación se conoce como efecto del quelato.

2.6.2 CONDICIONES PARA LA QUELACION.

Para que se produzca una quelación, el ligando debe contener por lo menos dos átomos donadores capaces de unirse al mismo átomo metálico. Los elementos que actúan como donadores son los más electronegativos, del lado derecho de la tabla periódica de los elementos y se encuentran primordialmente en el Grupo V (nitrógeno, fósforo, arsénico y antimónico), y en el Grupo VI (oxígeno, azufre, selenio y telurio). Aunque se conocen numerosos complejos con elementos del Grupo VII, los halógenos, los iones de haluros simples se comportan ya sea como ligandos unidentados en complejos mononucleares o bien, en algunas ocasiones, como puentes en

complejos polinucleares. Los halógenos que se enlazan en forma covalente no actúan como donadores en los sistemas quelantes.

Los átomos donadores pueden formar parte de un grupo funcional básico o ácido. Un grupo básico es aquel que contiene un átomo portador de un par solitario de electrones que puede interaccionar con un ion metálico (o un protón). Algunos de los más importantes son: $-\text{NH}_2$ (amino), $-\text{NH}$ (imino), $-\text{N}=\text{O}$ (nitrógeno terciario acíclico o heterocíclico), $=\text{O}$ (carbonilo), $-\text{O}-$ (éter, éster), $=\text{N}-\text{OH}$ (oxima), (OH) (alcohol), $(\text{S}(\text{tioéter}))$, (PR_2) (fosfina substituida) y (AsR_2) (arsina substituida).

Un grupo ácido pierde un protón y se coordina con un átomo de metal; estos grupos incluyen: (CO_2H) (carboxílico), (SO_3H) (sulfónico), $(\text{PO}(\text{OH})_2)$ (fosfórico), (OH) (enólico y fenólico), $[=\text{N}(\text{OH})]$ (oxima) y $[\text{SH}(\text{tioenólico y tioenólico})]$.

Otra condición para la quelación es que los grupos funcionales deben de estar ubicados en el ligando de tal manera que la formación de un anillo, incluyendo el átomo de metal, sea estéricamente posible.

2.6.3 COLORES DE LOS QUELATOS.

Uno de los aspectos más fascinantes de la química de los quelatos metálicos es la variedad casi infinita de colores que manifiestan. En los compuestos de coordinación de un solo metal, por ejemplo el cobalto, se obtienen una variedad sorprendente de colores que dependen del grupo específico de ligandos presentes. Este fenómeno de coloración abarca desde los complejos de pesos moleculares bajos, como los que estudió originalmente Werner, a los quelatos de peso molecular muy elevado, como los que se encuentran en la naturaleza.

El color se debe a la absorción de radiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético. Generalmente, la absorción alcanza hasta las regiones del infrarrojo cercano y el ultravioleta y se asocia con la excitación de electrones del complejo, desde niveles bajos de energía a otros de mayor contenido energético.

Pueden diferenciarse tres tipos de transiciones electrónicas que dan origen a espectros de absorción, aunque no siempre es posible definirlos por separado en un complejo específico. Estos son:

1. Transiciones d-d. Se producen entre orbitales d llenos y orbitales d vacíos o parcialmente llenos del ion metálico. Los colores presentados por los iones de los metales de transición, tanto en fase sólida como en solución, se atribuyen comúnmente a estas transiciones.
2. Transiciones dentro de los ligandos. Los ligandos orgánicos que contienen sistemas de electrones π deslocalizado, manifiestan una absorción característica en la región ultravioleta o en la de longitudes de onda más cortas del espectro visible. Esto se manifiesta generalmente por la aparición de bandas de absorción intensas que son el resultado de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (excitación de electrones de un orbital π ligante de energía más baja a otro orbital π^* antiligante de energía superior). En el caso de ligandos quelantes que contienen electrones π deslocalizados, sus colores y los de sus quelatos metálicos se intensifican cuando se introduce uno o más grupos cromóforos en la estructura molecular. Estos grupos incluyen C=O (carbonilo), C=S (tioceto), (CH=N (azometina), (N=N (azo), (N=O (nitroso) y (NO₂ (nitro). Sirven para ampliar el sistema conjugado de tal manera que las bandas de absorción se desplazan a longitudes de onda más largas, es decir, hacia la región visible. Se obtiene el mismo efecto cuando se incrementa el número de anillos aromáticos dentro de la molécula. La pérdida de un protón de un grupo funcional ácido a la protonación de un grupo básico altera el color del ligando. Del mismo modo, la quelación de un ion metálico genera casi siempre un pronunciado cambio de color. La intensidad de la absorción, junto con los cambios de color producidos por la coordinación pueden aprovecharse a menudo desde el punto de vista analítico, al utilizar este tipo de ligandos para la determinación colorimétrica de cantidades pequeñísimas de metales.
3. Transiciones de transferencia de carga. Como lo indica su nombre, éstas son transiciones en las que ocurre la transferencia de un electrón del ligando al metal o bien en dirección opuesta. La transferencia en la primera dirección citada es realmente una reducción del metal, y la transferencia del metal al ligando es un proceso de oxidación. Las transiciones de transferencia de carga dan origen a fuertes bandas de absorción, cuyas intensidades son comparables a las bandas que resultan de las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

2.6.4 CLASES DE LIGANDOS.

Los ligandos se clasifican de acuerdo con los átomos donadores presentes y luego se subdividen según los tipos particulares de grupos funcionales. Esto constituye una base para analizar las propiedades de los ligandos que tienen una significación preponderante en la quelación.

2.6.4.1 Ligandos bidentados.

Existen tres clases principales de ligandos bidentados, los que tienen dos grupos básicos, uno ácido y uno básico, o dos grupos ácidos.

2.6.4.1.1 Ligandos con dos grupos básicos.

Estos ligandos se coordinan como moléculas neutras y el quelato resultante tiene la misma carga que tenía originalmente el ion metálico. Los más prominentes de este grupo contienen dos nitrógenos donadores, y van desde compuestos alifáticos acíclicos como la etilendiamina, hasta las bases heterocíclicas como el 2,2'-bipiridilo y la 1,10-fenantrolina.

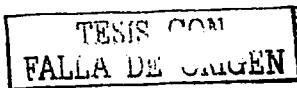
2.6.4.1.2 Ligandos con un grupo ácido y otro básico

Existen muchas maneras en las que un grupo ácido y otro básico pueden acomodarse dentro de una molécula orgánica, de tal modo que favorezcan la quelación. En consecuencia, se conoce una gran diversidad de ligandos de esta naturaleza.

Una reacción que se observa comúnmente con estos ligandos es la formación de quelatos eléctricamente neutros. Esto sucede cuando el proceso de quelación satisface simultáneamente el número de oxidación y el de coordinación del ion metálico. Por ejemplo, un ion metálico divalente, M^{2+} , con un número de coordinación 4, reacciona con un ligando monobásico bidentado HR, según la fórmula



De la misma manera, un ion trivalente M^{3+} , con un número de coordinación 6 se quelata con HR:

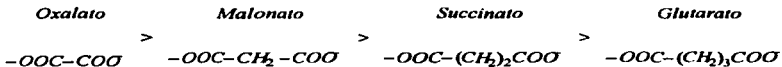


En general, cuando el número de coordinación es el doble del de oxidación, la quelación de este tipo de ligandos puede llevar a la formación de un complejo sin carga. Cuando un ion metálico se coordina de esta manera, las propiedades del complejo son muy diferentes a las de las sales simples de dicho metal. El quelato metálico no cargado manifiesta a menudo semejanzas generales con los compuestos orgánicos, en sus propiedades físicas. Esto no debe sorprender, ya que el medio inmediato del ion metálico es la capa que rodea a los ligandos orgánicos hidrofóbicos. Por esta razón, el quelato es casi siempre mucho más soluble en disolventes orgánicos que en soluciones acuosas.

2.6.4.1.3 Ligandos con dos grupos ácidos.

Estos incluyen varios de los ácidos inorgánicos simples al igual que numerosos ligandos orgánicos.

El ácido dibásico orgánico más simple es el oxálico, y el ion plano oxalato $C_2O_4^{2-}$ se comporta como un ligando bidentado que forma anillos de cinco miembros. Cuando estudiamos la propiedad de la quelación en las series homólogas de los ácidos dibásicos más allá del oxálico, vimos que la estabilidad del complejo con un metal dado, decrece progresivamente conforme aumenta el número de grupos de metileno del ácido, es decir, las constantes de estabilidad de los complejos metálicos siguen la secuencia:



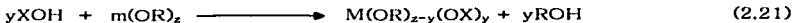
Si todos ellos actúan realmente como ligandos quelantes, el anillo se hace progresivamente menos estable cuanto mayor sea la cantidad de átomos presentes en el anillo, más allá de cinco [56].

2.6.5 AGENTES QUELANTES.

Los agentes quelantes utilizados en este trabajo fueron acetilacetona (2,4-pentanodiona, acacH) y anhídrido itacónico (anhídrido 2-metilensuccínico, anhh).

La finalidad de utilizar agentes quelantes es disminuir las velocidades de hidrólisis y condensación con el fin de controlar las rutas de condensación de los polímeros. Generalmente la modificación química ocurre mediante

una reacción de sustitución nucleofílica (S_N) entre un reactivo nucleofílico (XOH) y el alcóxido metálico para producir un nuevo precursor:



donde:

X = Grupo Nucleofílico

M = Metal

R = Grupo Alquilo

O bien, cuando M está coordinativamente insaturado ($N-Z > 1$) por adición nucleofílica (AN):



La reactividad de los alcóxidos aumenta cuando:

$\delta(M) > 1$ y $(N-Z) > 1$ y XOH es un nucleófilo fuerte.

Donde δ = Carga parcial.

Para un grupo de la tabla periódica ($N-Z$) aumenta de arriba hacia abajo, ejemplo:



Las reacciones de intercambio de alcoholes son muy comunes y constituyen una forma de preparación de los alcóxidos:



El intercambio se facilita cuando $\delta(M) \gg 1$ y cuando R^* es menos voluminoso que R, ejemplo:

La velocidad de intercambio ocurre en el orden:



Las reacciones 2.21, 2.22 y 2.23 ocurren en nuestras síntesis porque agregamos agentes quelantes disueltos en EtOH a sales de Zr y Al donde los grupos alcóxido son (OPrⁱ) y (OBuⁱ), respectivamente. Así pues, los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

agentes quelantes sirven para satisfacer los números de coordinación de Al y Zr, y las moléculas de EtOH sustituyen parcialmente a los grupos OPr^n y OBu^n .

El propósito de usar diferentes agentes quelantes fue el de comparar la estabilidad que proporcionan a los soles, dando diferentes resultados.

Las fórmulas de los agentes quelantes se muestran en la figura 2.6. En los dos casos se usó un sol prehidrolizado de TEOS, el cual se hizo reaccionar con precursores monoméricos de Zr y Al, $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ (OPr^n : $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) y $\text{Al}(\text{OBu}^n)_3$ (OBu^n : $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$), respectivamente, controlando su reactividad química.

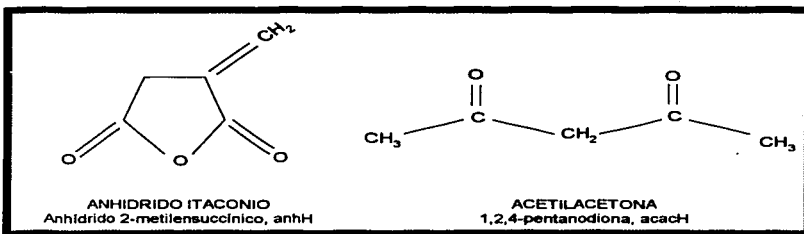


Fig. 2.6 Fórmula química de los agentes quelantes Anhídrido Itacónico y Acetilacetona.

2.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

2.7.1 VENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Según Mackenzie [58] las ventajas que presenta el proceso sol-gel son las siguientes:

- * Los precursores empleados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos) pueden ser purificados fácilmente.
- * Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- * Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.

- ★ La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- ★ Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- ★ Las estructuras de los geles obtenidos [59], pueden ser controladas, desde la reacción de hidrólisis, mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.
- ★ Temperatura de preparación baja, que ocasiona un gran ahorro de energía.
- ★ Posibilidad de varios procesos de formación.
- ★ Control de la viscosidad del producto.
- ★ 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.
- ★ El uso de químicos sintéticos más que minerales certificados de alta pureza.

Además el proceso sol-gel implica el uso de soluciones líquidas como mezclas de materias primas. El mezclado es con los líquidos de viscosidad baja, la homogeneización se puede alcanzar a nivel molecular en un tiempo corto. Puesto que los reactivos son bien mezclados en las soluciones, es probable que ellos sean igualmente bien mezclados a nivel molecular cuando se forma el gel. Así en la formación del gel, la reacción química será fácil y requiere temperaturas más bajas. Temperaturas más bajas de la reacción disminuyen las pérdidas de vaporización y reducen al mínimo las reacciones con los recipientes y la atmósfera ambiente, además suprimen las transformaciones de la fase en temperaturas más altas y permiten así la formación de cristales y cerámicas, los cuales normalmente no pueden ser preparados. El uso de soluciones líquidas permite la fabricación de películas finas y de fibras. El calentamiento controlado de geles porosos proporciona cerámicas porosas y sólidos no cristalinos con poros ultrafinos [60]. Por todo lo anterior nos queda claro que el proceso sol-gel tiene mucho que ofrecer en el área de aplicaciones [61].

2.7.2 DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel tiene un número serio de desventajas, una de las más grandes es la gran contracción asociada con el proceso de gelación y secado de geles, la presencia de grandes concentraciones de poros y el retiro de residuos indeseables como hidroxilos y orgánicos. Otras desventajas son el alto costo de materias primas y grandes tiempos de proceso. Quizás el problema mas serio en cualquier aplicación del proceso sol-gel es la carencia de entendimiento científico de las muchas complejidades asociadas con el proceso [62].

Díaz y Sánchez [63] nos mencionan que la desventaja principal de este proceso es 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"; "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 gran mayoría de los estudios tienen que ver con geles puros de SiO_2 en los que los resultados han sido excelentes. Sin embargo la situación es menos favorable cuando se considera geles multicomponentes, ya que la diferencia en la velocidad de hidrólisis de varios alcóxidos precursores puede crear una microheterogeneidad.

Es importante señalar que se contrarresta ampliamente la temperatura de elaboración mas baja en el proceso sol-gel, donde podría compararse la energía ahorrada, con el alto costo de los principales ingredientes para la creación del gel.

Por otro lado, una limitación que se presenta en el proceso sol-gel es el alto costo de los alcóxidos empleados como materia prima, ya que en la mayoría de los casos duplican, o triplican el precio de los materiales que sirven como materia prima para la síntesis de los alcóxidos. Además los compuestos de este tipo que están disponibles, son únicamente algunos

alcóxidos de silicio y de circonio, y esto se debe principalmente a que son muy sensibles a la humedad del medio [64].

2.8 APLICACIONES DEL PROCESO SOL-GEL.

Según Mackenzie [65] aunque hay muchos ejemplos de "usos posibles", y "potenciales", los usos acertados "probados" son pocos. Esa situación no se ha alterado y perceptiblemente desde 1983. A continuación se mencionan ejemplos de aplicaciones. La lista no se presenta en orden de importancia.

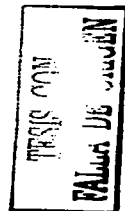
2.8.1 COMPOSITES.

El proceso sol-gel es ideal para la fabricación de compuestos por un número de rutas diferentes. Un relleno en la forma de polvos o fibras, por ejemplo, se puede dispersar en una solución gelificada. El gel sólido resultante entonces se convierte en un compuesto poroso. La introducción de un polvo fino tal como un coloide en la solución puede dar lugar a la disminución significativa de la contracción del gel durante la sequedad y permite así la fabricación de muestras grandes sin agrietarse. Esta aproximación llevó a la satisfactoria preparación de barras y tubos de SiO_2 de hasta 40 centímetros de longitud y 3.8 de diámetro cuando la sílice (fumada) fue dispersada en la solución [66]. Los tubos resultantes se usaron satisfactoriamente usados como preformas para la fabricación de fibras ópticas [67].

Geles porosos se han impregnado con polímeros orgánicos tales como PMMA para dar composites densos descoloridos con propiedades ópticas y mecánicas únicas [68]. Se han dispersado los tintes orgánicos en soluciones de gel para dar otra nueva familia de composites con nuevas características ópticas prometedoras [69]. Estos nuevos composites son potencialmente usados en el almacenaje de datos ópticos, lasers y pruebas de fluorescencia y fotoconductividad. Así mismo polvos composite han sido patentados para usarlos como agroquímicos o herbicidas [74].

2.8.2 SOLIDOS POROSOS.

Está bien establecido que incluso después del tratamiento térmico a altas temperaturas, geles de óxidos todavía pueden conservar gran porosidad y los poros son continuos. Tales geles sometidos a un tratamiento térmico son por lo tanto buenos candidatos a membranas y a filtros. Actualmente, prácticamente todos los ultrafiltros se derivan de polímeros orgánicos. En



término de la estabilidad química, fuerza mecánica y del uso de alta temperatura, las membranas de óxidos deben ser superiores a las membranas poliméricas orgánicas.

Otro tipo de sólidos altamente porosos derivados de gel son los aerogeles preparados por secado hipercrítico. Estos aerogeles pueden tener porosidad en exceso de 95% y son transparentes. El CO₂ líquido se ha utilizado como el fluido hipercrítico y permite así que la operación de secado esté solo a 40 °C y 1200 psi de presión. Tales aerogeles tienen conductividad thermal extremadamente baja. La velocidad de sonido en aerogeles es tan baja como 100 m/s [70]. Estos forman una nueva clase de sólidos para futuras explotaciones.

2.8.3 CAPAS.

El proceso sol-gel es particularmente ventajoso para la formación de capas delgadas de óxido por dos razones. La primera, una ruta que permite hacer capas de formas complejas relativamente fácil. La segunda, pequeñas cantidades de materia prima están implicadas y por lo tanto el costo de precursores metal-orgánico no es una consideración. A pesar de la gran contracción durante el secado, las capas finas no se agrietan al parecer si las preparaciones superficiales son adecuadas como la película del gel se contraería en la dirección del espesor. Un ejemplo de usos en capas obtenidas del proceso sol-gel son las capas de antirreflejo basadas en lixiviación controlada de simples capas de silicatos y borosilicatos.

2.8.4 CATALIZADORES [71,72].

La preparación de óxidos metálicos, vidrios y materiales con propiedades catalíticas por la ruta sol-gel, han sido discutidas en función de la transformación de una solución coloidal a un gel, sin embargo la transición del gel al producto final aún es cuestionable y merece una atención especial para remover la ambigüedad de este fenómeno. Generalmente la transición del gel al material final se lleva a cabo con un incremento de temperatura acompañada de importantes cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos, tales como su densidad, durabilidad química, contenido de grupos OH en la superficie del sólido final. Lo anterior es importante, ya que se pueden usar este tipo de sólidos como soportes de catalizadores.

Al preparar soportes catalíticos a partir de alcóxidos de Aluminio, Silicio y Sodio, se observa una gran estabilidad en el área superficial de estos materiales a bajas temperaturas (menores de 400 °C), sin embargo cuando

son tratados a altas temperaturas (400-900 °C), el área específica disminuye drásticamente. La estabilidad del área específica, así como la versatilidad del proceso para preparar materiales con diferente composición química, permite aplicar el proceso sol-gel para la preparación de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas demandadas por la industria petroquímica. Algunos de ellos se muestran en la Tabla 2.3. También se ha aplicado el proceso sol-gel para la síntesis de soportes y catalizadores mecánicos con alta área superficial resistente a la temperatura y propiedades catalíticas superiores a los catalizadores preparados por métodos tradicionales, así como una gran resistencia a la autodesactivación del metal activo.

Tabla 2.3: Materiales obtenidos vía sol-gel empleados para la elaboración de soportes [73]:

MATERIAL	FORMULA
Alúmina	Al_2O_3
Cordierita	$2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$
Sílice	SiO_2
Titania	TiO_2
Zeolita	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
Circonia	ZrO_2
Espinela	$\text{Fe}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{V}$
Circonia-Espinela	$\text{ZrO}_2/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

TESIS COM
 VALIA DE CUBEN

2.8.5 MONOLITOS.

Son geles masivos con tamaños de partículas menores o iguales a 1mm, son muy importantes, ya que se le puede dar diversas formas que pueden ser aplicadas en:

Lentes, vidrios con índice de refracción graduados (vidrios GRIN). Esos monolitos consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

Las aplicaciones más comunes de geles monolíticos son vidrios ópticos y fibra óptica, aerogeles transparentes, substratos, vidrios con índice de reflexión graduado (GRIN) y vidrios de expansión.

2.8.6 PELICULAS.

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

La desventaja de este tipo de películas, es que no es fácil obtener películas más gruesas, mayores a $1\mu\text{m}$, sin que se formen grietas, además de que se requieren temperaturas relativamente altas para estabilizarlas.

Las aplicaciones más comunes para películas y recubrimientos son recubrimientos ópticos, recubrimientos electrónicos, conductores, recubrimientos de protección y recubrimientos porosos.

2.8.7 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.

Las aplicaciones más comunes de polvos, granos y esferas son para superconductores a altas temperaturas, electrónica, inmovilización de residuos, componentes refractarios, combustible nuclear y abrasivos.

2.8.8 FIBRAS.

Estructuras microporosas que son derivadas de 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.

Las fibras ópticas y refractarias se han usado para sensores de fibras ópticas e insolación termal, respectivamente [75].

Sus aplicaciones más sobresalientes son refuerzos, superconductores, electrólisis y ópticos.

2.8.9 MEMBRANAS.

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

Sus aplicaciones más comunes son soportes catalíticos, filtros, substratos de vidrios porosos, membranas cerámicas, separación de gases y fabricación de fibras [74].

2.8.10 EJEMPLOS DE OTRAS APLICACIONES.

Hay muchos otros ejemplos de las aplicaciones del proceso sol-gel. Un área obvia que está más allá del alcance de este trabajo es la preparación de polvos ultrafinos. La producción de placas de cristal de sílice pura de dimensiones 20cm X 20 cm X 1 cm previstas para los usos de photo-mask por la Compañía Seiko-Epson de Japón son obviamente un "jalón" en tecnología sol-gel. El desarrollo de fibras de "Nextel" (boro-aluminosilicato) para usos de alta temperatura por la Compañía 3M es el "Cubitrón".

Más recientemente se han investigado aplicaciones biotecnológicas, donde biomoléculas son incorporadas en matrices sol-gel (tales como proteínas, enzimas, anticuerpos, etc.). Las aplicaciones incluyen monitoreo de procesos bioquímicos, pruebas ambientales, procesamiento de alimentos y medicamentos o agricultura [75].

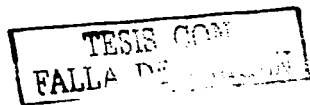
2.9 REFERENCIAS.

- [1] A. Martínez D., A. Sánchez F., "Desarrollo de una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ obtenido a partir del proceso sol-gel", Tesis I.Q., UNAM 2000, 26.
- [2] <http://www.buscom.com/advmat/GB114N.html>
- [3] J. J. Ebelman, Ann. Rev. Phys. Chem., 57 (1846) 331.
- [4] W. Geffckenand, E. Berger, Patente Alemana 736 411 (Mayo 1939).
- [5] T. Graham, J. Chem. Soc., 17 (1864) 318-327.
- [6] C. B. Hurd, Chem Rev., 22 (1938) 403-422.
- [7] S. S. Kistler, J. Phys. Chem., 36 (1932) 52-64.
- [8] D. Roy, R. Roy, Am. Mineralogist 40, 147 (1955).
- [9] L. C. Klein, Sol-Gel Technology for Thin Films, Noyes Publications, New Jersey 1988, p. 2.
- [10] J. D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 162-168.
- [11] Ch. B. Amara, Journal of Material Synthesis and Processing 3 (1995) 287-301.
- [12] J. Zarzicki, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997) 17-22.
- [13] C. J. Brinker, G. W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego 1989, 2.
- [14] C. Gispert, Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica, Edit. Océano, Vol. 2 Barcelona 1982, p. 722.
- [15] Ref. [14] p. 725.
- [16] Ref. [14] p. 723.
- [17] Ref. [14] p. 724.
- [18] Ref. [14] p. 725.
- [19] Ref. [14] p. 722.
- [20] Ref. [13].
- [21] C. Gispert, Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica, Edit. Océano, Vol. 2 Barcelona 1982, p. 1398.
- [22] Wenzel, Journal of Non-Crystalline Solids, 73 (1985) 693-699.
- [23] Ramesh R., "Inorganic membranes: Synthesis, Characteristics and Applications", Van Nostrand Reinhold, 26-38, 1991.
- [24] Livage, J., "The gel Route to Transition Metal Oxides", Journal of Solid State Chemistry, 64, 322-330, (1986)
- [25] Partlow, D. E.; Yoldas, B.E.; Colloidal versus Polymer gel and Monolithic Transformation in Glass forming Systems", Journal of Non-Crystalline Solids., 46(1981), 153-161

TESIS CON
FALLA DE URGEN

- [26] Livage, J., "A preductive model for Inorganic Polymerization reactions in Ultrafiltration Processing of Advanced Ceramic", N.Y. (1985)
- [27] García, I., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores Pt-MGO a partir del proceso Sol-Gel, Maestría en Química, UNAM, 1991.
- [28] Brinker C. J. and G.W: Scherer, Sol-Gel Science. "The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press, San Diego, CA 1990.
- [29] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaeffer, C.S. Ashley, J. Non Cryst. Solids, 48 (1982) 47.
- [30] Schmidt; H., and Schilze H., Journal of. Non-Crystalline. Solids, 63, 1 (1984)
- [31] C.J. Brinker y G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids. 70 (1985) 301.
- [32] R. Mehrotra, Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 1-15.
- [33] J. Sánchez, Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), 65-76.
- [34] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids. 100 (1988) 51.
- [35] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic press, N. Y. Pág. 2. (1978).
- [36] W. Tischtschenko, Chem., Zentr., 77, 1309, 1556, 1558 (1906).
- [37] R. C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids. 100, 1-15 (1988).
- [38] L.M. Brown and K.S. Mazdiyasi, Inorg. Chem. 9, 2783 (1970).
- [39] T. Colclough, W. Gerrard and M.F. Lappert, J. Chem. Soc. (1955) 907.
- [40] R.M. Meals, U.S. Patent 2, 826, 599 (1958), Chem. Abstr. 52, 10638 (1958).
- [41] R.C. Mehrotra and S. Mathur, J. Organometal. Chem. 7, 233 (1967).
- [42] M.F. Shostakovskii, N.V. Komarov and T.I. Ermolova, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim. (1969) 1170; Chem. Abstr. 71, 50152 (1969).
- [43] R.C. Mehrotra and S. Mathur, J. Ind. Chem. Soc. 41, 111 (1964).
- [44] R.C. Mehrotra and R.K. Mittal, Z. Anorg. Allgem. Chem. 327, 311 (1964).
- [45] E.F. Caldin and G. Long, J. Chem. Soc. (1954) 3737.
- [46] R.C. Mehrotra, M. Aggrawal and K.N. Mahendra, Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem.) 93, 719 (1984).
- [47] N.V. Sidgwick, J. Chem. Soc. 125, 2672 (1924).
- [48] M. Guglielmi and G. Carturan, J. Non-Cryst. Solids. 100, 16 (1988).
- [49] D. C. Bradley, Nature, 182, 1211 (1958).
- [50] H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufman, DAS 1941191 (1980). Jeaner Glaswerk Schott in Gen.
- [51] S. P. Mukherjee, J. Non-Cryst. Solids. 42, 477 (1980).
- [52] D. C. Bradley, Coord. Chem. Rev. 2, 299 (1967).
- [53] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, J. Non-Cryst. Solids. 89, 206 (1987).
- [54] B. E. Yoldas, J. Mat. Sci. 12, 1203 (1977).

- [55] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 . 1 (1984). [53] C. F. Bell, "Quelación de Metales: Principios y Aplicaciones", Edit. El Manual Moderno, México, 1980.
- [56] C.F. Bell, "Quelación de metales: Principios y aplicaciones" Edit. El Manual Moderno, México, 1980.
- [57] L. Valdez Castro, "Estudio de soles de Si-Ti-Zr y su polimerización", TESIS DE MAESTRIA, UAM, México 1999, pp 3-5.
- [58] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, (1982) 1.
- [59] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 70 (1985) 309.
- [60] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, (1982) 1.
- [61] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, (1988) 162.
- [62] Ref. [61] p. 163.
- [63] A. Martínez D., A. Sánchez F., "Desarrollo de una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ obtenido a partir del proceso sol-gel", Tesis I.Q., UNAM 2000, 24.
- [64] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, (1988) 165.
- [65] E. M. Rabinovich et al., in : *Science of ceramic chemical processing*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) ch. 22.
- [66] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, en: *Better ceramics through chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1986) p. 809.
- [67] D.E. Clark, in: *Science of ceramic chemical processing*. Eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, new York, 1986) ch. 26.
- [68] A. Makishima and T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C-72.
- [69] J. Fricke and R. Caps, *Proc. 3rd Int. Conf. on Ultrastructure Processing*, San Diego, California, Feb. 23-27, 1987, in print.
- [70] Ref. [28].
- [71] García, I., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores Pt-MGO a partir del proceso Sol-Gel, Maestría en Química, UNAM, 1991.
- [72] Livage, J., "A preductive model for Inorganic Polymerization reactions.in Ultrafiltration Processing of Advanced Ceramic", N.Y. (1985).
- [73] García, I., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores Pt-MGO a partir del proceso Sol-Gel, Maestría en Química, UNAM, 1991
- [74] J. Zarzycki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, (1997) 17-21.
- [75] <http://www.buscom.com/advmat/GB114N.html>



CAPÍTULO 3 BASES TEÓRICAS DE LA FASE EXPERIMENTAL.

3.1 OBTENCIÓN DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ POR EL MÉTODO DE FUSIÓN.

3.1.1 CIRCON COMO MATERIA PRIMA.

La materia prima principal para refractarios que contienen ZrO_2 es el silicato de zirconio ZrSiO_4 (nombre del mineral: zircón), con una composición teórica de 67.2% de ZrO_2 y 32.8% de SiO_2 . Es estable a la calcinación de 800°C, pero la temperatura para la descomposición termal en ZrO_2 (baddeleyita) y SiO_2 puede ser mucho más baja dependiendo del tipo y cantidad de componentes que lo acompañan. El proceso químico de zircón resulta en óxido de zirconio pulverizado, el cual es trabajado a partir de varios tipos de materias primas refractarias (material sinterado y fundido, materiales estabilizados o parcialmente estabilizados).

El ZrO_2 puro tiene una red monoclinica, la cual es transformada reversiblemente alrededor de 950°C en una modificación Tetragonal. Este es estable a la temperatura de 2300°C, en la cual se transforma de nuevo en una modificación cúbica. La transformación monoclinica-tetragonal es acompañada por un cambio de volumen de 7% junto con histéresis considerable. La conveniente adición de óxidos metálicos permite que la modificación cúbica sea estabilizada hacia abajo a temperatura ambiente. Las materias primas de zirconia parcialmente estabilizada son usadas en la mayoría de los casos (adicionando 3-6% de estabilizador). Esto lleva a cambios más pequeños en volumen en el calentamiento y proporciona la ventaja adicional de crear microfisuras, lo cual incrementa la resistencia al choque termal del ladrillo.

Los siguientes tipos de ZrO_2 contienen productos que pueden ser considerados:

1. Ladrillos de cerámica enlazada de silicato de zirconio.
2. productos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) de cerámica enlazada, fabricados de mezclas de zircón y alta alúmina.
3. Ladrillo por fusión que contienen ZrO_2 , tales como ladrillos por fusión de AZS.
4. Productos de ZrO_2 (cerámicas de zirconia) sinterizada estabilizada o parcialmente estabilizada.

A continuación se describen los tipos que son de nuestro interés.

3.1.2 LADRILLOS DE Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 DE CERAMICA ENLAZADA.

Las materias primas aquí son el zircón, corundo, Al_2O_3 calcinada y mullita. Dependiendo principalmente de la temperatura de fusión, dos tipos de productos se pueden distinguir por su composición mineralógica: ladrillos que contienen corundo, mullita y zircón; y ladrillos que contienen corundo, mullita y baddeleyita.

En contraste a la fusión de ladrillos AZS, ladrillos de AZS de cerámica enlazada contienen una muy pequeña cantidad de fase cristalina y ofrece mucha mejor resistencia al choque termal. Además muestra mucha mejor resistencia al cristal fundido [1].

3.1.3 LADRILLOS POR FUSION.

La mayoría de productos pertenecen al sistema Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 . Las materias primas (alúmina, zircón) son fundidas en un horno eléctrico en las formas de arena o grafito. Las formas producidas van de partes pequeñas a bloques con longitudes arriba de 1 m o más. Durante el proceso de enfriamiento (para bloques más grandes, 6-20 d) la textura característica de un ladrillo fundido desarrolla: una estructura densa (prácticamente libre de poros abiertos) con enlaces intercristalinos de las fases del mineral. Los ladrillos por fusión de Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 (AZS) contienen un alto contenido de una fase cristalina (20 % masa), pero esto no enlaza la función, simplemente rellena las aberturas entre los cristales.

La estructura densa imparte alta fuerza y resistencia a la corrosión y a la erosión. Las desventajas son la baja resistencia al choque termal e inhomogeneidades estructurales causadas por la contracción y segregación durante el enfriamiento.

Un rasgo especial de ladrillos AZS por fusión es: secado fuera de la fase cristalina durante el primer calentamiento, el cual puede llevar a la formación de burbujas en contacto con los cristales fundidos.

Aplicaciones. Primariamente en hornos tanque de cristal, regeneradores para hornos de cristal, recalentamiento de hornos en la industria del acero. [2, 3]

3.2 ÓXIDOS MULTICOMPONENTES OBTENIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL.

3.2.1 PREPARACION DEL SISTEMA TRIPLE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

3.2.1.1 Procedimiento 1 [4].

Los cristales del sistema de óxidos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 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 (generalmente altos) deseados, 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 soluciones alcalinas.

Los cristales del sistema arriba mencionado no pueden ser fundidos convencionalmente sin dificultades, debido a las altas temperaturas que son requeridas y porque 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 con resistencia al calor.

A continuación 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.

3.2.1.1 Preparación de soluciones:

El método "convencional" de preparación se lleva a cabo de acuerdo al esquema presentado en la figura 3.1. La pre-hidrólisis del TEOS y la adición sucesiva de los otros dos alcóxidos bajo una agitación ultrasónica, resulta ser conveniente, pero el proceso entero consume mucho tiempo. Se requiere de más tiempo para los pasos de enfriamiento después del tratamiento ultrasónico y de estabilización.

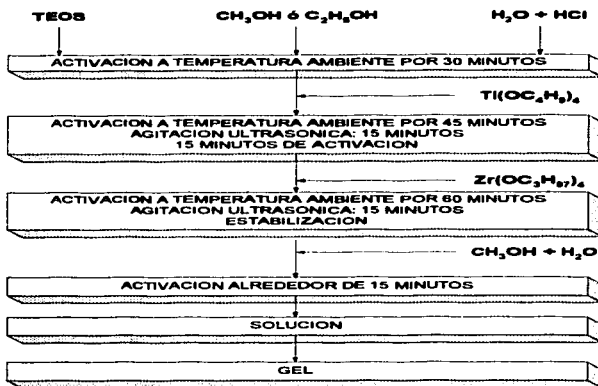


Fig. 3.1 Preparación convencional de Si-Ti-Zr de soluciones de alcóxido.

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 (Fig. 3.2). Para este propósito la acetilacetona, el ácido acético y el etilacetoacetato constituyen 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 de proceso de este método es presentado en la figura 3.1, debido a cambios simultáneos de condiciones subsiguientes de los tres alcóxidos. Esto permite la preparación de soluciones homogéneas y altamente termoestables con un nuevo incremento a la estabilidad por humedad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

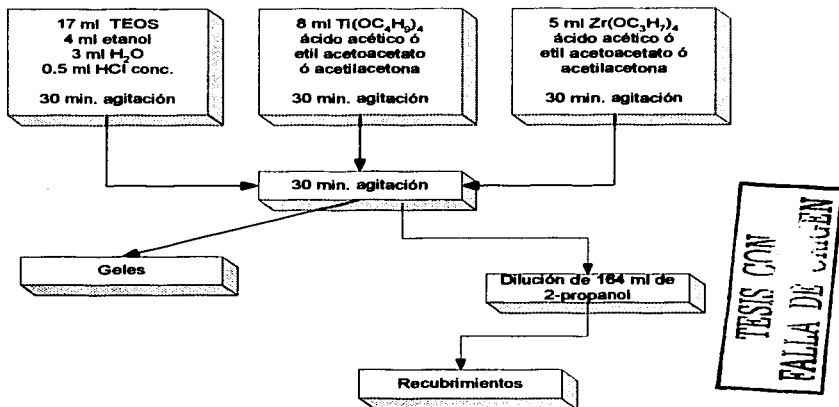


Fig. 3.2 Preparación modificada usando estabilizadores

De acuerdo al modificador usado, 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.

- (1) Soluciones estabilizadas por ácido acético - TEOS: ácido acético/Ti-butóxido = 4:1; ácido acético/Zr-propóxido = 2:1.
- (2) Soluciones estabilizadas por acetoacetato de etilo - TEOS: etil acetoacetato/Ti-butóxido = 2:1; acetoacetato de etilo/Zr-propóxido = 2:1.
- (3) 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 muestra 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 gels de Cr mezclados con TiO_2 son preparados usando ácido acético como un modificador y algunos recubrimiento 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 .

3.2.1.2 Procedimiento 2 [5].

Los sistemas binarios Si-Ti y Si-Zr preparados por el método sol-gel han llamado mucho la atención. La combinación Si-Ti ofrece la posibilidad de obtener materiales con mejores propiedades, tal como los lentes graduados GRIN y bajo coeficiente de expansión térmica. 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 usadas 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 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 después de alcanzar un cierto grado de hidrólisis.
- ☞ El uso de acetilacetona (acacH) como agente modificante en una relación molar acacH: M, 2:1 (M: Zr, Ti) para quelar los precursores de zirconio 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 zirconio como los precursores monoméricos de Ti y Zr.

3.2.1.2.1 Preparación de un sol A2:

El sol A2 se obtiene 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 1M. El sol se agita y se calienta a 60°C durante 90 minutos. Las relaciones molares TEOS: EtOH:H₂O:HCl son 1.0:3.8:1.0:7E-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 minutos 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 3.3)

- ☞ 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 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 después de alcanzar un cierto grado de hidrólisis.
- ☞ El uso de acetilacetona (acacH) como agente modificante en una relación molar acacH: M, 2:1 (M: Zr, Ti) para quelar los precursores de zirconio 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 zirconio como los precursores monoméricos de Ti y Zr.

3.2.1.2.1 Preparación de un sol A2:

El sol A2 se obtiene 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 1M. El sol se agita y se calienta a 60°C durante 90 minutos. Las relaciones molares TEOS: EtOH:H₂O:HCl son 1.0:3.8:1.0:7E-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 minutos 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 3.3)

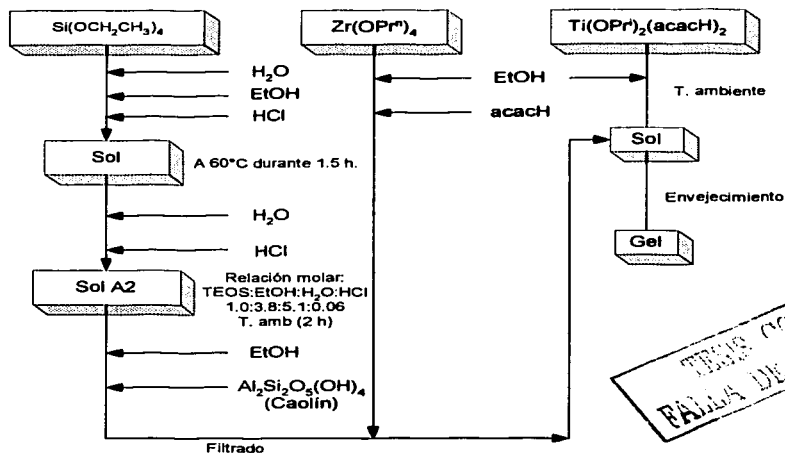


Fig. 3.3 Diagrama esquemático del procedimiento experimental para la preparación del sistema Si-Ti-Zr.

En todos los casos el precursor de Si es tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich, 98%) y como solvente se usó etanol (EtOH) (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 ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{acac})_2$) y etóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}_3]_4$) 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 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (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 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se utiliza como precursor del titanio pero en este caso se empleó HOAc (Merck, 100%) para producir H_2O *in situ* para la hidrólisis vía 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 pone a reflujo durante más de una hora y se deja enfriar a temperatura ambiente.

• Sol de IP

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

• Sol de HOAc (IP)

El precursor de Ti es el $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{acac})_2$ 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.

3.2.2 SINTESIS DE GELES EN EL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

Los cristales que contienen ZrO_2 tienen propiedades interesantes tales como dureza, alto índice óptico y alta resistencia alcalina. Debido al alto punto de fusión de los cristales, el proceso sol-gel ha sido largamente usado para preparar estos cristales en gran cantidad, películas y fibras. Pero allí se encuentra un interés posible de tales geles para atrapar químicos tóxicos dentro de una matriz de cristal. El zirconio ofrece una simulación del comportamiento de algunos radionúclidos. Además, cristales de consumo nuclear son transformados a geles de silicato de zirconio por la modificación de una matriz de borosilicato que contiene Zr sobre la hidrólisis por el agua subterránea. Aunque porosos, estos geles parecen ofrecer una barrera a la difusión de elementos y especialmente retienen los radionúclidos porque se incorporan en el esqueleto del gel. Por lo tanto, es de importancia medir la gran estabilidad térmica de tales geles hacia la hidrólisis.

3.2.2.1 Método experimental.

Los sistemas ternarios se han sintetizado a lo largo de las líneas $(1-X)(\text{SiO}_2, \text{y Na}_2\text{O}), X \text{ ZrO}_2$ ($y = 0, 0.25$ o 0.375) correspondiente a las relaciones fijas $\text{Na/Si} = 0, 0.5$ y 0.75 . El sistema binario Si-Zr ($y = 0$) se ha estudiado arriba de $X = 4$ y en todos los casos se obtuvieron geles transparentes después de la gelación así como del secado. El contenido de sodio se ha estudiado arriba de $X = 3$. En todos los casos geles transparentes se obtuvieron. Pero en el secado se vuelven turbios por la composición de Zr debajo de $X = 0.15$. Por lo tanto, la miscibilidad del sodio en los geles de silice está limitada. Sin embargo, para los contenidos más altos de zirconio los geles se mantienen transparentes en el secado. Esto indica que la homogeneidad es restablecida sobre la introducción de zirconio. Para comprobar esto, Ricol y Vernaz [6] siguen la línea de composiciones $(1-X)\text{SiO}_2, X (\text{ZrO}_2, 1.5 \text{ Na}_2\text{O})$. Los precursores usados son el tetraóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetrapropóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (ambos Flucka) y óxido de sodio producido por la reacción de sodio con etanol. En orden para incrementar la homogeneidad y para superar las dificultades asociadas con la baja reactividad de alcóxidos de silicio, se hidrolizó parcialmente el alcóxido de silicio (1M en etanol) con un equivalente de agua acidificada. Después de dos horas, la solución se mezcló con las soluciones apropiadas de Zr y Na. Este método es similar a los procesos descritos [7, 8-9]. La solución es agitada en un recipiente cerrado por tres días. El recipiente se abre y la gelación ocurre a los tres días siguientes. Los geles son secados a 90°C por 15 horas, y posteriormente a 150°C por el mismo tiempo.

3.2.3 OBTENCIÓN DEL SISTEMA $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$.

Martínez y Sánchez [10] desarrollaron una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico arriba mencionado, el cual puede ser obtenido a los 600°C aproximadamente por el método 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. Para el sistema $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ se puede obtener un sol homogéneo con lo siguientes factores: orden de adición = $(Ti \rightarrow Si) \rightarrow Al$, relaciones molares = $80SiO_2-7Al_2O_3-13TiO_2$, pH=5, sólidos disueltos = 5% y relación acach: Al 3:1 y acach:Ti = 2:1.

3.2.3.1 Procedimiento experimental.

El tiempo estimado para la preparación del sol de $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ llevado acabo a nivel laboratorio, al principio era de aproximadamente 12 horas, sin embargo debido a la familiaridad y conocimiento del proceso se logró reducir el tiempo de procesamiento a solo 10.5 horas.

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 1M, 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 1M mantener agitándose durante 2 horas.
4. Sin dejar de agitar agregar 5.8 ml (0.09933 moles) de etanol y dejar estabilizar durante 15 minutos a temperatura ambiente.
5. Suspender la agitación y adicionar 5 g de caolín para eliminar el exceso de agua. Dejar reposar durante 15 minutos 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 (Pruebas de caracterización tales como SAXS, XRD, UV-Vis, etc.).

3.3 TRABAJO PREVIO PARA LA OBTENCIÓN DEL SISTEMA $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

La estabilidad estructural y combinación de propiedades en composites metálicos cerámicos dependen críticamente en la interfase metálica cerámica. Recientemente, se ha fabricado por una ruta de procesamiento de polvos un nuevo material molibdeno-circón ($Mo-ZrSiO_4$) funcionalmente graduado, libre de residuos significantes y rupturas estables a temperaturas de hasta 1650° en aire y Ar. A altas temperaturas, la presencia de una

continua fase cristalina a lo largo de las fibras de $ZrSiO_4$ y Mo dan lugar a diferencias en la deformación entre capas durante el proceso de sinterización. La fase cristalina rica en silice observada a los límites de la fibra impregnada de Circón y Mo, así en equilibrio con circón y Mo a altas temperaturas, se atribuye a la presencia de impurezas en materias primas, e.g., arena de circón. El estudio de fases cristalinas presentes en las interfases en este sistema se convierte entonces de gran interés para la fabricación de materiales estratificados y graduados funcionalmente. De esta manera, Popa y colaboradores [11] sintetizaron composiciones ricas en silice en el sistema ternario $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ (AZS) a temperatura cercanas a la sinterización considerando la mayoría de impurezas en el circón usado, Al_2O_3 y ZrO_2 . Materiales amorfos en el sistema $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ son de interés en varias áreas de la ciencia de materiales tales como cristales con resistencia alcalina, refractarios estables químicamente, cristales cerámicos o cerámicas de zirconia dura. Diferentes métodos se han usado para producir fases cristalinas amorfas y/o metaestables en sistemas como $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3$, el ZrO_2 y el Al_2O_3 son cristales que son esperados se incorporen primero en la red de silice; sin embargo, es difícil producir materiales amorfos que contienen diferentes concentraciones o estos óxidos por una técnica de producción ordinaria de cristales donde altas temperaturas de fusión son requeridas; por otro lado, no es fácil el templado de óxidos de alta temperatura de fusión a velocidades suficientes para formar un cristal.

La devitrificación de los cristales es de gran interés práctico: la evolución de la estructura cristalina durante el calentamiento/enfriamiento es desconocida y la cristalización de cristales ricos en silice puede generar materiales menos porosos o estos con un alto grado de homogeneidad química o estructural. El presente apartado se enfoca a la alta temperatura de reacción de el sistema multicomponente de óxidos $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ en el rango de temperatura 1200-1650°C, en la región rica en silice. El trabajo además trata del estudio del proceso de cristales ternarios derivados de sol-gel. Las muestras se sintetizaron por el método sol-gel, ya que ofrece reales ventajas comparada a la ruta convencional: alta pureza, homogeneidad química, mezclado a pequeña escala, reducida temperatura de proceso, más bajas temperaturas de densificación.

3.3.1 PARTE EXPERIMENTAL.

3.3.1.1 Obtención de geles.

Los precursores utilizados fueron tetraóxido de silicio $Si(OC_2H_5)_4$ TEOS (98% Aldrich) como fuente del SiO_2 , trisecbutoxido de Al $Al(OC_4H_9)_3$ (97%)

como fuente de Al_2O_3 y propóxido de Zr(IV) $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (70%) como fuente de ZrO_2 ; etanol absoluto (EtOH) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se usó como solvente para preparar los soles y HCl 35% como catalizador. Porque de las diferentes velocidades de hidrólisis y polimerización de los alcóxidos de Si, Al y Zr, la especial preocupación ha sido preparar el gel ternario. Los alcóxidos de silicio no son muy reactivos en agua; por otro lado, los alcóxidos de zirconio reaccionan vigorosamente y se observa una fuerte reacción exotérmica tan pronto como el alcóxido entra en contacto con el agua. Considerando que la velocidad de hidrólisis del alcóxido metálico, en la síntesis del cristal AZS, es: $\text{Zr}(\text{OR})_4 > \text{Al}(\text{OR})_3 > \text{Si}(\text{OR})_4$, la pre-hidrólisis de especies menos reactivas para dar velocidades de hidrólisis similares para todos los componentes es de crucial importancia. Los alcóxidos fueron adicionados en orden inverso de su reactividad, los precursores menos reactivos primero y el paso parcial de hidrólisis fue ejecutado después de cada adición. La velocidad de hidrólisis de $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ se redujo adicionando pequeñas cantidades de EtOH. Los reactantes fueron mezclados por agitación mecánica. El pH final de la solución fue ajustado a 4-4.2 esto para controlar el proceso de hidrólisis y condensación; la velocidad de hidrólisis se incrementó usando HCl como catalizador ácido. La síntesis del gel ternario por adición secuencial de los alcóxidos se presenta en la Fig. 3.4. La solución gelificada resultante a temperatura ambiente después de 7 días y el gel resultante fue de color blanco opaco y translúcido. El gel fue subsecuentemente secado en la noche a 60°C . Se observó agrietamiento del gel seco durante la eliminación de agua y componentes orgánicos. El tiempo de gelación se determinó por la inspección visual de la reacción en el matraz.

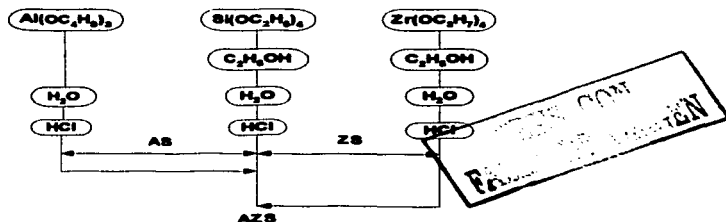


Fig. 3.4 Diagrama esquemático de la preparación de los precursores de AZS por el proceso sol-gel.

3.3.1.2 La Síntesis de cristales derivados de Gel.

Se consideraron dos caminos para analizar la cristalización en el sistema AZS.

- Los geles así obtenidos fueron fundidos en un crisol de Al_2O_3 sobre una lámina de platino en aire hasta 1650°C , calentando en un horno eléctrico a una velocidad de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Los geles fueron subsecuentemente calcinados entre 200 y 1650°C . Los tiempos de calcinación fueron 1 h para geles tratados entre 200 y 800°C y 5 h entre 1000 y 1550°C ; las muestras se mantuvieron por 10 h a 1650°C para garantizar su homogeneización.
- El método de templado también se aplicó, el cual consiste en fundir los geles en un crisol de Al_2O_3 sobre una placa de platino en aire a 1650°C , calentando en un horno eléctrico a una velocidad de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$. La fusión se mantuvo a esta temperatura, tomando fuera del horno a esta temperatura y rápidamente enfriada en agua.

3.4 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL SISTEMA TERNARIO Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 .

3.4.1 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS.

Un óxido es un compuesto binario del oxígeno con otro elemento. El oxígeno se puede combinar directamente con todos los elementos, excepto con los gases nobles, los halógenos y algunos de los metales menos activos, como el cobre y el mercurio, que reaccionan lentamente para formar óxidos incluso cuando se les calienta, y el platino, el iridio y el oro, que únicamente forman óxidos por métodos indirectos.

Los óxidos pueden ser compuestos iónicos o covalentes dependiendo de la posición que ocupa en la tabla periódica el elemento con el que se combina el oxígeno. Los óxidos de los elementos situados a la izquierda son iónicos, los de los elementos situados a la derecha y en la parte superior de sus grupos son moléculas covalentes, y con los elementos de la parte central de la tabla el tipo de enlace que se forma es intermedio.

La mayor parte de los óxidos de los elementos no metálicos, existen como moléculas covalentes sencillas y sus puntos de fusión y ebullición son muy bajos. Estos óxidos reaccionan con el agua para dar ácidos, por lo que también se les conoce como óxidos ácidos.

Los metales con energías de ionización bajas tienden a dar óxidos iónicos que reaccionan con el agua formando hidróxidos, y se les denomina por ello óxidos básicos. Al aumentar la energía de ionización de los átomos metálicos, el carácter de los enlaces metal-oxígeno es intermedio entre iónico y covalente y los óxidos muestran características ácidas y básicas, por lo que se les conoce como óxidos anfóteros.

Si se comparan los óxidos que forman los elementos del tercer periodo de la tabla periódica, se pueden diferenciar en ellos los tres tipos de óxidos mencionados. El sodio y el magnesio, los elementos de mayor carácter metálico, forman óxidos básicos y sus disoluciones acuosas son alcalinas. Los elementos no metálicos como el cloro, azufre, fósforo y silicio, forman óxidos covalentes y sus disoluciones acuosas tienen carácter ácido. Por último, el aluminio forma un óxido anfótero cuyo carácter ácido o básico depende del medio en el que se encuentre.

Ya que el producto obtenido por el proceso sol-gel es un óxido mixto (conocido en inglés como "composite") puede tener los siguientes usos: como soporte, catalizador, adsorbente, material cerámico, recubrimiento óptico y como vidrio posee además las propiedades inherentes a los óxidos metálicos en un grado tal que resulta de la combinación de las propiedades de los óxidos que lo componen; por lo tanto, es de interés conocer las propiedades de los óxidos y que para nuestro caso nos enfocaremos al estudio de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , y ZrO_2 .

En general las propiedades de los óxidos que pueden distinguirse son su elevada dureza, en óxidos tales como la alúmina, se han utilizado como gafas en los casos en que la abrasión o el desgaste son muy severos, y más recientemente como herramientas de corte para metales. Actualmente, existe una necesidad urgente de los óxidos como piezas estructurales refractarias, en los nuevos sistemas militares y espaciales. Las propiedades excepcionales de los óxidos, que los hacen atractivos para tales aplicaciones, son su relativa ligereza, unida a su elevada resistencia a la compresión y a su elevada rigidez.

Mientras que los óxidos tienen resistencias a la compresión, comparables o mayores que las de los metales, son relativamente débiles bajo tensión. La dilatación térmica de los óxidos es generalmente del mismo orden de magnitud que la de los metales, pero su conductividad térmica y consecuentemente, su resistencia al choque térmico, es a menudo de un orden de magnitud inferior.

La mayor parte de los óxidos son resistores eléctricos excelentes, mientras que la mayor parte de los metales son buenos conductores eléctricos. También, en contraste con los metales, la resistencia eléctrica de los óxidos disminuye cuando aumenta la temperatura.

3.4.2 CARACTERISTICAS GENERALES DE LA SILICE.

La sílice o dióxido de silicio, SiO_2 es el más común componente binario de silicio y oxígeno, los cuales son elementos de gran abundancia en la Tierra. La sílice por sí sola es usada en grandes cantidades como un constituyente de materiales de construcción (concreto, ladrillos, y piedras de construcción), y en varias formas amorfas como un desecante, adsorbente, agente de refuerzo, y componente catalizador. Encuentra numerosas aplicaciones especializadas en formas tales como cristales piezoeléctricos y elementos ópticos de sílice vítrea y cristalería. La sílice es un material básico de la industria de cristales y cerámicas y una importante materia prima para la producción de silicatos solubles, silicio y sus aleaciones, carburo de silicio, químicos basados en silicio, y los silicónes.

La sílice [12] está constantemente dispersa y precipitada en gran parte de la superficie terrestre, la sílice soluble es principalmente obtenida por la erosión de los minerales en los cuales en algunos casos resulta en residuos de sílice amorfa que luego se disuelven, muy poca puede obtenerse de las arenas de la playa para el cual la sílice es soluble únicamente en unas cuantas partes por millón, además que la velocidad de disolución es extremadamente lenta. Las aguas de los ríos van de los 5 a 35 ppm de SiO_2 , sin embargo Lisitsyn y Bogdanov [13] reportaron que el agua del Océano Pacífico contiene únicamente 0.0001–0.3 ppm de SiO_2 .

La sílice y los silicatos se utilizan en la fabricación de vidrio, barnices, esmaltes, cemento y porcelana, y tienen importantes aplicaciones individuales. La sílice fundida, que es un vidrio que se obtiene fundiendo cuarzo o hidrolizando tetracloruro de silicio, se caracteriza por un bajo coeficiente de dilatación y una alta resistencia a la mayoría de los productos químicos. El gel de sílice es una sustancia incolora, porosa y amorfa; se prepara eliminando parte del agua de un precipitado gelatinoso de ácido silícico, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual se obtiene añadiendo ácido clorhídrico a una disolución de silicato de sodio. El gel de sílice absorbe agua y otras sustancias y se usa como agente desecante y decolorante.

3.4.2.1 Formas de la sílice [14].

Diferentes fases de sílice exhiben diferente comportamiento a la solubilidad, éstas son brevemente descritas. Por mucho la forma cristalina más común es el cuarzo, el medio constituyente de la arena común. Sin embargo bajo ciertas condiciones en la naturaleza y en el laboratorio, se producen otras formas. Estas formas se dividen en las siguientes clases:

1. SiO_2 cristalino anhidro.
2. $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cristalino hidratado.
3. Sílice amorfo anhidro de forma anisotrópica microporosa tal como fibras o láminas.
4. Sílice amorfa anhidra o hidratada coloidalmente subdividida o forma isotrópica microporosa tal como soles, geles y polvos finos.
5. Cristales de sílice amorfos de densidad masiva.

3.4.2.2 Fases de la sílice [15].

La sílice existe en una variedad de formas cristalinas polimorfas así como en modificaciones amorfas y como en líquidos. A presión atmosférica, las fases estables cristalinas son cuarzo (debajo de 867°C), tridimita (de 867 a 1470°C), y cristobalita (de 1470 al punto de fusión a 1723°C). En adición, se conocen tres fases a altas presiones y una única forma fibrosa estructuralmente, sílice W. Las transformaciones de una forma polimórfica hacia otra son de dos tipos. La transición de la forma de cuarzo de baja temperatura a la forma de alta temperatura.

3.4.2.3 Propiedades químicas.

La sílice a temperaturas ordinarias es químicamente resistente a muchos reactantes comunes, sin embargo, esto no quiere decir que no sea reactiva, la reactividad depende fuertemente de la forma, pretratamiento, y el estado de subdivisión de la muestra particular investigada. Cuando se encuentra finamente dividida la fase amorfa, es en muchas circunstancias considerablemente más reactiva que la sílice cristalina. La reactividad del alta área superficial de la sílice amorfa es condicionada por la presencia de grupos hidroxilos (silano) en la superficie, una parte de estos pueden ser retenidos incluso después del calentamiento a temperaturas tan altas como 400°C .

Los ácidos acuosos comunes no tienen virtualmente efecto sobre la sílice, excepto para el ácido fluorhídrico por el cual es atacado con la formación de

ácido fluorsilícico, H_2SiF_6 . La velocidad a la cual las varias formas de sílice se disuelven por HF acuoso decrece cuando se incrementa la velocidad. El ácido fosfórico ataca los cristales de sílice a elevadas temperaturas, formando un silicofosfato cristalino. La solubilidad de la sílice en ácido fosfórico acuoso es más grande en dilución que en soluciones más concentradas. A temperaturas más elevadas, la velocidad de ataque es más grande, la sílice amorfa precipitada es más reactiva que los cristales de sílice, la cual a su vez es más reactiva que el cuarzo.

La sílice es reducida a silicio a elevadas temperaturas por hidrogeno, carbono y una variedad de elementos metálicos. La reducción por hidrógeno ocurre a $1300^\circ\text{--}1400^\circ\text{C}$; la formación de monóxido de silicio gaseoso es también importante a estas temperaturas.

La solubilidad de la sílice amorfa en agua es aproximadamente 0.01-0.015 % en peso ($1.67\text{--}2.5 \times 10^{-2}$ molar) a 25°C y 0.04 % en peso a 100°C . en agua es aproximadamente independiente del pH alrededor de 8, pero se incrementa grandemente en las soluciones alcalinas, con un 12% a pH 10.6. La velocidad de polimerización depende del pH, y es mínima alrededor de un pH de 3, alcanzando un máximo alrededor de un pH de 6, y declinando más en medio alcalino.

3.4.2.4 Propiedades físicas.

Cristales incoloros o polvo blanco; insípido e inodoro, insoluble en agua y ácidos excepto fluorhídrico; cuando esta finamente dividido y es amorfo se funde con álcali. Se combina químicamente con la mayoría de óxidos metálicos. No combustible; punto de fusión 1710°C . Punto de ebullición 2230°C . Alta constante dieléctrica; gran resistencia al calor.

3.4.3 CARACTERISTICAS GENERALES DE LA ALUMINA [16].

Óxido de aluminio o Alúmina, Al_2O_3 , óxido que se encuentra en la naturaleza en los minerales corindón, Al_2O_3 ; diásporo, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y más frecuentemente en la bauxita, una forma impura de la gibbsita. Es el único óxido formado por el metal aluminio. Las piedras preciosas rubí y zafiro están compuestas por corindón coloreado por pequeñas impurezas.

El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. Sólo le superan en dureza el diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carborundo o carburo de silicio. Tanto el corindón natural impuro (esmeril),

como el corindón artificial puro (alundo) se utilizan como abrasivos. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes. Debido a su alto punto de fusión, ligeramente superior a los 2.000 °C, se utiliza como material refractario, por ejemplo, para revestir hornos especiales. El óxido de aluminio hidratado es fácilmente soluble en ácidos o álcalis y se usa como materia prima en los procesos de fabricación de todos los compuestos de aluminio.

3.4.3.1 Formas amorfas de la alúmina (geles de alúmina).

El nombre gel es aplicado a la preparación de alúmina cuando es amorfa, formas obtenidas de soluciones iniciales de sales de aluminio o de aluminatos alcalinos. De acuerdo a las condiciones bajo las cuales estas se preparan, los productos obtenidos difieren mucho en pureza, contenido de agua de hidratación, y en sus características físicas (textura y superficie específica).

La precipitación a un pH debajo de 7 lleva a un gel amorfo, el cual es sin embargo impuro y puede retener grandes contenidos de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , etc), posiblemente excediendo el 20%. El contenido de agua de hidratación del gel seco es del orden de 3 moles de H_2O por mol de Al_2O_3 . En casos excepcionales un gel puro amorfo puede ser obtenido por precipitación a pH de 8 de nitrato de aluminio por amonía; el precipitado es lavado rápidamente y secado a vacío a 25°C. La precipitación a un pH de 9 conduce al gel tipo bohemita, el cual es además obtenido por añejamiento a pH de 9 de los productos arriba mencionados.

Los geles de alúmina pierden su contenido de agua progresivamente sobre calentamiento de alrededor de 150°C y más.

El uso de valores de pH más altos a 10 favorece la apariencia, en adición a las fases antes mencionadas, o hidratos finamente cristalizados (β -trihidrato, nordstrandito, y α -trihidrato). Los "geles". entonces, son mezclas de estas varias fases y tienen un contenido de agua de hidratación cercana a $\text{Al}_2\text{O}_3/2,5-3\text{H}_2\text{O}$.

Variedades amorfas de la alúmina, mas o menos hidratada y teniendo un área superficial grande, puede ser obtenida principalmente de ciertos componentes orgánicos de aluminio. Un ejemplo de este es la descomposición, por vapor o por calentamiento, del metóxido de aluminio. Otro ejemplo es la hidrólisis del isopropóxido de aluminio.

3.4.3.2 Productos comerciales de las formas hidratadas de la alúmina.

Los productos derivados de bauxita encuentran numerosos usos en varias formas. El consumo mundial de bauxita (excepto Rusia y China) es

alrededor de 20 millones de toneladas, de los cuales un poco mas del 90% es utilizado en la manufactura de alúmina y el resto directamente para abrasivos, químicos, y refractarios. El volumen de estos diversos usos es suministrado por alúminas Bayer hidratadas y calcinadas, mientras que las alúminas absorbentes y catalizadores, las cuales son productos más refinados y expansivos, representan una cantidad mucho más pequeña.

3.4.3.3 Alúminas adsorbentes.

Las alúminas son extensamente usadas en adsorción (qv) donde sus propiedades de área superficial grande y poros muy finos juegan una parte esencial. Se obtienen de varias formas hidratadas por calentamiento controlado, eliminando la mayoría del agua que la compone. Corrientemente son conocidas bajo el nombre de "alúminas activadas".

3.4.3.4 Aplicaciones de las alúminas adsorbentes.

La más importante aplicación industrial continúa siendo el secado de gases y líquidos. La alúmina activada es en realidad uno de los sólidos que tienen la más gran afinidad para el agua. En secado a contracorriente, bajo condiciones apropiadas, permite el secado a un contenido de humedad residual de menos que una parte (por volumen) en un millón. Las alúminas también encuentran aplicación en cromatografía de adsorción.

3.4.3.5 Alúminas como soporte

Algunas de las propiedades que hacen de la alúmina un soporte satisfactorio son:

- 1.- Es anfotérica; es decir, la alúmina recién calcinada se rehidratará y rehidroxilará por sí misma a temperatura ambiente en presencia de aire húmedo.
- 2.- Tiene un alto punto de fusión, ligeramente sobre los 2000 °C, lo cual es también una característica deseable para un soporte. El alto punto de fusión la identifica como un óxido refractario, lo cual significa que tiene excelentes características para la separación de partículas de un material catalítico finamente dividido de otros, de tal forma que se evita su aglomeración y fundición.

3.- Su transición de fases ocurre dentro de un rango de temperaturas muy grande. Esto explica el hecho de que todavía exista una alta área superficial a temperaturas tan altas como 1000 ° C e incluso 1200 ° C.

4.- Debido a su facilidad para formar geles, la alúmina se puede manejar como películas haciendo posible poner capas de óxido de aluminio sobre superficies de materiales tales como metales o cerámicas.

5.- En su forma de α -alúmina es un material extremadamente duro, es el material más duro después del diamante y como tal tiene dos características:

- a) Es extremadamente estable bajo condiciones altas de temperatura, presión y condiciones extremadamente abrasivas.
- b) Es un excelente medio para pulir en reactores, bombas, válvulas o líneas de transferencia.

6.- La α -alúmina empleada como soporte tiene un área superficial específica de 70-350 m²/g.

3.4.4. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA ZIRCONIA [17].

El dióxido de zirconio, ZrO_2 , existe establemente a temperaturas ordinarias como cristales monoclinicos, cuyos parámetros de celda son: $a=5.1454$, $b=5.2075$, $c=5.3107\text{Å}$, $\beta=99^\circ 14' \pm 0^\circ 05'$. La transformación reversible de la simetría monoclinica y tetragonal ocurre entre 1193-1200°C.

El dióxido de zirconio tetragonal se puede formar a 25°C aplicando una presión más grande a 37 kilobars hacia el dióxido monoclinico. Una fase cúbica se forma alrededor de 1900°C. Una fase cúbica también se encuentra en el dióxido de zirconio formado por pirolisis de componentes orgánicos.

El dióxido de zirconio se funde alrededor de 2750°C. El sólido es un buen conductor de electricidad. Es insoluble en ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico diluido, pero se disuelve en ácido concentrado caliente y en ácido fluorhídrico. Se disuelve además en criolita fundida; pero sólo cantidades diminutas en fluoridas alcalinas entre 1000-1200°C. Reacciona a temperaturas moderadamente elevadas con sulfato de amonio a la forma amonio sulfatozirconato soluble en agua, y con álcalis a la forma de zirconatos. El dióxido de zirconio es muy resistente a la reducción de hidrógeno, la reducción con carbón comienza alrededor de 1400°C.

Anteriormente en el siglo pasado, se demostró la utilidad de la zirconia como un medio de opacar la cerámica, y otras propiedades químicas fueron explotados en abrasivos, refractarios, cementos, y relleno. Mas recientemente, se ha desarrollado usos como componentes de teñidos cerámicos, componentes de elementos cerámicos usados en celdas de aceite y otros sistemas eléctricos, catalizadores, materiales iniciales en hacer metales de zirconio y aleaciones, y agentes enlazantes internos dispersados en gomas y plásticos. Se han preparado fibras de zirconio. Pigmentos de dióxido de titanio han sido bañados con dióxido de zirconio para aumentar su estabilidad en vehículos orgánicos, y la resistencia de cristales o agua, ácidos, y álcalis se han mejorado por la incorporación de zirconio.

Después del circón, el dióxido de zirconio es el componente más importante de todos los componentes de zirconio.

El dióxido de zirconio es encontrado en la naturaleza como el mineral baddeleyita pero la separación de sus contaminantes no resulta muy económica en producir un grado aceptable de dióxido de zirconio que el recuperado del componente del mineral circón. Solo la reciente producción de baddeleyita pura como un subproducto de operaciones de minería en cobre en Falabora, Sudáfrica, ha sido una excepción.

Propiedades: polvo blanco, amorfo y pesado con punto de fusión de 2700 °C, dureza de Mohs 6.5, índice de refracción 2.2, insoluble en agua y la mayoría de los ácidos o álcalis a temperatura ambiente, soluble en ácido nítrico y los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrados y calientes. Es el refractario comercial más resistente al calor, dieléctrico.

Obtención: calentando hidróxido o carbonato de zirconio.

Calidades: reactivo, técnica, cristales, fundido, triquitas, Q.P. (99 % de Zirconio), hidratado.

Peligros: tolerancia, 5 mg por metro cúbico de aire.

Usos: (No estabilizado) producción de cristales piezoeléctricos, bobinas de inducción de alta frecuencia, esmaltes cerámicos coloreados, vidrios especiales, fuente de zirconio metálico. (Hidratado) adsorbente de olores, curación de la dermatitis causada por hiedra venenosa. (Estabilizado con

CaO) revestimientos refractarios de hornos, crisoles, etc; electrolito sólido de baterías que trabajan a 1000 °C o más.

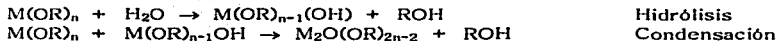
3.5 MODELO DE CARGA PARCIAL

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

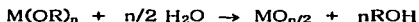
Todo el proceso de hidrólisis y condensación puede ser dirigido de una forma diferente para obtener nuevos productos.

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.

3.5.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO.

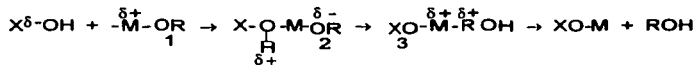
Los alcóxidos metálicos son generalmente especies muy reactivas debido a la presencia de grupos *alcoxi* electronegativos creando átomos metálicos altamente propensos al ataque nucleofílico. Su reacción con moléculas XOH contienen grupos reactivos *hidroxi* que pueden ser escritos como sigue:



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 *alcoxi*.
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 electronegatividades 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 ($p_1x_1 \cdot p_2x_2 \cdots p_nx_n$) x^{media} , esta dada por:

$$X^{media} = \frac{\left(\sum_i p_i \sqrt{x_i^0} \right)}{\frac{\sum p_i}{\sqrt{x_i^0}}}$$

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:

$$\delta_i = \frac{(x^{media} - x_i^0)}{k \sqrt{x_i^0}}$$

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 [18].

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.

3.6 REFERENCIAS.

- [1] Enciclopedia ULLMAN'S, "Industrial Inorganic Chemicals and Products", Edit. Wiley-VCH, Alemania 1999, pp 3905-3916.
- [2] A. D. Davis, T. M. Wehrenberg; *Ceram. Eng. Proc.* 9 (1988) no. 3/4, 273-283.
- [3] A. Zanoli, G. DuVierre, E. Sertain, *Ceram. Eng. Proc.* 12 (1991) no. 3/4, 496-517.
- [4] U. Wellbrock, W. Beier, y G. Frischat; *J. Non-Cryst. Solids* 147 & 148 (1992), 350,355.
- [5] R. Mendoza, P. Bosch, J. Padilla y J. Méndez; *J. Non-Cryst. Solids*, 217 (1997), 30-40.
- [6] S. Ricol, E. Vernaz y P. Barboux, *J. Sol-Gel Science and Technology* 8, 229-233 (1997).
- [7] M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids* 69, 415 (1985).
- [8] G. S. Zhu, L. S. Hou, F.X. Gan, and Z.G. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 54, 335 (1983).
- [9] O. Stachs, T. Gerber, Y. Beyer, and H. Bürger, *J. Non-Cryst. Solids* 180, 197 (1995).
- [10] A. Martínez y A. Sánchez, "Desarrollo de una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ obtenido a partir del proceso sol-gel", TESIS I.Q., UNAM 2001 p. 109-110.
- [11] M. Popa, J. Calderón, L. Popescu, M. Kakihana y R. Torecillas, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 290-300.
- [12] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, p.13 (1978).
- [13] A. P. Lisitsyn and Y. A. Bogdanov, *oceanol. Issled. Sb. Statei*, 18, 5 (1968).
- [14] Enciclopedia Kirk Othmer Vol. 18 Pág. 47-113
- [15] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, p.15 (1978).
- [16] Ref. [14] Vol. 2 Pág. 41-57
- [17] Ref. [14] Vol. 22 Pág. 651-655
- [18] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65.

CAPITULO 4 FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE MATERIALES.

4.1 LA ESPECTROSCOPIA Y SU IMPORTANCIA.

La espectroscopia surge de la primera observación que tuvo Wollaston en 1802 de que la luz solar podía descomponerse haciéndola pasar a través de un prisma, a esta observación le siguió poco después las conocidísimas investigaciones de Fraunhofer sobre las rayas negras de absorción en el espectro solar. En 1827 Herschel observó que sales de diverso tipo puestas sobre la llama la coloreaban de modo característico lo que servía para determinar la presencia de ciertos elementos. Nació así, con las contribuciones fundamentales de Bunsen y Kirchhoff, la espectroscopia, o sea la determinación de la naturaleza de una sustancia a través del análisis de la radiación que ésta puede emitir o absorber.

Durante muchos años la espectroscopia permaneció sobre bases empíricas; a través de la recogida de muchos datos experimentales se llegó a la sistemática de los espectros de emisión. Los datos espectroscópicos han constituido un material de importancia fundamental para el desarrollo de la teoría atómica y proporcionaron la primera y más importante prueba de la validez del modelo de Bohr-Rutherford. El perfeccionamiento de las técnicas espectroscópicas y el uso de métodos interferenciales de altísimo poder resolutivo que han conducido al descubrimiento de la estructura fina e hiperfina han convertido la espectroscopia en un método muy potente de análisis, superado solamente en algunos casos por el análisis mediante activación neutrónica.

El término espectroscopia, que inicialmente se limitaba al análisis por descomposición de la radiación visible, ha extendido sus significado a todo el campo de la radiación electromagnética, de las ondas de radio a los rayos X y γ . Es evidente que los diversos tipos de radiaciones requieren técnicas e instrumentos totalmente diferentes.

La espectroscopia molecular es la ciencia que estudia la absorción o la emisión de las radiaciones electromagnéticas por parte de las moléculas, del mismo modo que la espectroscopia atómica estudia las interacciones entre las radiaciones electromagnéticas y los átomos. A diferencia de los espectros atómicos, obtenidos generalmente por emisión, los espectros moleculares son esencialmente espectros de absorción.

Un espectro de absorción se obtiene iluminando la muestra examinada y analizando mediante aparatos adecuados (espectrógrafos) la radiación transmitida. De este modo se observa que una muestra es totalmente transparente para ciertas longitudes de onda y más o menos opaca para otras. Un espectro de absorción representa, por tanto, un gráfico de la transmisión o la absorción de la muestra en función de las longitudes de onda o de las frecuencias.

Las zonas de un espectro electromagnético en que la sustancia absorbe la radiación se llaman bandas de absorción. Las bandas de absorción son características de los espectros moleculares y pueden extenderse a grandes intervalos de frecuencias, mientras que los espectros atómicos se caracterizan por sus rayas espectrales extremadamente delgadas.

Una banda de absorción está definida por tres parámetros: frecuencia (o longitud de onda) a la que ocurre el máximo de absorción, intensidad y amplitud a media altura. De los datos obtenidos con un espectro, se consigue información acerca de la estructura de las moléculas, su forma espacial y las fuerzas inter e intramoleculares, etcétera.

La espectroscopía de absorción o espectrofotometría tiene un vasto campo de aplicación en la química, en la bioquímica y en biología, ya que proporciona información sobre las estructuras moleculares [1].

4.2 DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS PEQUEÑOS (SAXS).

Esta técnica se utiliza para investigar el crecimiento y la topología de redes macromoleculares que preceden a la gelación, la agregación de coloides, y las estructuras de geles y aerogeles porosos. Glatter [2] menciona que experimentos de dispersión de rayos X a ángulos pequeños así como de dispersión de neutrones a ángulos pequeños son ampliamente usados para investigar macromoléculas en solución. El tamaño de las macromoléculas puede estar en el rango de alrededor de 100 nm. Numerosos autores hacen uso de métodos de dispersión para investigar la agregación de especies coloidales y poliméricas de SiO₂ en soluciones para descubrir indicaciones de comportamiento fractal. Como un resultado ellos encontraron dimensiones fractales de entre 1.7 a 2.4 dependiendo de las condiciones químicas [3].

La dispersión de rayos X a ángulos pequeños ocurre cuando las inhomogeneidades de la densidad de electrón de tamaño coloidal existen en la muestra. [4].

Los experimentos de dispersión a ángulos pequeños miden la dependencia angular de la intensidad de dispersión. Esto es posible para obtener amplitudes de dispersión las cuales permiten la computación del electrón o densidad de longitud dispersada por transformación de Fourier. Sin embargo, la transformación de Fourier de la intensidad de dispersión muestra la función de correlación o la función de distribución de la distancia de la partícula. Esta función es el entonces llamado enrollamiento cuadrado de la distribución de densidad de electrones [5].

En la dispersión a ángulos pequeños, un haz de luz incidente (luz, neutrones o rayos X) choca sobre una muestra y es medida la dependencia angular de la intensidad dispersada. La figura 4.1 muestra una curva esquemática de dispersión a ángulos pequeños de una solución diluida macromolecular en la cual la intensidad dispersada es graficada como una función de la frecuencia espacial de Fourier, K :

$$K = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2) \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, K relata una escala de longitud característica, $l = 2\pi/K$, al ángulo de dispersión, θ , a través de la ley de Bragg.

Schaefer y Keefer [6] han dividido la curva de dispersión en varias regiones dependiendo del conjunto de longitudes (K^{-1} , R , a) donde R es el radio de giro, una longitud relacionada al tamaño del polímero o coloide, y a es la longitud del enlace. (Ver Fig. 4.1) La información es obtenida de los experimentos de dispersión sobre la longitud de las escalas proporcionales a $1/K$.

A grandes ángulos de dispersión ($Ka \sim 1$) la información es obtenida referente a espaciamientos interatómicos. Esta es la *región de Bragg*. En sistemas amorfos se observan picos difusos de los pueden ser derivadas cuales las curvas de distribución radial.

A bajos ángulos de dispersión ($KR \sim 1$) la intensidad dispersada está exponencialmente relacionada a R :

$$I(K) \sim e^{-K^2 R^2 / 3} \quad (4.2)$$

Esta es la *región Guinier*. Esta proporciona información referente a la masa o radio del polímero, lo cual se determina por la interceptación e inclinación de una gráfica de $\log I(K)$ contra K^2 .

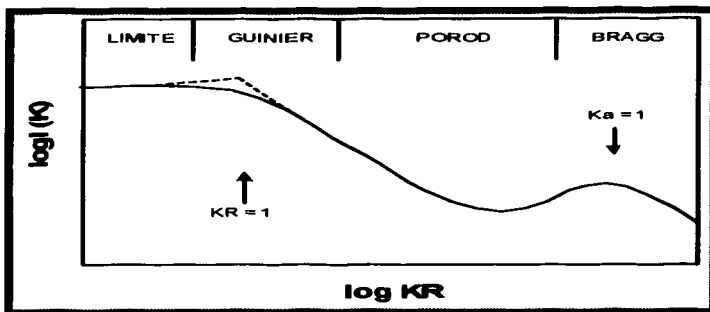


Fig. 4.1. Curvas esquemáticas de rayos X a ángulos pequeños (logaritmo de la intensidad contra logaritmo KR) de una solución macromolecular diluida [7].

A ángulos intermedios ($R \gg K^{-1} \gg a$). Esta es llamada la región Porod. Esta ha mostrado que para sistemas con límites marcados, por ejemplo, dispersiones de partículas densas, coloidales, $X = 4$. Recientemente una expresión más general para el exponente, $-X$, se ha derivado:

$$-X = -2d_f + 2d_s = P \quad (4.3)$$

donde P es llamada la inclinación Porod, d_f es la masa de dimensión fractal ($0 \leq d_f \leq 3$), y d_s es la superficie de dimensión fractal ($2 \leq d_s \leq 3$). Para objetos uniformes (no fractales) $d_f = 3$, $d_s = 2$, y P se reduce a -4 . Para objetos de masa fractal, $d_f = d_s$, y $P = -d_f$. En este caso la masa de dimensión fractal se obtiene directamente de la inclinación [7].

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

4.3.1 INTRODUCCION.

El espectrómetro de rayos X, ha tenido una larga historia en el campo de la difracción de rayos X. Esta fue usada primero por W. H. y W. L. Bragg en su trabajo anterior sobre espectro de Rayos X y estructura cristalina, para entonces esto se mantuvo en un largo periodo de desuso relativo durante el cual la grabación fotográfica en cámaras fue el método más popular para observar los efectos de difracción. Los pocos espectrómetros en uso fueron todos hechos en casa y en gran parte confinados a los laboratorios de investigaciones físicas. Sin embargo a fines de los 40's, los instrumentos hechos fueron comercialmente disponibles; rápidamente fueron populares porque ofrecen ciertas ventajas particulares sobre técnicas de película. Inicialmente una herramienta de investigación, el espectrómetro ahora es un instrumento para control y análisis en una amplia variedad de laboratorios industriales.

El espectrómetro básico de rayos X tiene realmente dos instrumentos:

1. Un instrumento para medir espectros de rayos X por medio de un cristal de estructura conocida.
2. Un instrumento para estudiar materiales cristalinos (y no cristalinos) por medidas del camino en el cual éstos difractan los rayos X de longitud de onda conocida.

El término *espectrómetro* fue usado originalmente para describir ambos instrumentos, pero, propiamente, debe ser aplicado solo al primero. El segundo instrumento es apropiadamente llamado un difractómetro: este nombre sirve bien para enfatizar el uso particular al cual el instrumento es hecho, es decir, análisis de difracción.

4.3.2 ANALISIS QUIMICO POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Una sustancia dada siempre produce un patrón de difracción característica, si esta sustancia está presente en el estado puro o como un constituyente de una mezcla de sustancias. Este factor es la base para el método de difracción de análisis químico. El análisis cualitativo para una sustancia particular es realizado por identificación del patrón de la sustancia. El análisis cuantitativo también es posible, porque las intensidades de las líneas de difracción hacen que una fase o mezcla dependa sobre la proporción de esta fase en el espécimen.

La ventaja particular del análisis de difracción es que revela la presencia de una sustancia y cuando esa sustancia existe en la muestra, y no en términos de sus elementos químicos constituyentes. Por ejemplo, el análisis químico de un acero al carbón revela solo las cantidades de acero, carbón, manganeso, etc., los cuales contiene el acero, pero no da información que considera las fases presentes.

El análisis de difracción es por lo tanto utilizado siempre que sea necesario conocer el estado de la combinación química de los elementos envueltos o las fases particulares en las cuales están presentes, así como para identificar los compuestos químicos que constituyen las muestras y además la proporción en la que tales compuestos se encuentran en las mismas. Con esta técnica se puede obtener información acerca de la estructura, composición y estado de los materiales cristalinos, tomándose en cuenta que la mayoría de las fases sólidas de las sustancias puras son cristalinas [8]. Como un resultado, el método ha sido aplicado ampliamente para los análisis de materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de corrosión, productos desgastados, polvos industriales, etc. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción tiene la ventaja adicional que es usualmente mucho más rápido, requiere solo de muy poca muestra [9].

4.3.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

En analogía a líquidos y gases, los sólidos amorfos irradiados por rayos X monocromáticos muestran un patrón de difracción que puede ser descrito por una función de distribución de la intensidad de dispersión, dependiendo de la variable angular $s = 4 \pi \sin \theta / \lambda$. La intensidad a un ángulo dado resulta de la superposición de estos frentes de onda que están difractados en todos los átomos del espécimen en una dirección definida, y ello contiene información sobre la distribución de distancias entre las partículas dispersas en la sustancia que interesa.

La función de intensidad está expresada por la sumatoria de Debye:

$$I = \sum_m \sum_n f_m(s) f_n(s) \frac{\sin sr_{mn}}{sr_{mn}} \quad (4.4)$$

Desarrollando la ecuación 4.4 y aplicando el teorema integral de Fourier se llega a:

$$4\pi r^2 Q(r) = 4\pi r^2 Q_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \left(\frac{1}{Nf^2} - 1 \right) \sin sr \, ds \quad (4.5)$$

La función de distribución radial (RDF) se puede determinar calculando la integral sobre el límite del valor de s medido [10].

4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Esta técnica se basa en la absorción de la luz de ciertas frecuencias debidas a los movimientos de rotación, flexión, acortamiento y alargamiento de los grupos funcionales, respecto a un eje de simetría. El método consiste en incidir una irradiación sobre las moléculas que experimentan vibraciones y oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. La energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, es decir, la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. La señal se registra por la vibración de la energía (transmitida) debida a la absorción del compuesto estudiado en función de la longitud de onda o de la frecuencia característica.

La interpretación teórica de los espectros de las moléculas poliatómicas es en realidad extremadamente difícil y utiliza métodos muy complejos. Solo se tratará el aspecto general práctico, para ello se toma en cuenta que para un compuesto de n partículas vibrantes, se prevé $3n-6$ vibraciones fundamentales, por supuesto éstas obedecen a reglas de selección y no todas se observan en infrarrojo.

Un cierto número de vibraciones se degeneran si la molécula posee un alto grado de simetría. Las vibraciones del conjunto son a menudo difíciles de calcular, en función de la simetría de la molécula ya de por sí difícil de definir.

El cálculo de diferentes constantes de fuerza y de interacción se hace muy complejo; sin embargo, en el estudio de los espectros, se utiliza muy a menudo en primera aproximación la noción de "frecuencia de grupo", según la cual ciertas vibraciones se pueden considerar como vibraciones individuales cuya frecuencia en cm^{-1} , esta dada por la ecuación 4.6.

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

De donde:

f = constante de fuerza en dinas cm⁻¹

c = velocidad de la luz en cm.seg⁻¹

m = masa reducida de dos masas atómicas A y B

Las masas atómicas están definidas por la ecuación 4.7.

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (4.7)$$

Esta ecuación es valida para enlaces de grupos en los extremos (no incluidos dentro de la cadena o ciclo) y particularmente para enlaces bastante rígidos como:



Otros grupos que presentan mayor incertidumbre son:



La longitud de onda a la que cierto tipo de enlaces presenta absorción de energía depende de la naturaleza del enlace. Sin embargo para fines prácticos se consideran tres regiones de la frecuencia de radiación infrarroja, definidas como: infrarrojo cercano que comprende la región entre 12500 y 3700 cm⁻¹, infrarrojo medio entre 3700 y 400cm⁻¹ y el infrarrojo lejano menos de 400cm⁻¹.

La región que proporciona mayor información sobre la presencia de los diferentes grupos funcionales es el infrarrojo medio se divide en dos zonas de 4000 a 1400cm⁻¹, a 400cm⁻¹ se le conoce como zona de equipos funcionales y es la zona de "huellas digitales", este ultimo comprende los movimientos de vibración por flexión y rotación, por lo que resulta ser la zona más compleja del espectro.

Sin embargo, aun el mismo enlace de una molécula puede experimentar más de un modo de vibración y puede absorber energía a más de una longitud de onda. Por ejemplo, un enlace C - H, absorbe energía a 2950cm⁻¹, aproximadamente, debida al movimiento de vibraciones de alargamiento, adicionalmente se ve la absorción de energía en 1450cm⁻¹, debida al movimiento de vibración por flexión.

Actualmente en el mercado se encuentran disponibles dos tipos de instrumentos de IR, el mas antiguo que es un sistema dispersivo, que emplea prismas y rejillas para dispersar la radiación infrarroja, y la técnica más reciente que emplea el principio de un interferómetro con transformadas de Fourier (FT). La ventaja de esta última incluye pequeñas cantidades de muestra y un rápido desarrollo del espectro (ver figura 4.2).

Por el método dispersivo se han obtenido la mayoría de los espectros de polímeros comerciales conocidos, mientras que los desconocidos frecuentemente se obtienen por comparación. Sin embargo, cuando no se dispone de espectros para comparar, se debe recurrir a los conocimientos e intuición de la estructura del polímero considerando las bandas de absorción de los grupos funcionales, o por comparación con los espectros de compuestos modelo, es decir, los monómeros.

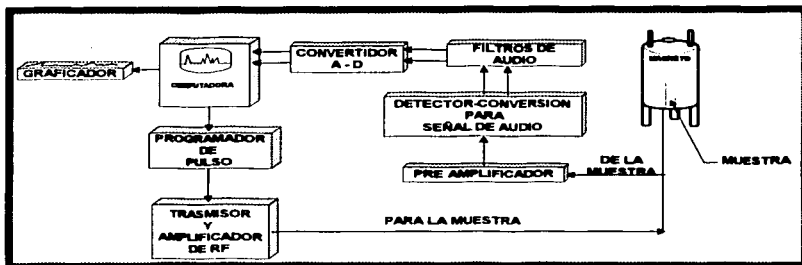


Fig. 4.2 Diagrama de bloques del espectro infrarrojo con transformadas de Fourier [11].

4.4.1 DETECTORES.

a) Sistema óptico.

Los espectrofotómetros con algún elemento dispersivo (prisma o rejilla), emiten radiación infrarroja que es dividida en dos rayos paralelos que pasan a través de la muestra y de la referencia, enseguida pasan por un monocromador y finalmente son detectados por un detector de infrarrojo y graficados como el promedio de la intensidad de los rayos ($t = I / I_0$).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El equipo se compone de una fuente de energía policromática, un compartimento para la muestra, sistema de dispersión y un receptor. El sistema óptico de doble haz tiene la ventaja de trabajar con una referencia intermitente, compensando las bandas de interferencia debida a la atmósfera (H_2O y CO_2).

Los componentes ópticos son espejos y rejillas o prismas elaborados de un material de alta pureza que no presenta absorción en la zona de frecuencia del compuesto, por ejemplo NaCl (ver figura 4.3)

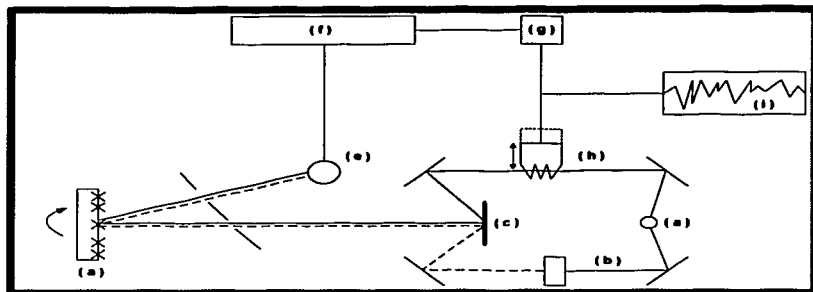


Fig. 4.3 Modelo del sistema óptico de un espectrofotómetro con sistema dispersivo.
 a) Fuente, b) zona de muestra, c) espejo, d) monocromador, e) detector,
 f) amplificador, g) motor, h) cuña, e) i) graficador [12].

Respecto a los precios, estos varían, por supuesto de acuerdo a la precisión y resolución del equipo. Las diferencias en costos se deben a la exactitud de los diferentes componentes ópticos y mecánicos, y la exactitud fotométrica y la resolución, y en segundo lugar en la variedad de las características automáticas (hardware y software) que facilitan su operación.

b) Sistema interferométrico

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Algunas ventajas sobre el método dispersivo son la alta sensibilidad, velocidad y precisión en lectura de las longitudes de onda. Principalmente debido a que la luz emitida por la fuente es dispersada y la muestra no es irradiada totalmente absorbiendo solo parte de la luz emitida. También el método dispersivo es limitado para aplicarse a procesos rápidos como cinéticas de reacción, debido a que la obtención del espectro toma algunos minutos.

Las técnicas por transformadas de Fourier (FT) tienen como base de funcionamiento un interferómetro realizándose estudios cinéticos en segundos, además de aumentar y corregir espectros con baja resolución o fuera de fase. También la técnica de FT-IR es más versátil que el sistema dispersivo, debido a que un espectro puede ser corrido, grabado y transformado en cuestión de segundos, lo que facilita el estudio de reacciones como degradación o entrecruzamiento de los polímeros, además de obtener un promedio alto de la relación señal de ruido.

La parte principal de un espectrómetro de FT-IR es el interferómetro de Michelson por lo que también se le puede llamar espectroscopia infrarroja interferométrica. El interferómetro fue perfeccionado por Albert Michelson en 1987 para sus estudios de dispersión de luz y relatividad.

El interferómetro es el equipo que se emplea para dividir y reunificar un haz de luz emitido por una fuente radiante. Cada uno de los rayos emitidos es reflejado en un espejo (uno fijo y otro móvil) y concentrado en un divisor de haz, donde son reunificados y emergen con interferencia destructiva de baja densidad, finalmente genera un interferograma (debido a las frecuencias individuales). El movimiento de uno de los espejos compensa, punto por punto o continuamente, todas las posibles diferencias entre los dos rayos (ver figura 4.4).

Una ventaja clara y contundente de los espectros de FT-IR sobre los sistemas dispersivos es la habilidad para resolver espectros efectuando la sustracción o la suma de ellos en una zona única de muestra.

Por otro lado es importante señalar que los accesorios ópticos (cristales) se caracterizan por su transparencia y por ser materiales que no absorben en la región de frecuencia del polímero. La frecuencia de absorción de los diferentes tipos de cristales son los siguientes: el cuarzo (2.5μ), la sílice fundida (4.5μ), CaF_2 (8.5μ), NaCl (16μ), AgCl (23μ), KBr (25μ), CsBr (40μ), Tl_2BrI o KRS-5 (40μ). Los halogenuros alcalinos tienen la desventaja de ser higroscópicos pero se pueden pulir fácilmente.

Las celdas están constituidas por dos cristales pulidos colocados paralelamente, separados por una junta de plomo o teflón, y un armazón metálico con dos orificios para llenar las celdas.

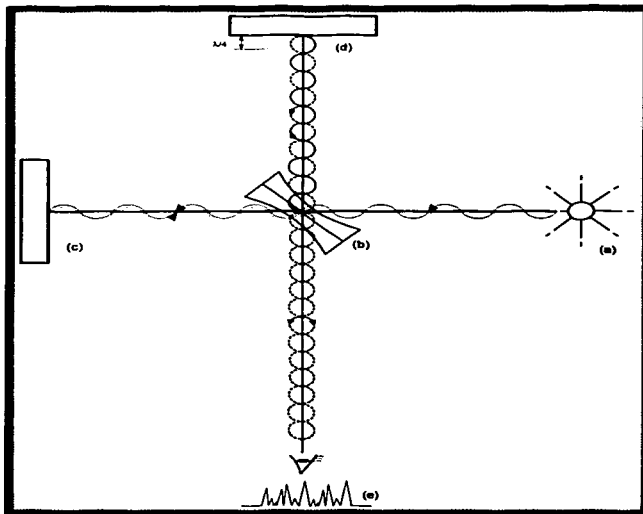
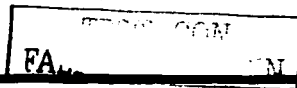


Fig. 4.4 Esquema de un interferómetro de Michelson que se emplea en un FT-IR. a) Fuente, b) espejo móvil, c y d) espejos estáticos, e) espectro [13].

Las muestras para análisis cualitativos, deben presentar un espesor de 5 a 30μ . La cantidad es variable según la naturaleza química del compuesto (más o menos polar) y el campo a estudiar IR cercano o IR medio. El espectro debe ser obtenido de manera que las bandas más fuertes no aparezcan en forma achatada y se puedan comparar sus intensidades.



En trabajos cuantitativos el espesor de la película líquida o sólida debe ser homogéneo y se comprueba de modo que la medida correcta, cuando la transmitancia de fondo este comprendida entre el 24 y 50%.

4.4.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

a) Estado líquido y soluciones.

La muestra líquida se examina en una celda con láminas paralelas y de espesor apropiado. Para un trabajo cuantitativo los polímeros solubles se examinan en un medio disolvente que no presenten absorción en el intervalo utilizado, como los alcoholes, los ésteres y disolventes clorados en la región del UV. Mientras que en el infrarrojo; se utilizan CCl_4 y CS_2 , otros disolventes más polares que se usa son el cloroformo, el tetrahidrofurano, el dioxano y la dimetilformamida.

b) Preparación de la muestra.

Las muestras se pueden analizar cualitativamente y cuantitativamente de modo que el espectro de absorción presente bandas intensas y no aparezcan en forma achatada para poder evaluar las intensidades de las bandas de absorción. Las muestras se pueden analizar por diferentes métodos:

4.4.2.1 Solución.

La muestra se disuelve en tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono o cloroformo, de la solución resultante se puede obtener el espectro. La solución es colocada en la celda para muestra y en una segunda celda como referencia se coloca el disolvente puro, de este modo las absorciones del disolvente se cancelan y el espectro obtenido es únicamente del soluto (muestra). Por medio de los equipos con transformadas de Fourier el espectro se resta digitalmente.

Un método singular y que se puede incluir en la técnica en solución, es la técnica de película, la muestra se disuelve en algún disolvente de alta volatilidad y se deposita sobre la superficie de un cristal de NaCl , posteriormente se espera a que el disolvente se evapore totalmente y se sobrepone otro cristal quedando listo para hacer el espectro.

4.4.2.2 Sólido.

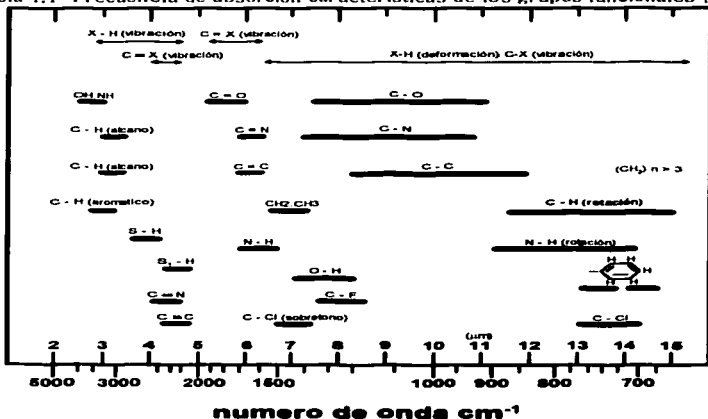
Este método consiste en hacer una dispersión de la muestra en KBr , es decir, se colocan de 3 a 5 mg de producto en 300 mg de KBr , se trituran y

pulverizan por medio de un molino, finalmente parte de la muestra se prensa para obtener una "pastilla" transparente, que puede ser analizada directamente.

Una variante del método en sólido es la aplicación de una película dispersada en Nujol. Es decir, se colocan unas gotas de nujol sobre aproximadamente 100mg de muestra y se hace una parte homogénea que se aplica sobre un cristal de NaCl. Sin embargo, el análisis del espectro se debe hacer cuidadosamente y considerar las bandas de absorción del nujol o del aceite empleado para la formación de pasta.

Para examinar los diferentes compuestos se relacionan las frecuencias de absorción en el infrarrojo con la naturaleza de los grupos funcionales. La información obtenida es cotejada con las tablas de correlación (tabla 4.1) cuando se conoce totalmente la naturaleza del producto.

Tabla 4.1 Frecuencia de absorción características de los grupos funcionales [14].



TESIS CON FALLA DE CUBREN

Por otro lado, los productos de polimerización generan configuraciones con diferente tacticidad. Las diversas uniones cabeza-cabeza o cabeza-cola y la presencia de ramificación van a ser un factor de variación en el espectro.

En este sentido la noción de frecuencia de grupo se puede aplicar en la interpretación de los espectros de polímeros, como en el caso de una molécula sencilla. A pesar de las confusiones posibles por la interacción entre diversos tipos de enlaces cuyos campos de vibración se enlazan debido a acoplamientos frecuentes, como los enlaces C - C de la cadena respecto a los grupos C - O y C \equiv N. Sin embargo el estudio cuidadoso de los espectros de infrarrojo contribuye a la identificación parcial o total de la estructura.

La influencia considerable de la vecindad molecular hace que pequeñas diferencias de estructura sean perceptibles en el momento que exista modificación al interaccionar los grupos polares. Como en el caso de copolímeros, donde resulta compleja la interpretación de los espectros.

Sin embargo se puede llegar a establecer la estructura de los copolímeros por comparación con la colección de espectros de referencia o la consulta de las tablas que contienen frecuencias de absorción características de los polímeros (naturalmente libres de cargas y plastificantes) [15].

4.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta muy poderosa e indispensable para obtener información de las estructuras químicas. Por ejemplo, en los productos naturales, la conformación de péptidos, la dinámica de proteínas o la microestructura y morfología de un polímero. Así la resonancia magnética nuclear se presenta como la mejor alternativa para la solución de problemas químicos estructurales. En este contexto cabe señalar que la RMN se ha difundido extensamente durante los últimos 15 años, mejorando cada vez los instrumentos comerciales que ahora presentan grandes ventajas; mayor sensibilidad y más desarrollo en el equipo de computo. En forma paralela la RMN ha crecido lo suficiente como para analizar muestras de espectros de compuestos sólidos, además de los espectros de compuestos en solución en dos o tres dimensiones y la disponibilidad de obtener espectros de compuestos con bajas concentraciones.

La técnica de RMN que fue descubierta desde aproximadamente 40 años, hoy en día permanece vigente e aún más en pleno desarrollo. En este contexto la introducción de la espectroscopia de pulso por transformadas de Fourier (FT) permite el análisis de núcleos con baja abundancia isotópica ($^{13}\text{C} = 0.1\%$), además del análisis de muestras con baja concentración que no

se podrían realizar con espectros de onda continua. Además también se pueden analizar núcleos de baja abundancia isotópica. En el mercado también se encuentran equipos disponibles para el análisis heteronuclear de manera que la observación se hace selectiva y el análisis de estructura química de un compuesto es completo. Frecuentemente se publica nuevos métodos (RMN-2D, polarización cruzada, etc.) y nuevas técnicas (INDOR, COSY, DEPT, MAS, etc.) para una variable de sistemas moleculares incluyendo bipolimeros y polimeros sintéticos.

En este contexto, la espectroscopia de RMN en polímeros (hule natural) apareció en 1974, justo un año después del descubrimiento del fenómeno de RMN (Bloch y Purcell). Sin embargo, hasta fines de 1950 se obtuvieron los primeros espectros de RMN de alta resolución para polímeros.

Aún cuando las soluciones de compuestos poliméricos que a menudo son muy viscosas, se pueden obtener los espectros de RMN con buena resolución, por ejemplo, el de la ribonucleasa en 1957 y el poliestireno en 1959.

En términos generales la resonancia magnética nuclear se puede estudiar desde un punto de vista absolutamente teórico, calculando mediante complicados sistemas matemáticos, la forma del espectro de una molécula, o de parte de ella. Por lo demás, es también posible interpretar espectros de RMN por analogía con otros, sin entender cual es realmente el fenómeno que esta sucediendo.

A nuestro juicio ninguno de estos modos de operar es recomendable, y por lo tanto, a continuación se describen brevemente las consideraciones teóricas indispensables, para comprender el fenómeno y para lograr una adecuada interpretación de espectros.

4.5.1 PROPIEDADES DE LOS NUCLEOS.

Al analizar las propiedades de los núcleos, hay que considerar aquellas asociadas a fenómenos mecánicos, y las asociadas a fenómenos eléctricos.

a) Propiedades mecánicas

Las principales propiedades mecánicas, que influyen en el fenómeno de RMN, son el momento angular, y el spin nuclear.

El momento angular es el debido al movimiento transnacional que tienen las partículas (núcleos) respecto a un punto dado, ocasionado por el movimiento rotacional que tiene todo cuerpo.

El movimiento rotacional de los núcleos, en el eje imaginario, se conoce como spin nuclear (I). Este spin varía dependiendo de las características

masa-carga de los átomos. Los valores que el spin toma están dados por las reglas:

- 1) Núcleos que tengan número de masa non, independientemente de su número de carga, tendrán spin nuclear cuyo valor es un número non dividido por dos.
- 2) Núcleos con masa par y carga par, no dan señal en la resonancia, ya que este tipo de núcleos no se les asigna ningún movimiento rotacional.
- 3) Núcleos con masa par y carga non, tendrán valores de spin, en números enteros.

b) Propiedades eléctricas.

Influyen en la RMN, las siguientes propiedades eléctricas de los núcleos:

- 1) *Carga eléctrica del núcleo*: Es bien sabido que a todo núcleo de cualquier elemento químico esta asociada una carga positiva.
- 2) *Momento magnético*: Es el fenómeno ocasionado por el movimiento rotacional de un núcleo que tiene carga. En otras palabras todo movimiento de una carga origina un momento magnético (μ).
- 3) *Momento eléctrico cuadrupolar*: Una carga puede distribuirse uniforme o no uniformemente en una superficie dada. Si la superficie de un núcleo es esférica, la carga se distribuye uniformemente. Cuando el núcleo no es absolutamente esférico, la distribución de la carga no puede ser uniforme.

El momento eléctrico cuadrupolar es un campo electrostático, que manifiesta únicamente en núcleos con carga no uniformemente distribuida, debido a que este campo, conocido como eQ, depende de la dirección del acercamiento de un núcleo a una carga dada. Se asignan a los núcleos, formas de oblató y prolato. Los valores positivos corresponden a núcleos en forma de prolato y los negativos, a núcleos en forma de oblató.

El estudio de esa propiedad corresponde a una rama muy diferente del tema de que hablamos, y es conocida como resonancia magnética cuadrupolar. Por otra parte el fenómeno de RMC, no esta asociado a los protones, ya que estos tienen valores de spin de un medio, y el fenómeno se presenta solamente cuando el número de spin es mayor de la unidad.

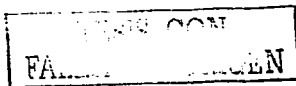


Tabla 4.2 Algunas propiedades de los núcleos [16].

Núm. Masa	Núm. Carga	Señal	Ejemplo	I^a	μ^b	Q^c	v^d
non	non	Sí	$^1_1\text{H}^1$	1/2	2.7927		60.00
			$^{11}_5\text{B}^{11}$	3/2	2.6880	0.0035	19.27
			$^{15}_7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2830		
non	par	Sí	$^{13}_6\text{C}^{13}$	1/2	-0.7022		15.10
			$^{17}_8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8930	-0.004	
par	par	No	$^{12}_6\text{C}^{12}$	0			
			$^{16}_8\text{O}^{16}$	0			
par	non	Sí	$^{12}_1\text{H}^{12}$	1	0.8574	0.00277	9.21
			$^{10}_5\text{B}^{10}$	3	1.8006	0.111	6.45
			$^{14}_7\text{N}^{14}$	1	0.4036	0.02	4.34

4.5.2 TEORÍA DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Es requisito indispensable, para que exista la RMN, que un núcleo tenga spin nuclear, y como resultado de éste, un momento magnético. Es necesario, también, someter estos núcleos a la presencia de un campo magnético en el que se efectúan dos fenómenos:

a) Orientación en el campo.

El número posible de orientaciones se da en la ecuación:

$2I + 1 =$ Orientaciones

en donde I es el spin nuclear. El valor de cada orientación se da en el desarrollo de la serie:

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$$

La tabla 4.3 ejemplifica algunos valores de las orientaciones, de acuerdo con el número de spin.

Corresponde a cada orientación una energía potencial determinada, dada por:

$$E_p = \mu H_0 \cos\theta \tag{4.8}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en donde H_0 , es la intensidad del campo magnético y Θ , el ángulo formado por cada una de las orientaciones, respecto al campo magnético.

Tabla 4.3 Orientación de núcleos en un campo magnético [17].

Isótopo	Spin	# de orientaciones	Valores
H^1	1/2	2	-1/2, + 1/2
H^2	1	3	-1, 0, + 1
B^{11}	3/2	4	-3/2, -1/2, + 1/2, + 3/2
O^{17}	5/2	6	-5/2, -3/2, -1/2, + 1/2, + 3/2, + 5/2

b) Movimiento precesional.

Los núcleos con una orientación, dada por efecto de su momento angular, tendrían a disminuir el ángulo Θ , y a orientarse paralelamente al campo magnético. Esto no se efectúa, debido a que los núcleos se sujetan al llamado movimiento precesional, que se ilustra en la figura 4.5.

Además de: $\omega_0 = \gamma H_0$, se observa que la velocidad precesional es proporcional al campo magnético aplicado. Como experimentalmente, H_0 se varía, se tienen diferentes velocidades de precesión.

Es importante hacer notar que independientemente de la velocidad de precesión, existe un equilibrio dinámico entre las diferentes orientaciones de un núcleo. Este equilibrio dinámico está regido por la ecuación de Boltzmann. En el caso específico del núcleo del átomo de hidrógeno o protón, al aplicar la ecuación de Boltzmann para las orientaciones posibles, y resolverla a 9400 gauss y la temperatura ambiente, se tiene:

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = e^{-\frac{2H^1H_0}{kT}} = 1.0000066 \quad (4.9)$$

en donde:

k = Constante de Boltzmann.

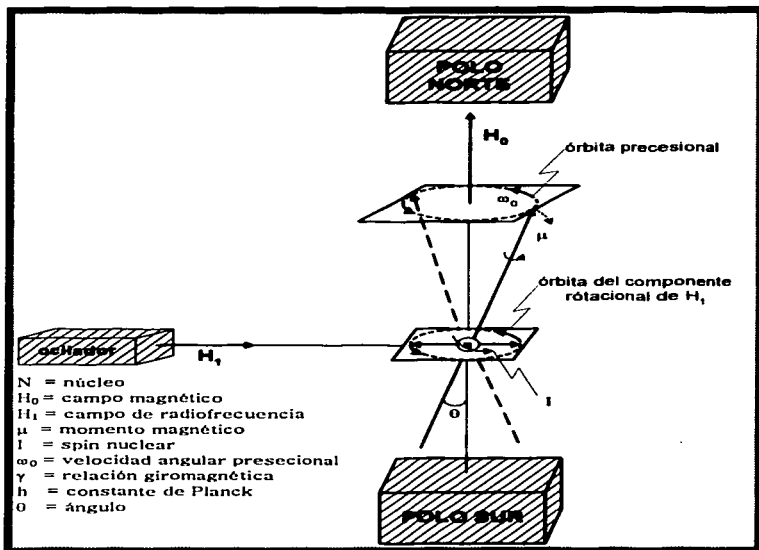
T = Temperatura absoluta

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En ausencia de campo magnético, la relación es la unidad y $N_{+1/2} = N_{-1/2}$.

La diferencia 1.0000066-1, o sea el exceso de núcleos en una orientación, es lo que realmente se registra en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y el equilibrio entre las dos formas de orientación es requisito indispensable para observar el fenómeno.

Es obvio que un cambio de orientación de un núcleo está asociado a un cambio de energía. Este cambio de energía se efectúa en la zona de radiofrecuencia del espectro electromagnético y es del orden de los megahertz (MHz). Para poder registrar los cambios energéticos, hay que introducir, perpendicularmente al campo magnético aplicado, una radiación de radiofrecuencia constante (H_1) que también se puede apreciar en la figura 4.5.



TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

Fig. 4.5 Comportamiento de un núcleo [18].

Cuando el núcleo, con una velocidad precesional ω_0 , es sometido a un campo magnético H_0 , en presencia de una radiofrecuencia con velocidad angular ω_1 , tendrá cambios de energía únicamente si ω_0 es igual a ω_1 .

Como $\omega_0 = \gamma H_0$, a un determinado valor de H_0 , se tendrá $\omega_0 = \omega_1$. Se dice, entonces, que el núcleo está en fase, y éste es el momento óptimo para la medición de la absorción de energía.

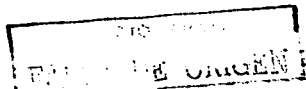
$$Energía = h\nu = \frac{\mu\beta_N H_0}{I} \quad (4.10)$$

en donde:

h = Constante de Planck.

ν = Frecuencia.

β_N = Magnetón nuclear (constante).



De la ecuación anterior resulta que, como I , μ y β_N son características del núcleo, la frecuencia de transición cae en la zona de radiofrecuencia. Esta también es característica de cada isótopo (ver tabla 4.2).

Hasta aquí, se ha visto que cada núcleo absorbe energía a una intensidad del campo determinada y con una frecuencia característica. Si esto fuera todo, la resonancia magnética nuclear sería de escasa utilidad, ya que todos los núcleos de un mismo isótopo darían la misma señal. Otros parámetros adicionales, influyen en la RMN, y son éstos, los que precisamente hacen extraordinariamente útil este método.

4.5.3 FENOMENO DE LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los núcleos que presenten el fenómeno de resonancia magnética nuclear deben tener el número de masa y el número atómico impar o por lo menos cualquiera de ellos que sea impar, como ^1H , ^{13}C , ^{15}C , ^{17}O , ^{19}F y ^{31}P .

La condición para que un núcleo presente el fenómeno de resonancia se puede expresar para la ecuación:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (4.11)$$

en donde:

γ = Velocidad giromagnética.

ω_0 = Frecuencia en radianes sobre segundo.

La relación entre el momento magnético y el momento angular se conoce como velocidad giromagnética (γ), y es característica para cada núcleo.

$$\gamma = 2\pi\mu / h$$

(4.12)

de donde:

μ = Momento magnético.

h = Momento angular

4.5.3.1 Instrumentación.

En la figura 4.6 se presenta un corte longitudinal de la parte del superconductor (proof) de un espectrómetro de RMN.

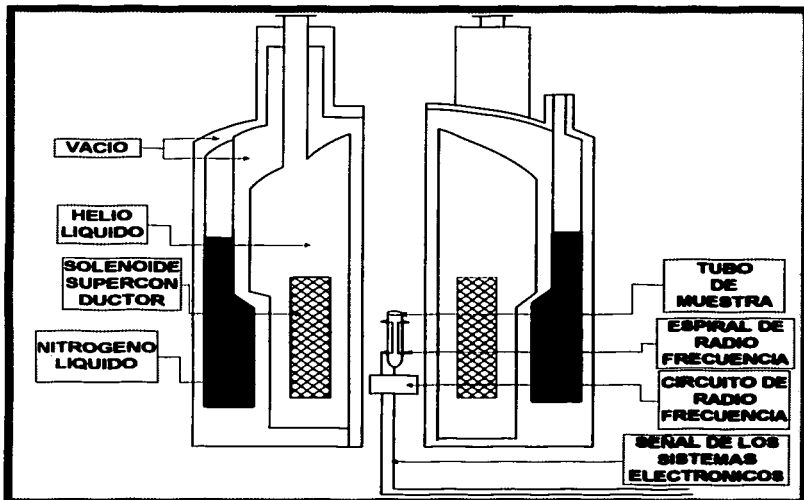


Fig. 4.6. Representación de una magneto superconductor de RMN [19].

4.5.3.2 Desplazamiento químico.

Se refiere a la posición en que se aparecen los diferentes tipos de protones (H) en el espectro, respecto a una señal de referencia, como el tetrametilsilano (TMS). El desplazamiento depende del ambiente químico que rodea el protón, debido a que este ambiente produce las diferentes variaciones en la protección ejercida por los electrones. El campo debe aumentarse para compensar la protección, es decir, el desplazamiento químico (δ) disminuye al aumentar la protección.

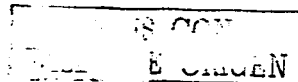
$$\delta = \frac{H_S - H_R}{H_R} \times 10^6 \quad (4.13)$$

en donde:

H_s = Campo magnético

H_r = Campo magnético de referencia.

4.5.3.3 Acoplamiento Spin-Spin.



Es la interacción que se presenta entre un protón contra uno o más protones contenidos en el átomo del carbono vecino.

Esencialmente, los acoplamientos se presentan en dos formas:

- a) Cuando los ambientes son equivalentes y no existen hidrógenos en los carbonos vecinos no se observa interacción (no hay señales múltiples).
- b) Cuando los ambientes químicos no son equivalentes, la interacción se llevará a cabo produciendo señales múltiples.

La multiplicidad de las señales se obtiene resolviendo el triángulo Pascal y al mismo tiempo la intensidad de cada una que componen la señal múltiple.

Intensidad	Multiplicidad
1	Simple
1 1	Doble
1 2 1	Triple
1 3 3 1	Cuádruple
1 4 6 6 1	Quintuple

Además la multiplicidad también se puede obtener de la ecuación 4.14:

$$2nI + 1 = \text{multiplicidad} \quad (4.14)$$

en donde:

n = Número de núcleos equivalentes vecinos.

I = Spin nuclear.

En el caso del hidrogeno la ecuación 4.14 se reduce, debido a que su spin nuclear es de $\frac{1}{2}$ ecuación 4.15

$$2n + 1 = n + 1 = \text{multiplicidad} \quad (4.15)$$

4.5.3.4 Constante de acoplamiento (J).

Se define como la distancia entre dos máximos de las señales múltiples, y se determina en unidades de frecuencia (Hz).

La magnitud y el signo del acoplamiento escalar de dos de los núcleos dependen de sus sustituyentes y su geometría. La magnitud de acoplamiento en hertz se designa x^*J , donde x representa el número de enlaces entre núcleos acoplados [20].

4.6 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).

El análisis térmico como dice Llópiz [21] se trata de un conjunto de técnicas que seleccionan algún parámetro físico para investigar qué le ocurre a una muestra cuando se le suministra o se le retira calor. Con esta definición se concibe el intercambio calórico: a) para compensar procesos exo o endotérmicos de la muestra en régimen isotérmico, b) para registrar el parámetro físico seleccionado tanto al elevar como al disminuir la temperatura.

4.6.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG).

Después de un largo proceso de desarrollo en el cual se hicieron numerosos intentos por mejorar la medición de la temperatura y su control durante el siglo XIX, se puede mencionar a Kurnakov por el adelanto que significó su pirómetro con registro de tambor fotográfico y a Honda por la construcción de una termobalanza verdaderamente útil.

La figura 4.7 muestra un esquema de una termobalanza moderna. La muestra M, cuya masa puede ser más de un centenar o menos de un miligramo se calienta de acuerdo a un programa previamente establecido y

preferiblemente lineal hasta temperaturas que pueden ser de 2400°C mediante el horno H. En algunos trabajos es preferible un régimen isotérmico en el cual se mantiene la temperatura deseada durante el tiempo necesario. La balanza B registra continuamente la masa de la muestra y, en función de la temperatura, se puede obtener los gráficos TG y TGD. Evidentemente, las muestras que ofrecen alguna información mediante estudios termogravimétricos son aquellas que desprenden o reaccionan con fases gaseosas de modo que, durante el calentamiento, se altere la masa de la muestra original. Ello puede ser el resultado de uno o más procesos físicos o químicos.

Además de la información cuantitativa asociada a los cambios de masa, esta técnica ofrece mucha información cualitativa de carácter empírico por cuanto en la temperatura de las transiciones influyen parámetros instrumentales o asociadas a la muestra. Es decir, se registra continuamente la masa de la muestra en función de la temperatura T (o del tiempo t en caso de régimen isotérmico).

De ahí que en algunos casos es difícil la reproducibilidad en los registros y obliguen a concentrar la atención en "factores instrumentales" tales como velocidad de calentamiento del horno, velocidad de registro, geometría de los portamuestras y el horno, sensibilidad del mecanismo de registro, material del portamuestras y "características de la muestra" tales como cantidad y volumen de muestra, solubilidad en la muestra de los gases evolucionados, tamaño de partícula, calor de reacción, conductividad térmica de la muestra, etc. Estos y otros factores, van a influir también en los registros mediante otras técnicas de análisis térmico.

En ciertos casos resulta de especial importancia la atmósfera que rodea a la muestra y los equipos comerciales actuales ya que poseen la posibilidad de trabajar en termobalanzas a alto vacío o con flujos de gases de composición y presión controladas. Se conocen construcciones especiales de crisoles (llamadas "de laberinto") que permiten trabajar con la atmósfera propia generada por la muestra en régimen isobárico.

Las termobalanzas modernas presentan una sensibilidad notable y ya es común utilizar muestras de 1 mg y sensibilizadas del orden del microgramo.

La curva DTG no contiene mayor información que la reflejada por la curva TG y las mismas sólo difieren en la forma en que se presentan a nuestra vista. No obstante, la curva DTG puede resultar más ventajosa al detectar

transiciones con muy pequeñas variaciones de masa y al disminuir el solapamiento de dos transiciones muy cercanas entre sí. La temperatura del pico de una curva DTG, coincide con la temperatura de máxima velocidad de reacción y el área encerrada por el mismo es proporcional a la altura de "escalón" TG que refleja la variación de masa en la muestra.

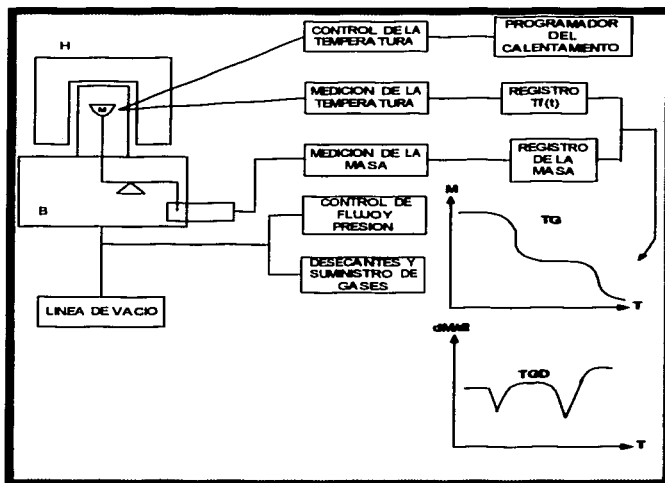


Fig. 4.7 Esquema de una termobalanza.

4.7 ANALISIS TERMICODIFERENCIAL (DTA).

Como mencionamos anteriormente en la termogravimetría se registra continuamente la masa de la muestra en función de la temperatura (o del tiempo en caso de régimen isotérmico). Si se registra la primera derivada dm/dT (resp. a dm/dt) en lugar de m respecto a T se logra una serie de ventajas prácticas. En tal caso, el método toma el nombre de termogravimetría diferencial. Como en ambos casos se utiliza una balanza

acoplada a sensores adecuados, por lo general los equipos comerciales tienen la posibilidad de registrar simultáneamente ambas informaciones.

Si se registra la diferencia de temperaturas entre la muestra en estudio y una sustancia de referencia térmicamente estable (se le conoce como material inerte), como una función de la temperatura, se obtiene valiosa información sobre los cambios entálpicos de la muestra y el método se conoce como análisis térmico diferencia (DTA).

Para conocer los principios del método de DTA resulta conveniente analizar los sistemas de medición de la Fig. 4.8. Las dos son sencillas tanto por su construcción como por la concepción que fundamenta su funcionamiento, la del Análisis Térmico Diferencial.

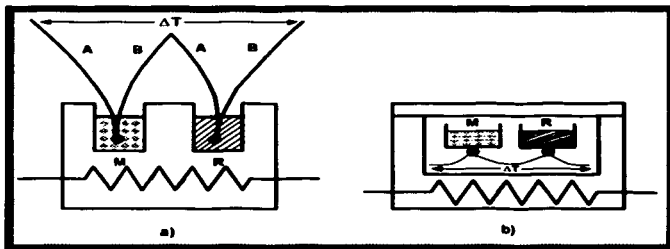


Fig. 4.8 Ilustración del principio de medición en DTA. El termopar diferencial permite medir la diferencia de temperaturas (ΔT) entre muestra (M) y referencia (R). En la (a) el termopar se coloca dentro de la muestra. En ambos casos la fuente de calentamiento es común para la muestra de referencia.

En el primer caso las temperaturas de la muestra M y de la referencia R se miden en el punto de contacto de las sustancias con los detectores, que usualmente son termopares, colocados dentro de dichas sustancias. Los termopares (de la muestra y la referencia) se conectan entre sí en oposición de modo que la FEM generada en uno se equilibre total o parcialmente con la del otro y la fuerza electromotriz resultante que se detecte entre los terminales libres es la diferencia y, por tanto, la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. Evidentemente, siempre que la FEM sea

Muestra R
 Muestra R
 Muestra R

nula, estaremos en presencia de iguales temperaturas en la muestra y la referencia. Este esquema de conexión de los termopares es lo que se conoce como Termopar Diferencial. Para lograr el efecto deseado es imprescindible que la unión central entre los dos termopares simples se haga mediante los alambres o ramas del mismo material. En la Fig. 4.8 se ha señalado con A y B el tipo de material constituyente del alambre del termopar.

Si el sistema se somete a un calentamiento o enfriamiento lineal (Fig. 4.8 (a)), la diferencia de temperaturas ΔT entre muestra y referencia se puede amplificar y registrar en función de la temperatura de la muestra T_M , de la referencia T_R o de programación T_R . Como la referencia se selecciona para que no experimente transformaciones en el intervalo de temperatura en que se piense trabajar, podemos analizar cual será ΔT en dependencia de las transformaciones que puedan tener lugar en la muestra durante el tratamiento térmico. Supongamos que la capacidad calorífica de la muestra se mantiene prácticamente igual a la de la referencia en todo momento. En tal situación el registro $\Delta T-T$ solo puede tomar tres cursos diferentes: a) La muestra no experimenta transformaciones ni endo ni exotérmicas, permanece inalterable (Fig. 4.9 (1)) y se registra una línea recta $\Delta T = \text{const.}$ que es la línea base. b) En la muestra tiene lugar una transformación exotérmica (Fig. 4.9 (2)) por lo que esta "se calienta más rápidamente que la referencia" por lo que el calor adicional que genera. Cuando cesa la transformación, las temperaturas de muestra y referencia se igualan rápidamente y el registro de ΔT retorna a la línea base. En conjunto se ha registrado un efecto exotérmico en forma de pico hacia arriba (por convenio). c) Transformación endotérmica durante la cual la muestra "se calienta más lentamente que la referencia" por el calor adicional que consume (Fig. 4.9 (3)). Se registra el efecto endotérmico en forma de pico hacia abajo (convenio que se logra seleccionando adecuadamente la distribución de la muestra y la referencia en relación a los dos puntos de detección del termopar diferencial.

El calor generado o consumido por el efecto exo o endotérmico determina tanto la altura del pico como su área (con lo que se pueden intentar mediciones termodinámicas) mientras que la forma del pico (simetría) brindará información acerca de la cinética de la transformación.

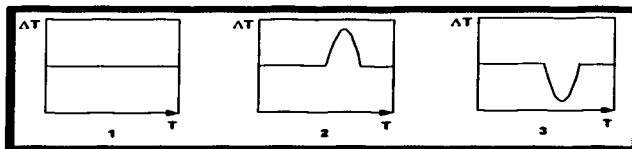


Fig. 4.9 Registro típico $\Delta T-T$ (Termogramas).

1. Línea base. La muestra no experimenta cambios.
2. Registro de una transformación exotérmica.
3. Registro de una transformación endotérmica.

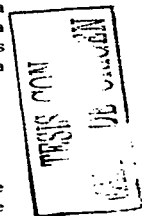
La mayoría de los equipos comerciales están contruidos sobre la base del esquema de la Fig. 4.8 (b). El termopar fuera de la muestra garantiza el incremento de vida útil de los termopares y reduce la contribución, desconocida y variables, de la resistencia térmica de la muestra. Es necesario, no obstante, conocer las principales desventajas del sistema consistentes en que el área de los picos resultan relativamente menores y la lectura de la temperatura de las transformaciones pueden ser algo mayores (ambas cuestiones en comparación con el sistema del termopar dentro de la muestra).

4.8 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (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 100-400nm.

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 superior energía. 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 requieren mayor



energía para dicha transición absorberán a longitudes de onda más cortas, mientras que aquellas 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 Fig. 4.10 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.

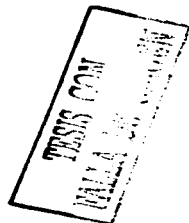
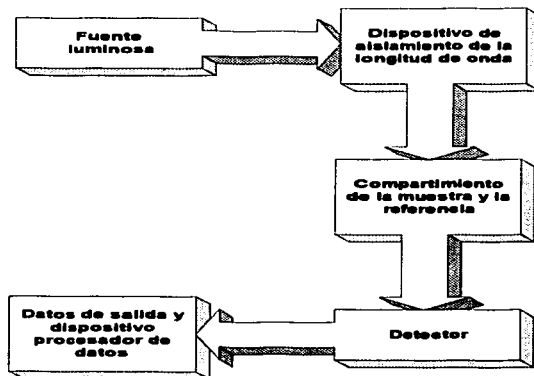


Fig. 4.10. Diagrama de bloques de un instrumento típico para la medición de absorción UV-Vis

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 (Fig. 4.11). 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.

4.8.1 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:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.14)$$

Donde:

A = Absorbancia

I_0 = Intensidad del haz de referencia

I = Intensidad del haz de la muestra



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 absortividad 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.

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (4.17)$$

Donde:

ε = absortividad molar
 A = absorbancia
 c = concentración, en M
 l = longitud de la celda, en cm^{-1}

La absorividad molar (generalmente se reporta considerando el λ_{max}) es un valor reproducible que tiene en cuenta la concentración como la longitud de la celda [22].

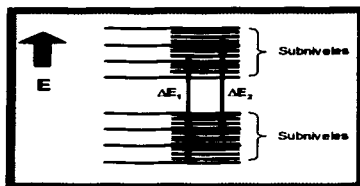


Fig. 4.11. Transición electrónica

Se ha usado el espectro de excitación electrónica en el rango espectral visible en la región cercana al infrarrojo, especialmente para cristales con cationes de metales de transición, frecuentemente en combinación con medidas magnéticas, para determinar la coordinación por oxígeno. El campo cristalino y las teorías del campo de los ligandos proporcionan las bases teóricas de la interpretación del espectro [23].

La espectrometría de reflectancia difusa ha sido ampliamente usada para la media del espectro ultravioleta-visible de polvos y líquidos turbios, y varios libros y revistas han escrito sobre este tema. La mayoría del espectro de reflectancia difusa en esta región se mide usando una esfera de integración, la cual consiste de un encierro esférico cuya pared interna está cubierta usualmente con MgO o BaSO_4 . La muestra es sostenida a la misma posición sobre la superficie interna de la esfera y el detector es colocado en otra parte sobre la pared interna. La radiación de un curso de banda ancha es usualmente pasada a través de un monocromator y entonces a través de un

orificio en la esfera y encima de la muestra. La radiación difusa de la muestra es reflejada en toda la esfera, usando deflectores si es necesaria, entonces la iluminación de las paredes es uniforme y un valor promedio de la luz difusa reflejada de la muestra la alcanza el detector.

4.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y DE BARRIDO

4.9.1 UNA INTRODUCCION A LA MICROSCOPIA.

La microscopía es la ciencia de la aplicación y el uso interpretativo del microscopio. La microscopía envuelve el uso coordinado del microscopio, el ojo y el cerebro. La microscopía electrónica, utiliza un haz de electrones para iluminación, comercialmente estuvo disponible en los Estados Unidos en 1940.

Muchas técnicas las cuales son muy usadas por los químicos están basadas en microscopía, por ejemplo, metalografía, petrografía, mineralografía, resinografía, microscopía industrial y microbiología. Dichos temas se refieren a materiales específicos los cuales son de interés a químicos especializados, y por lo tanto sus aspectos microscópicos se pueden considerar dentro del reino de la microscopía química. Algunas otras técnicas tales como microtomía y microteñido, tienen valor específico para los microscopistas químicos en la preparación de especímenes.

4.9.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Con esta técnica podemos obtener micrografías a través de un microscopio electrónico, éste es un instrumento que produce imágenes muy ampliadas de objetos microscópicos, utilizando radiaciones electromagnéticas. Existe un límite teórico para el poder resolutivo del microscopio, debido a la presencia de fenómenos de refracción. Estos fenómenos están estrechamente ligados a la longitud de onda λ de la radiación, y la teoría de E. Abbe demuestra que el poder resolutivo de un objetivo de apertura numérica D es proporcional a la relación λ/D . Ni siquiera usando radiación ultravioleta es posible observar dos puntos diferentes que distan entre sí menos de 0.1μ (1000 \AA). Los rayos X, cuya longitud de onda es muy inferior a la de la radiación ultravioleta, no pueden emplearse, ya que prácticamente no se refractan. Solamente con el uso de radiaciones electromagnéticas se ha hecho posible la observación de dimensiones inferiores a 0.1μ . El empleo de haces de partículas veloces cargadas y de

campos eléctricos y magnéticos permitió resolver el problema. Se alcanzan poderes resolutivos extremadamente elevados ya que el poder resolutivo se halla estrechamente vinculado a la longitud de onda.

En tecnología química, la frontera de utilidad entre la microscopía de luz y la microscopía electrónica incluye todos los pigmentos, porque su eficiencia de dispersión de luz está en un máximo cuando los diámetros de las partículas interinas son del orden de las longitudes de onda de luz. Otros tipos de partículas con estructuras de submicrón incluyen relleno (por ejemplo, arcillas), agentes reforzantes (tales como carbón negro), fibras naturales (de fibras para hacer papel o varias especies de asbestos), jabones metálicos y grasas. Todos los sistemas coloidales y ultracoloidales se encuentran en el reino de la microscopía electrónica, por ejemplo, tinturas, resinas reforzadoras de papel, y superficies catalíticas. El problema es preservar la estructura relevante al alto vacío de la microscopía electrónica, especialmente con gases, líquidos, o fases que están envueltas en fusión baja. Algunos tipos de dichas estructuras pueden ser protegidos por películas delgadas de metal evaporado, o puede ser examinado en la forma de réplicas hechas con un material estable. La microscopía electrónica también proporciona mucha información técnica acerca de levaduras, bacterias y virus.

La microscopía electrónica difiere de la microscopía de luz en otro importante campo: La imagen está basada sobre diferencias en poder electrónico de dispersión, el cual es una función del número atómico. De esta manera la microscopía electrónica puede mostrar frecuentemente estructuras las cuales no son perceptibles en la base de refracción, absorción, o reflexión de luz [24].

4.9.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En este tipo de microscopía (ver Fig. 4.12) la óptica electrónica actúa antes de que el espécimen alcance a convertir el haz en una fina prueba la cual puede ser tan pequeña como 100 Å de diámetro a la superficie del espécimen. Como la prueba es explorada sobre la superficie del espécimen por anillos de desviación, una imagen se puede formar reuniendo en un detector cualquier señal conveniente (electrones de retrodispersión, rayos-X o fotones ópticos). Generalmente estas máquinas emplean disparos termo iónicos operando entre 5 y 50 keV correspondientes a electrones de longitudes de onda λ en el rango 0.17 a 0.05 Å. Los rayos X, por instancia, se puede generar de una región tan grande como 1 μm de diámetro en un

espécimen grueso. Una gran ventaja de estas máquinas es el enorme intensidad de campo $D = d^2/\lambda = 20 \mu\text{m}$.

Aunque la utilidad de tales métodos de SEM es de estudios de catalizadores, falta suministrar la alta resolución detallada cada vez más demandada, pero la cual sólo puede ser obtenida con dos mayores modificaciones de técnica de imagen. En primera instancia, el efecto del haz dispersado es eliminado por el uso de muestras delgadas ($t \leq 2000 \text{ \AA}$) y más alta energía de electrones ($E \approx 100 \text{ keV}$) la cual quiere decir que la imágenes de señales fuertes están formadas por electrones transmitidos típicamente dispersados a ángulos menores que 10° . La resolución es ahora determinada por el diámetro del electrón incidente el cual, en el caso de cursos termoiónicos, no se puede reducir mucho más debajo de 50 \AA sin llevar a severas pérdidas en la prueba corriente e imágenes consecuentemente e intolerablemente ruidosas.

4.9.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El problema de la prueba corriente es superado en este tipo de espectroscopía. Una gran iluminación estacionaria de vez en cuando es empleada a imágenes ampliadas, haciendo uso de la eficiencia de grabaciones fotográficas formadas por lentes colocados después del espécimen. Los patrones de difracción de las áreas seleccionadas del objeto (elegida fuera con una apertura en el plano de imagen EF conjugado al plano de espécimen AB en la Fig. 4.12 (b)) se puede grabar ajustando los lentes finales al foco sobre el plano de difracción CD, las imágenes de varias especies se pueden formar enfocando los lentes finales al plano de imagen EF.

La TEM está desarrollada para el campo de resolución en la región de 2-3 \AA , suministrando especímenes extremadamente delgados ($t \leq 200 \text{ \AA}$) que son disponibles. Esto ha llegado a ser una de las herramientas más exitosas para investigar la estructura local de materiales sobre la escala mas fina. Desafortunadamente, la sensibilidad del instrumento a la composición local es usualmente muy pequeña desde la falta de cualquier medio de exploración, por ejemplo, las imágenes características de rayos X no están normalmente disponibles. La información acerca de la composición local en una escala quizás de 50 \AA determinados por el tamaño de prueba puede de esta manera, ser obtenido al ampliar la alta resolución de imágenes de transmisión [25].

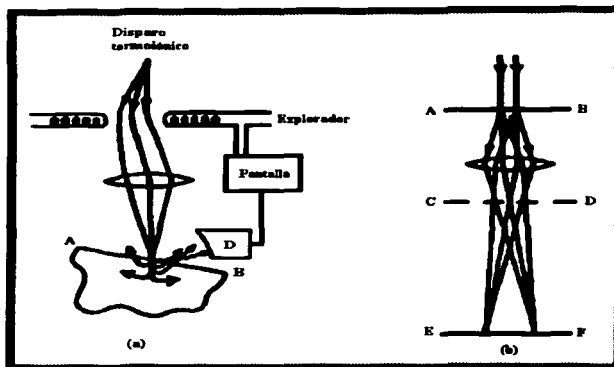


Fig. 4.12 Diagramas esquemáticos que muestran la operación de (a) la microscopía de transmisión electrónica (SEM), (b) la microscopía de transmisión electrónica (TEM)

4.10 PROPIEDADES TEXTURALES

En años anteriores un gran número de nuevas técnicas han sido utilizadas para estudiar la microestructura física de poros y materiales finamente divididos en la que la adsorción de gas a baja temperatura ha encontrado una extensa aplicación en la determinación del área de superficie específica (área de superficie total de adsorbente por gramo del mismo), los resultados de esta adsorción gaseosa generan las isotermas de adsorción-desorción que son curvas que dan la relación de la cantidad de gas adsorbido para diferentes valores de presión relativa (p/p_0). Pueden usarse como adsorbatos Kr, Ar, CO₂, CO, N₂, CH₄, SO₂ y C₂H₄, sin embargo; el N₂ es generalmente el adsorbato más utilizado, aunque CO₂ se usa también con frecuencia, porque su isoterma de adsorción es muy sensible a la presencia de grupos polares o iones en la superficie del sólido [26]. La parte baja de la isoterma de adsorción ($0.05 < p/p_0 < 0.35$) es usada para los cálculos del área de superficie específica por medio del uso de la ecuación de

TIPO DE
FALLA DE ORIGEN

Brunauer-Emmett-Teller [27], mientras que la isoterma de desorción se utiliza en la mayoría de los casos para determinar la distribución de tamaño de poro que son curvas cuya forma proporciona información útil sobre el tamaño de los poros (como radio de poro promedio y en ocasiones como diámetro de poro) presentes en el adsorbente, así como la forma en que estos están distribuidos (qué tamaño predomina más y cual menos), y la forma de ambas isotermas dan una idea acerca del posible tipo de poro del adsorbente, según la clasificación dada por de Boer [28]. Las isotermas de desorción son en todos los casos las curvas que se localizan en la parte superior de cada una de las isotermas de adsorción y que en cuyo final comienzan a generarse las de desorción.

La determinación de las propiedades texturales involucran básicamente el conocimiento del área superficial, volumen de poro, el diámetro de poro promedio y predecir el tipo de poro presente, para establecer si los xerogeles y sólidos calcinados serán micro, meso o macroporosos, por lo que para saberlo existen muchos métodos tales como BET, Langmuir, t-Plot, BJH, DH, HK, DA, SF, DFT etc.

La importancia de llevar a cabo la determinación de propiedades texturales es porque para la preparación de membranas para separar gases es de vital importancia conocer dichas propiedades, para poder diseñarla adecuadamente y acorde a nuestras necesidades. Como ejemplos de aplicación de las membranas se sabe actualmente que la mayor demanda para la separación de gases se presenta en el enriquecimiento de N_2 para el envasado en atmósfera inerte, en la remoción de dióxido de carbono y [29] ácido sulfhídrico del gas natural [30,31], en la recuperación de hidrógeno en las corrientes de las refinerías [31] y la recuperación de metano en las minas [30], lo que nos lleva a la necesidad del diseño de nuevas y mejores membranas, las cuales deberán resistir altas presiones y temperaturas, además de atmósferas corrosivas.

En la tabla 4.4 se clasifica el tamaño de poro, que permite conocer si es de un tamaño tal que permita el paso de las moléculas que se desean separar de un gas dado, esta información se obtiene al calcular la distribución de diámetro de poros para un adsorbente dado [32].

Tabla 4.4 Clasificación de tamaños de poros adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) [33].

NOMEMCLATURA	DIAMETRO DE PORO (nm)
MACROPOROSO	>50
MESOPOROSO	ENTRE 2 Y 50
MICROPOROSO	<2

4.10.1 METODO DH [34].

4.10.1.1 Introducción.

Varios métodos han sido propuestos para el cálculo de la distribución de tamaño de poro a partir de datos de adsorción [35-39]. Generalmente el loop de desorción una isoterma de adsorción es usado para relacionar la cantidad de adsorbato perdido en un paso de desorción teórico con el tamaño de poro promedio vacío en el paso.

Un poro pierde su adsorbato líquido condensado a una presión relacionada con el radio de poro por la ecuación de Kelvin (con la consideración de poro cilíndrico), ya que se conoce la tensión superficial del adsorbato, el ángulo de contacto y el volumen molar a la temperatura de adsorción. La dificultad en el cálculo resulta a partir del hecho que aún cuando un poro ha sido vaciado del líquido condensado, las multicapas de moléculas adsorbidas permanecen sobre la superficie interior de los poros. Estas multicapas continúan reduciéndose conforme la desorción procede. La medida de desorción es hecha de esta manera, con la eliminación de líquido condensado de algunos poros, más las pérdidas de adsorbato de las superficies expuestas en pasos anteriores.

4.10.1.2 Teoría del método DH.

El método DH esta basado en algunas sugerencias hechas por Wheeler [40]. Los valores de t usados por varios autores fueron obtenidos a partir de datos de adsorción para una serie de adsorbatos no porosos [39], aunque Wheeler propuso el uso de la ecuación de Halsey [41] para obtener los valores de t (en Å³):

$$t = 4.3 \left(\frac{-5}{\ln p/p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.18)$$

(para la adsorción de nitrógeno @ -195.8°).

Los valores de t calculados coinciden con los obtenidos para una $p/p_0 > 0.5$, pero son más grandes para presiones relativas más bajas. Wheeler cree que este será el caso para la adsorción en poros estrechos donde las paredes de los alrededores tienden al aumento de la adsorción.

El método descrito ha mostrado tener ventajas claras en relación a otros métodos, como en exactitud matemática y facilidad de uso. Se ha demostrado además que el método se presta para ser usado en una computadora, y se ha cuestionado mucho la conveniencia de usar la ecuación de Kelvin cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares. Los resultados son indudablemente falsos para el rango más bajo de tamaño de poro, por lo que esto debe ser tomado en cuenta cuando evaluamos los resultados obtenidos, pero no quita méritos a los mejoramientos incorporados al método DH.

4.10.2 METODO BJH [42].

4.10.2.1 Introducción.

Wheeler [43] propuso una teoría la cual es una combinación de la adsorción multicapa BET y consideraciones de la teoría de condensación capilar, esta teoría puede ser resumida por la ecuación:

$$V_s - v_{ads} = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} (r_p - t)^2 L(r_p) dr_p \quad (4.19)$$

Donde V_s es el volumen de gas adsorbido a la presión de saturación, v_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión p , $L(r_p) dr_p$ es la longitud total de los poros cuyo radio está entre r_p y $r_p + dr_p$, r_{pn} es el radio crítico, que es el radio del poro más grande lleno completamente con adsorbato líquido a una presión particular y t es el grosor de la multicapa, la cual aumenta normalmente a la presión p .

Wheeler considera al radio del poro como equivalente a la suma del espesor multicapa (igual que el calculado a partir de la teoría BET) y el radio normalmente calculado a partir de la simple ecuación de Kelvin y sugiere además que la distribución del tamaño de poro $L(r_p)$ puede ser aproximada por una distribución simple maxweliana o distribución Gaussiana.

Shull [44] señala que el espesor BET llega a ser mucho más grande que el espesor experimental para superficies planas en la región de alta presión. Shull propone el uso de datos experimentales [45,46] tomados a partir de isotermas de nitrógeno para materiales cristalinos con el fin de determinar el espesor multicapa, t , en la teoría Wheeler desarrolló después un método simplificado para ajustar los datos experimentales a funciones de distribución Maxwelliana o Gaussiana.

Casi simultáneamente Oulton [47] propuso un método para determinar la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma, sin la necesidad de asumir una forma definida para la distribución. Las correcciones hechas por él para la adsorción física sobre las paredes de los poros capilares vacíos de adsorbato condensado (llamado condensado capilar), debido a la consideración de que el espesor de la capa físicamente adsorbida es constante e igual al número estadístico de monocapas a la presión relativa del punto de histéresis. Un análisis formal de las relaciones entre las isotermas de desorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido y la distribución del volumen del poro y área con respecto al radio del poro, se realiza con la consideración de que el equilibrio entre la fase gas y la fase adsorbida durante la desorción es determinada por dos mecanismos:

- (1) Adsorción física sobre las paredes del poro (que ocurre con la misma extensión si el área comprendida está constituida por las paredes de los poros o por una superficie plana impenetrable para el nitrógeno).
- (2) Condensación capilar, la que Oulton ha llamado el "volumen capilar interior". Proporciona una relación funcional entre el espesor de la capa físicamente adsorbida (t) y la presión relativa, además de utilizar la ecuación clásica de Kelvin que relaciona la depresión de la presión de vapor para el radio capilar, para definir las relaciones entre el volumen de condensado capilar y la presión relativa.

Este método es aplicable para adsorbentes finamente porosos, reconociendo que el concepto de un menisco en equilibrio con un vapor deja de tener un significado preciso cuando el radio capilar se aproxima al diámetro de las moléculas de adsorbato

4.10.3 METODO DA.

4.10.3.1 Teoría del método DA.

La distribución de tamaño de poro esta representada por la siguiente ecuación:

$$D^* = 2.303^{n^*-1} \left(\frac{R_{G,I} T}{E} \right)^{n^*} \quad (4.20)$$

Donde:

$R_{G,I}$ = Constante del gas ideal, $R_{G,I} = 8.3143E-3$ kJ/mol K

T = Temperatura (K).

E tiene la propiedad de ser equivalente al valor de ϵ cuando $w/w_0 = 1/e = 0.368$.

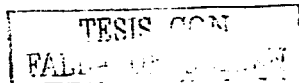
n^* tiene un valor numérico entero, generalmente entre 1 y 3.

4.10.4 AREA SUPERFICIAL.

4.10.4.1 Método BET.

El método BET no es en realidad un método, sino una interpretación de datos que constituyen una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido en condiciones de equilibrio termodinámico, fue propuesta por Brunauer, Emmett y Teller, en el cual se supone que la adsorción es física de muchas capas (multicapas) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Los parámetros obtenidos por medio de esta interpretación son utilizados para obtener información de la actividad catalítica, adsorbibilidad, permeabilidad, filtrabilidad y compresibilidad granular de los sólidos.

La muestra se debe encontrar en estado sólido o tener la capacidad de solidificar a la temperatura del nitrógeno líquido y la cantidad de muestra requerida depende de la magnitud del área superficial y de la densidad, áreas más bajas de $0.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ han podido ser medidas con cantidades de muestra menores a 200 mg



Se conoce como isoterma de adsorción a la gráfica de volumen de gas adsorbido contra P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del gas en presencia de la muestra; estos datos son obtenidos mediante la posible variación de la presión de equilibrio (P) a temperatura constante (T), obteniendo de esta forma para cada valor específico de presión, un nuevo valor del volumen (V). Existen distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo de la naturaleza del gas utilizado y del sustrato sólido.

La ecuación de la isoterma BET está dada por la siguiente ecuación, obtenida mediante una observación cinética o estadística:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \frac{P}{P_0} \quad (4.21)$$

en donde:

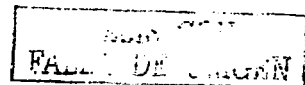
V_a = Volumen del gas adsorbido (adsorbato) [cm^3]

P = Presión en condiciones estándar [mmHg]

V_m = Volumen necesario para cubrir la superficie [cm^3]

C = Constante en función de la temperatura

P_0 = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]



Puesto que esta ecuación es lineal, al graficar $(P/P_0)/V_a(1-P_0)$ contra (P/P_0) , se obtienen tanto la pendiente como la ordenada al origen y de esta manera se evalúan las constantes V_m y C [48].

4.10.4.1.1 Determinación del área superficial por el método BET.

El área superficial es una propiedad textural de gran importancia en el diseño de membranas y se refiere al área que posee una interfase existente en la muestra, medida por gramo de muestra. Se expresa en m^2/g . El cálculo de esta propiedad al utilizar nitrógeno como adsorbato mediante el método BET requiere solo de trabajo en la región lineal de la ecuación 4.19 que corresponde al intervalo de una presión relativa de 0.04 a 0.3. Al trabajar en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa, conociendo que la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra es de 162 Å se calcula el área específica del adsorbente mediante la ecuación 4.22.

$$A = \frac{4.35}{\frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC}} \quad (4.22)$$

4.10.4.2 Área superficial por el método de Langmuir.

En sí esta teoría se basa principalmente en las siguientes idealizaciones:

- 1) Considera que la superficie del sólido es homogénea (lo que significa que todos los sitios de la superficie tienen idénticas propiedades con respecto al fenómeno de adsorción).
- 2) Las moléculas adsorbidas pueden formar cuando más una monocapa.
- 3) Las moléculas del adsorbato son independientes unas de otras, o sea que no hay interacción entre ellas.

La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir es de acuerdo con las suposiciones hechas al deducirla de adsorción localizada en una superficie homogénea (superficie sólida), esta ecuación tiene la forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C \frac{p}{p_0}}{C \frac{p}{p_0} + 1} \quad (4.23)$$

Donde:

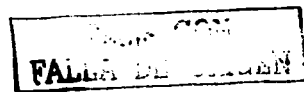
v = Volumen de adsorbato adsorbido a la presión parcial p y la temperatura absoluta T .

v_m = Es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie adsorbente es cubierta con una capa unimolecular.

p = Es la presión parcial ejercida por el gas adsorbato.

p_0 = Es la presión de vapor del gas a la temperatura T .

C = Es una constante que es aproximadamente igual a:



$$e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \tag{4.24}$$

Donde:

E_1 = Es el calor de adsorción del gas en la primer capa adsorbida.
 E_L = Es el calor de licuefacción del gas.

Cabe aclarar que los valores de volumen de gas adsorbido v y v_m pueden ser también expresados como la masa de gas adsorbido w y w_m . La ecuación (4.23) también puede ser expresada como:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K p}{K p + 1} \tag{4.25}$$

En donde:

$$K = \frac{C}{p_0} \tag{4.26}$$

De la ecuación (4.25), para el caso de bajas presiones ($K p \ll 1$) se tendrá:

$$\frac{v}{v_m} = K p \tag{4.27}$$

Que es la ecuación de la isoterma de Henry.

La ecuación de Langmuir (4.23) puede estudiarse con mayor facilidad en la forma:

$$\frac{p}{w} = \frac{p_0}{C w_m} + \frac{p}{w_m} \tag{4.28}$$

Una gráfica de p/w contra p representara una línea recta de pendiente $1/w_m$ y como ordenada al origen $p_0/C w_m$ a partir del cual los valores de w_m y C pueden ser calculados.

Para la deducción de la ecuación de Langmuir se considera que en el caso estacionario, la velocidad de adsorción v_{el}^{ads} que se define como el número

de moléculas adsorbidas por unidad de área en la unidad de tiempo, satisface la siguiente condición:

$$V_{el}^{ads} = V_{el}^{des} \quad (4.29)$$

Donde V_{el}^{des} es la velocidad de desorción o de desadsorción.

Una vez conocido el valor de w_m , el área superficial total S_t (en m^2) de la muestra puede ser calculado con:

$$S_t = \frac{w_m N A_{cs}}{M} E - 20 \quad (4.30)$$

O cuando se utiliza v_m (cm^3):

$$S_t = \frac{v_m N A_{cs}}{22.4E3 \text{ cm}^3 / \text{mol}} E - 20 \quad (4.31)$$

Donde:

N = Número de Avogadro ($6.02252E23$ moléculas/mol).

M = Peso molecular del adsorbato (g/mol).

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$).

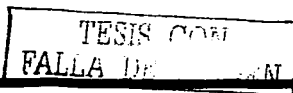
w_m = Masa de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre la superficie (g).

Y para el cálculo del área de superficie específica S , puede ser obtenido a partir del área superficial total y la masa de la muestra analizada $w_{muestra}$ (g), de acuerdo con:

$$S = S_t / w_{muestra} \quad (4.32)$$

4.10.5 T-PLOT PARA LA CARACTERIZACION DE LA MICROPOROSIDAD.

El método t-Plot, resulta de graficar la cantidad de nitrógeno adsorbido contra el espesor de una película de nitrógeno adsorbido. La superficie no porosa fue propuesta por Shull [49].



CAPÍTULO 4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

De Boer *et. al.* [50] han estudiado extensivamente la aplicación del método a numerosos sólidos libres de microporos, usando la ecuación:

$$t = 3.54 \frac{V_a}{V_m} \quad (4.33)$$

Donde:

t = Espesor de la película de nitrógeno adsorbido (Å).

V_a = Volumen de nitrógeno adsorbido.

V_m = Volumen de nitrógeno adsorbido para formar una capa monomolecular.

El área de superficie específica, S , es calculada a partir de la ecuación:

$$S = 15.47 \frac{V_a}{t} \quad (\text{para } N_2) \quad (4.34)$$

donde t es tomado a partir de tablas o una ecuación que relaciones t a p/p_0 .
 S está en m^2/g y V_a está en cm^3 de nitrógeno gaseoso @ STP adsorbido por gramo de sólido.

Para calcular t a partir de p/p_0 , la fórmula dada por De boer es:
recomendada:

$$t = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln p/p_0} \right]^{1/3} \quad (4.35)$$

Donde:

t [=] Å.

4.11 REFERENCIAS

- [1] I. Levine, "Espectroscopia Molecular", Edit. AC, Madrid, 1980.
- [2] O. Glatter, J. Appl. Crist. (1988). 21, 8886-890.
- [3] B. Himmel, Journal of Non-Crystalline Solids, 119 (1990) 1-13.
- [4] D. J. Thompson, "Characterization of Polymers by Small Angle X-Ray Scattering", Instituto Mexicano del Petróleo, (1988) 5.
- [5] O. Glatter, J. Appl. Crist. 14 (1981) 101-108.
- [6] D.W. Schaefer y K.D. Keefer en Better Ceramics Through Chemistry, eds. C. J. Brinker, D.E. Clark, y D.R. Ulrich (Elsevier North-Holland, New York, 1984) 1-14.
- [7] C.J. Brinker, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, 1990, 186.
- [8] L. Soberanis, "Síntesis y caracterización de catalizadores a base de arcillas pilareadas con óxido de circonio para la producción de TAME" TESIS IQ UNAM, 2000, 58.
- [9] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2ª Edic., Edit. Wesley, USA, 1978, 188,189,397-399
- [10] A. Feltz, "Amorphous Inorganic Materials and Glasses", Edit.VCH, USA, 1993, 73-88.
- [11] M. Uribe V. y P. Y. Mehrenberger, "Los Polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología", Instituto Politécnico Nacional, México, 1996, 173.
- [12] Ref. [11] p. 154.
- [13] Ref. [11] p. 155.
- [14] Ref. [11] p. 158
- [15] Ref. [11] p. 151-159.
- [16] J. Nathan y E. Díaz, "Introducción a la resonancia magnética nuclear" Edit. Limusa-Weley, México 1970 p. 19.
- [17] Ref. [16] p. 20.
- [18] Ref. [16] p. 21.
- [19] Ref. [11] p. 173.
- [20] Ref. [11] p. 171-175.
- [21] J. C. Llopiz Yurell, "Análisis Térmico", Edit. Pueblo y Educación, Cuba, 1986.
- [22] R. Fesseden y J. Fesseden; "Química Orgánica". Grupo Editorial Iberoamérica, México (1983) 320-324.
- [23] Referencia [10].
- [24] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2a Edición, Vol 13, J. Wiley & Sons, USA 1967, 491-503.

- [25] J.M. Thomas. "Characterisation of Catalysts", Edit. Wiley, Gran Bretaña, 1980, 89-91.
- [26] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Second edition, Academic Press Inc., (1982). Pág. 37.
- [27] S. Brunauer, P.H. Emmett and Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [28] J. H. de Boer, "The structure and properties of porous materials" . Butterworth, London, p. 68 (1958).
- [29] R. D. Noble and C. A. Koval, "Facilitated Transport membrane Systems", Chemical Engineering Progress, March (1989) 58-70.
- [30] L. C. Klein and N. Giszpenc, "sol-gel processing for gas separation membranes", Ceramic Bulletin, Vol. 69, No. 11 (1990) 1821-1826.
- [31] R. W. Spillman, W. R. Grace, "Economics of gas Separation membranes", Chemical Engineering Progress, January (1989), 41-62.
- [32] Ref. [8] p. 71.
- [33] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1 Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 31 (1972) 578.
- [34] Dollimore D. and G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14 (1964) 109.
- [35] Pierce, C., J. Phys. Chem., 57, 64, (1953) 149.
- [36] Barrett, E.P., Joyner, L.G. & Halenda, P. P., J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 373.
- [37] R. W. Cranston and F. A. Inkley, "Advances in Catalysis", 9, Academic Press (1957) 143.
- [38] Dubinin, M. M., Zh. Fiz. Khim., 30 (1956) 1652.
- [39] C. G. Shull, J. Amer. Chem. Soc., 70, (1948) 1405.
- [40] Wheeler, A., Catalysis (New York: Reinhold). 2 (1955) 116.
- [41] Halsey G. D., J. Chem. Phys. 16 (1948) 931.
- [42] Refer. [27]
- [43] A. Wheeler, presentations at catalysis symposia, Gibson Island A. A. S Conferences, June, 1945, and June, 1946.
- [44] C. G. Shull, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 1405.
- [45] P.H. Emmett and T. Dewitt, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941) 28.
- [46] W. D. Harkins and G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 1362.
- [47] T. D. Oulton, J. Phys. Colloid Chem., 52 (1948) 1296.
- [48] L. Soberanis, "Síntesis y caracterización de catalizadores a base de arcillas pilareadas con óxido de circonio para la producción de TAME" TESIS IQ UNAM, 2000. 70.
- [49] Ref. [44].
- [50] J.H. de Boer, B.C. Lippens, y B.G Linsen, J. Catal. 3 (1964) 32.

CAPITULO 5 FASE EXPERIMENTAL DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

5.1 APLICACIÓN DEL MODELO DE CARGA PARCIAL PARA PREDECIR LA FASE EXPERIMENTAL.

Al aplicar el modelo de carga parcial, ver Tabla 5.1, se observa que las cargas parciales del acac^- son negativas en todos los casos, lo cual significa que tiende a permanecer fuertemente unidos al Al y al Zr. La carga parcial de Zr es mayor que la carga parcial de Al, estos valores indican indirectamente que la velocidad de hidrólisis de $\text{Zr(OPr}^{\text{R}})_4$ es mucho mayor que la velocidad de hidrólisis de $\text{Al(OBu}^{\text{R}})_3$. Así mismo en la Tabla 5.2, se observa que ocurrió exactamente lo mismo con el anh^- . Por consiguiente, en base a los resultados de la carga parcial, se diseña la estrategia experimental: a) prehidrolizar el precursor de Si, b) quelar a los precursores de Zr y Al separadamente con acacH y anhH .

Tabla 5.1. Valores de Carga Parcial (r) de especies bidentadas de Zr(VIII) y Al(VI) quelados con acacH .

Especie	$\delta(\text{Zr})$	$\delta(\text{OPr}^{\text{R}})$	$\delta(\text{Pr}^{\text{R}}\text{OH})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{acacH})$
$\text{Zr(OPr}^{\text{R}})_4$	+ 0.8145	+ 0.7263	--	--	--
$\text{Zr(OPr}^{\text{R}})_4(\text{acac})_2$	+ 0.7347	+ 0.0863	+ 0.1998	- 0.5399	- 0.4264
$\text{Zr(OPr}^{\text{R}})_3(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$	+ 0.7415	+ 0.1409	+ 0.2596	- 0.4717	- 0.3530
$\text{Zr(OPr}^{\text{R}})_2(\text{acac})_3$	+ 0.7498	+ 0.2077	+ 0.3327	- 0.3884	- 0.2634
$\text{Zr(OPr}^{\text{R}})(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})$	+ 0.7598	+ 0.2878	+ 0.4204	- 0.2885	- 0.1558
Especie	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{OBu}^{\text{R}})$	$\delta(\text{Bu}^{\text{R}}\text{OH})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{acacH})$
$\text{Al(OBu}^{\text{R}})_3$	+ 0.4828	- 0.1609	--	--	--
$\text{Al(OBu}^{\text{R}})_3(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})$	+ 0.5086	+ 0.1291	+ 0.2350	- 0.6397	- 0.5338
$\text{Al(OBu}^{\text{R}})_2(\text{acac})_2$	+ 0.5199	+ 0.2559	+ 0.3713	- 0.5159	- 0.4005
$\text{Al(OBu}^{\text{R}})(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})$	+ 0.5332	+ 0.4055	+ 0.5320	- 0.3697	- 0.2432

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

Tabla 5.2. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Zr(VIII) y Al(VI) queladas con anHH.

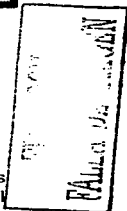
Especie	$\delta(\text{Zr})$	$\delta(\text{OPr}^{\text{II}})$	$\delta(\text{Pr}^{\text{II}}\text{OH})$	$\delta(\text{anh})$	$\delta(\text{anhH})$
Zr(OPr ^{II}) ₄	+ 0.8145	+ 0.7263	--	--	--
Zr(OPr ^{II}) ₄ (anh) ₂	+ 0.7727	+ 0.3914	+ 0.5339	- 1.1692	- 1.0267
Zr(OPr ^{II}) ₃ (anh) ₂ (H ₂ O)	+ 0.7857	+ 0.4950	+ 0.6474	- 1.0716	- 0.9193
Zr(OPr ^{II}) ₂ (anh) ₃	+ 0.8219	+ 0.7858	+ 0.9658	- 0.7979	- 0.8784
Zr(OPr ^{II}) ₂ (anh) ₃ (H ₂ O)	+ 0.8467	+ 0.9845	+ 1.1833	- 0.6109	- 0.6725
Especie	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{OBu}^{\text{III}})$	$\delta(\text{Bu}^{\text{III}}\text{OH})$	$\delta(\text{anh})$	$\delta(\text{anhH})$
Al(OBu ^{III}) ₃	+ 0.4828	- 0.1609	--	--	--
Al(OBu ^{III}) ₃ (anh)(H ₂ O)	+ 0.5283	+ 0.3503	+ 0.3018	- 1.3686	- 1.5068
Al(OBu ^{III}) ₂ (anh) ₂	+ 0.5660	+ 0.7736	+ 0.6648	- 1.0566	- 1.1633
Al(OBu ^{III}) ₂ (anh) ₂ (H ₂ O)	+ 0.5948	+ 1.0975	+ 0.9425	- 0.8179	- 0.9005

5.2 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).
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.
4. El uso de acetilacetona (acacH) y anhídrido itacónico (anhH) como agentes modificantes en una relación molar acacH:Al 2:1, acacH:Zr 2:1, anhH:Al 2:1, anhH:Zr 2:1 para quelar los precursores de aluminio y zirconio.

Inicialmente se prepararon los soles en el siguiente orden de adición (Al→Si)→Zr, sin embargo no se lograron obtener los soles homogéneos ya



que se manifestó una precipitación por lo cual se invirtió el orden de adición de la siguiente manera: $(\text{Zr} \rightarrow \text{Si}) \rightarrow \text{Al}$, así mismo se variaron las relaciones molares de los reactivos así como la de los sólidos disueltos, como también se variaron las relaciones molares de los agentes quelantes para lograr sintetizar dos soles homogéneos con las relaciones que se muestran en la Tabla 5.3. Cabe mencionar que para la preparación de cada uno de los soles se empleó un tiempo aproximado de 30 h para cada uno. Experimentamos también con soles utilizando catecol e isougenol como agentes quelantes pero no se obtuvieron buenos resultados ya que inmediatamente precipitaban al agregar los soles de Zr y Al, por lo cual descartamos la posibilidad de seguir estudiando con ellos.

De acuerdo a estas pruebas nos dimos cuenta que con una relación molar de Si-Al-Zr de 80-7-13 respectivamente y con una relación de agente quelante de Acach:Al 2:1, Acach:Zr 2:1 obtuvimos un sol homogéneo, entonces probamos con estas mismas relaciones pero con diferentes agentes quelantes y nos dimos cuenta que el anhídrido itacónico es el que nos dio mejor resultado así como con el acetilacetona. El isougenol y el catecol los eliminamos ya que desde que agregábamos el sol de Al al sol de Si, se efectuaba inmediatamente una precipitación.

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

Tabla 5.3 Relaciones molares y por ciento de sólidos de las pruebas para el orden de adición (Zr→Si)→Al.

MUESTRA	% SÓLIDOS	RELACION MOLAR			AGENTE QUELANTE	RELACION MOLAR DEL AGENTE QUELANTE	COLOR	ACEPTABILIDAD
		Si	Al	Zr				
1	4%	80	7	13	Acetilacetona (Acach)	Acach-Al 3:1 Acach-Zr 3:1	Blanco un poco transparente	Mala
2	5%	80	8	12	Acach	Acach-Al 2:1 Acach-Zr 2:1	Blanco con turbidez	Mala
3	5%	80	6	14	Acach	Acach-Al 2:1 Acach-Zr 2:1	Blanco con turbidez	Mala
4	4%	80	8	12	Acach	Acach-Al 2:1 Acach-Zr 2:1	Blanco con turbidez	Mala
5	4%	80	10	10	Acach	Acach-Al 2:1 Acach-Zr 2:1	Blanco con turbidez	Mala
6	5%	80	7	13	Acach	Acach-Al 3:1 Acach-Zr 3:1	Amarillo-blanco transparente	Regular
7	5%	80	7	13	Anhidrido Itacónico (AnhH)	AnhH-Al 3:1 AnhH-Zr 3:1	Amarillo sin turbidez	Regular
8	5%	80	7	13	Isougenol (IsoH)	IsoH-Al 3:1 IsoH-Zr 3:1	Verdoso	Muy mala
9	5%	80	7	13	Catecol (Cate)	Cate-Al 3:1 Cate-Zr 3:1	Negro	Muy mala
10	5.5%	80	7	13	Anhidrido Itacónico (AnhH)	AnhH-Al 2:1 AnhH-Zr 2:1	Amarillo Turbio	Regular
11	6%	80	7	13	Anhidrido Itacónico (AnhH)	AnhH-Al 2:1 AnhH-Zr 2:1	Amarillo Turbio	Mala
12	7%	80	7	13	Anhidrido Itacónico (AnhH)	AnhH-Al 2:1 AnhH-Zr 2:1	Amarillo Turbio	Mala
13	5%	80	7	13	Acach	Acach-Al 2:1 Acach-Zr 2:1	Amarillo claro transparente	Buena
14	5%	80	7	13	Anhidrido Itacónico (AnhH)	AnhH-Al 2:1 AnhH-Zr 2:1	Amarillo transparente	Buena

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2.1 RELACIONES MOLARES UTILIZADAS EN LA ESTRATEGIA FINAL.

Se realizaron diferentes cálculos a diferentes concentraciones de peso en sólidos en un rango de 4 a 7%, encontrándose un óptimo en 5% utilizando los dos agentes quelantes. En cuanto al % de sólidos encontramos lo siguiente:

- Si se utilizaba una concentración menor a 5% el sol tarda mucho tiempo en gelificar.
- Si se utilizaba una concentración mayor a 5% se presentaba inmediatamente la polimerización, es decir el sol se gelificaba casi inmediatamente.

Las relaciones empleadas en la estrategia se muestran en la Tabla 5.4.

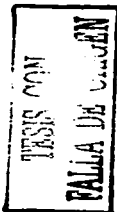
Tabla 5.4 Relaciones molares entre las especies involucradas en la estrategia experimental final.

ESPECIE	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	$\text{Al}(\text{OBu})_3$	$\text{Zr}(\text{Opr})_4$	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	$\frac{\text{acacH}/\text{Al}}{\text{anhH}/\text{Al}}$	$\frac{\text{acacH}/\text{Zr}}{\text{anhH}/\text{Zr}}$
RELACION	0.0966	0.00871	0.022425	0.0966	0.00845	0.0157	0.0169	0.03139

5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACION DEL SISTEMA POLIMERICO $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ CON ACETILACETONA (acacH) COMO AGENTE QUELANTE.

PREPARACION DEL SOL A2:

1. En un matraz balón se agregan 183 ml de EtOH anhidro, 183 ml de TEOS, 14.61 ml de agua desionizada y 0.6 ml de HCl 1.0M, dejar calentando esta mezcla durante una 1.5 hrs y manteniendo una agitación constante. Esta solución será la solución STOCK.
2. Transferir 44.88 ml de la solución STOCK a un matraz balón y agregar 1.79 ml de agua desionizada y 5.38 ml de HCl 1.0M, dejar agitando ésta solución durante 2 horas más a temperatura ambiente.
3. Sin dejar de agitar agregar 14.68 ml de EtOH y dejar estabilizar la solución 15 minutos a temperatura ambiente.



4. Suspender la agitación y adicionar 5 g de caolln para eliminar el exceso de agua. Dejar reposar durante 15 minutos y filtrar en papel Whatman #44. Conforme se vaya filtrando esta solución se puede ir incorporando al Sol 2 (Sol de Zirconio), manteniendo una agitación vigorosa (tiempo aproximada de adición 2 h) y dejar estabilizar el sol hasta que esté completamente homogéneo (amarillo transparente).

QUELACION DEL ZIRCONIO (SOL 2):

1. Disolver 7.036 ml de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ en 40 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
2. Adicionar 3.2232 ml de acachI previamente disueltos en 20 ml de EtOH. Mantener la agitación en todo el proceso hasta que la solución esté completamente homogénea.

QUELACION DEL ALUMINIO (SOL 3):

1. Disolver 4.44 ml de $\text{Al}(\text{OBu}^n)_3$ en 40 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
2. Agregar 1.73 ml de acachI previamente disuelto en 20 ml de EtOH. Agitar hasta que se logre la homogeneidad en esta solución.

PREPARACION DEL SOL Si-Al-Zr (Ver Figura 5.2):

1. Adicionar gota a gota el sol A2 al sol 2 como ya se mencionó anteriormente, manteniendo durante todo el proceso una agitación vigorosa. Dejar estabilizar hasta que el sol esté completamente homogéneo (amarillo transparente).
2. Agregar este sol homogéneo al sol 3 de la misma forma que en el paso anterior y agitar hasta que el sol no muestra turbidez (tiempo de adición 4 h).
3. Por último se obtiene un sol homogéneo de color amarillo claro transparente, al cual se le hacen las pruebas de caracterización.

5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACION DEL SISTEMA POLIMERICO $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ CON ANHIDRIDO ITACONICO (anhH) COMO AGENTE QUELANTE.

PREPARACION DEL SOL A2:

5. En un matraz balón se agregan 183 ml de EtOH anhidro, 183 ml de TEOS, 14.61 ml de agua desionizada y 0.6 ml de HCl 1.0M, dejar calentando esta mezcla durante una 1.5 hrs y manteniendo una agitación constante. Esta solución será la solución STOCK.
6. Transferir 44.88 ml de la solución STOCK a un matraz balón y agregar 1.79 ml de agua desionizada y 5.38 ml de HCl 1.0M, dejar agitando ésta solución durante 2 horas más a temperatura ambiente.
7. Sin dejar de agitar agregar 26.41 ml de EtOH y dejar estabilizar la solución 15 minutos a temperatura ambiente.
8. Suspender la agitación y adicionar 5 g de caolín para eliminar el exceso de agua. Dejar reposar durante 15 minutos y filtrar en papel Whatman #44. Conforme se vaya filtrando esta solución se puede ir incorporando al Sol 2 (Sol de Zirconio), manteniendo una agitación vigorosa (tiempo aproximada de adición 2 h) y dejar estabilizar el sol hasta que esté completamente homogéneo (amarillo transparente).

QUELACION DEL ZIRCONIO (SOL 2):

3. Disolver 7.036 ml de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ en 40 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
4. Adicionar 3.7043 g de anhH previamente disueltos en 20 ml de EtOH. Mantener la solución esté completamente homogénea.

QUELACION DEL ALUMINIO (SOL 3):

3. Disolver 4.44 ml de $\text{Al}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ en 40 ml de EtOH y agitar durante 15 minutos.
4. Agregar 1.9946 g de anhH previamente disuelto en 20 ml de EtOH. Agitar hasta que se logre la homogeneidad en esta solución.

PREPARACIÓN DEL SOL Si-Al-Zr (ver Figura 5.3):

4. Adicionar gota a gota el sol A2 al sol 2 como ya se mencionó anteriormente, manteniendo durante todo el proceso una agitación vigorosa. Dejar estabilizar hasta que el sol esté completamente homogéneo (amarillo transparente).
5. Agregar este sol homogéneo al sol 3 de la misma forma que en el paso anterior y agitar hasta que el sol no muestra turbidez (tiempo de adición 4 h).
6. Por último se obtiene un sol homogéneo de color amarillo claro transparente, al cual se le hacen las pruebas de caracterización.

5.5 DIAGRAMA DE BLOQUES

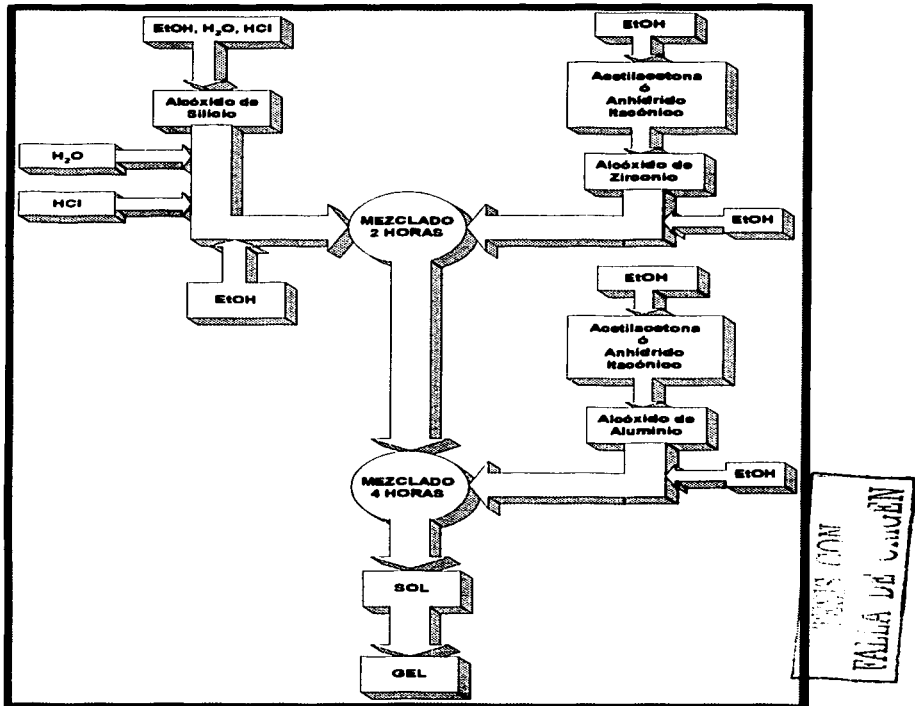


Fig. 5.1 Diagrama de bloques para la preparación de un gel de Si-Al-Zr.

5.6 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ USANDO ACETILACETONA COMO AGENTE QUELANTE.

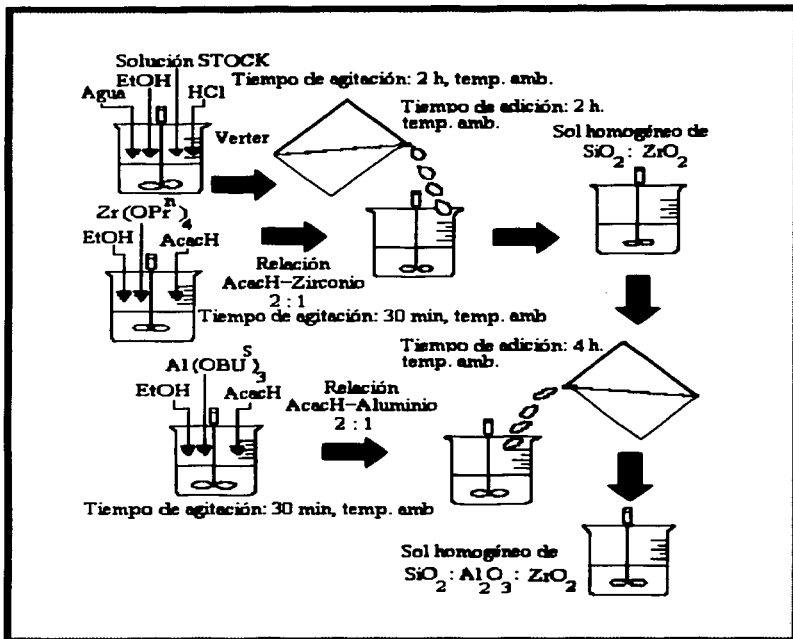


Fig. 5.2 Diagrama que representa la estrategia experimental para la preparación del sol de Si-Al-Zr usando acetilacetona como agente quelante.

TESIS CON
CALA DE CALDEN

5.7 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ USANDO ANHIDRIDO ITACÓNICO COMO AGENTE QUELANTE.

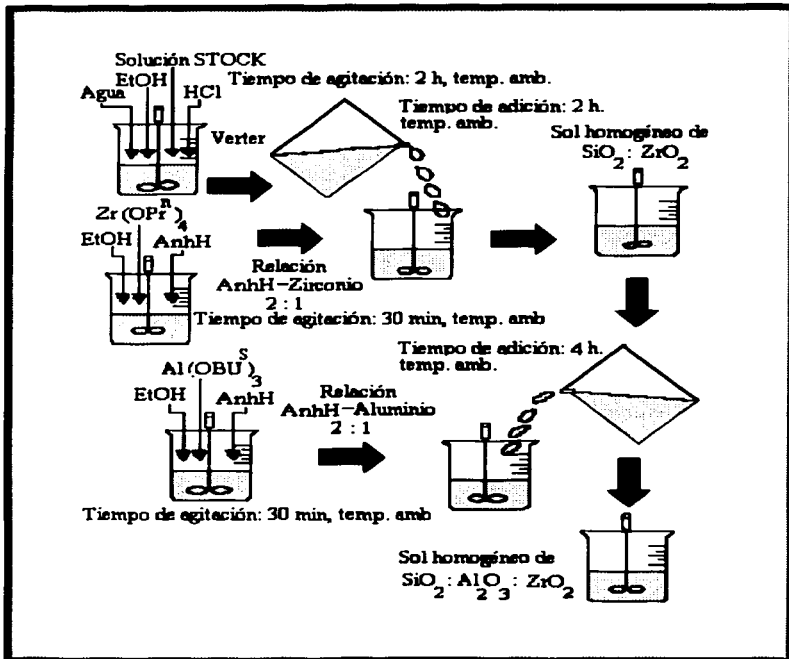


Fig. 5.3. Diagrama que representa la estrategia experimental para la preparación del sol de Si-Al-Zr usando anhídrido itacónico como agente quelante.

TESIS COM
 FALIA DE ...

CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Como se puede observar en las figuras 6.1, 6.2 y 6.3 se obtuvieron soles homogéneos y transparentes lo cual en primera instancia nos dice que se obtuvieron los sistemas esperados. Esta homogeneidad se observó desde que se preparó el sol de circonio y se incorporó a la solución stock, este sol se puede observar en los embudos de adición, el sol de aluminio es el que se encuentra en el matraz balón (ver figura 6.1 y 6.2). Al final cuando se incorporan los soles se obtienen los dos soles homogéneos y transparentes (ver figura 6.3).

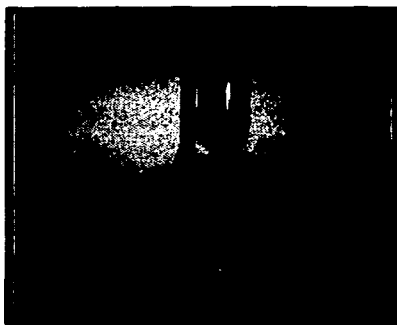


Fig. 6.1. Adición del sol Si-Zr(acac) al sol de Al(acac).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

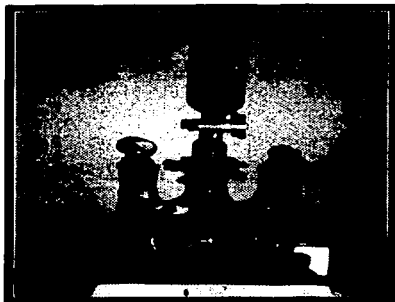
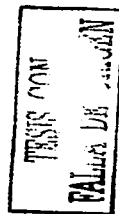


Fig. 6.2. Adición del sol Si-Zr(anh) al sol de Al(anh).



Fig. 6.3 Soles homogéneos de Si-Zr(acac)-Al(acac) y Si-Zr(anh)-Al(anh).



6.1 CARACTERIZACIÓN POR DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS PEQUEÑOS (SAXS).

Los resultados obtenidos para los soles recién preparados fueron: para Si-Zr(acac)-Al(acac) el radio de giro R_g fue de 158 Å y la dimensión fractal D_f fue de 1.6. Los valores para Si-Zr(anh)-Al(anh) fueron: $R_g = 146.7$ Å y $D_f = 1.67$. Como podemos observar en la figura 6.4 las curvas son muy similares, así como los resultados ya mencionados, esto quiere decir que la estructura de los soles se puede considerar como de polímeros lineales, ya que el valor teórico de dimensión fractal para cadenas oligoméricas lineales es 1.66 [1.2].

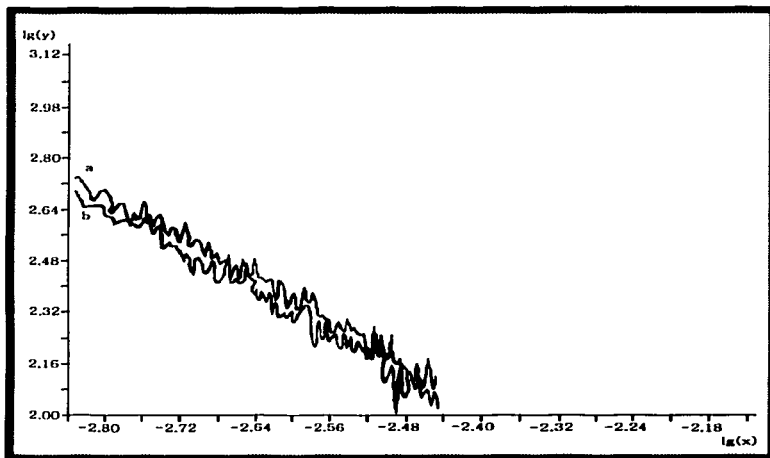


Fig. 6.4 SAXS de soles recién preparados fueron: para a) Si-Zr(acac)-Al(acac) y b) Si-Zr(anh)-Al(anh)

TEMA COM
FALLA DE ORIGEN

La forma de las partículas en los geles se estimó de la gráfica Kratky, (ver figura 6.5). De acuerdo a Kataoka [3], si la curva Kratky presenta un pico amplio, la mayoría de partículas dispersas presentan probablemente una conformación globular, mientras que si la curva se aproxima a una meseta, la mayoría de las partículas probablemente son de aspecto fibroso. De acuerdo a las gráficas, en ambos casos los oligómeros obtenidos son de aspecto fibroso.

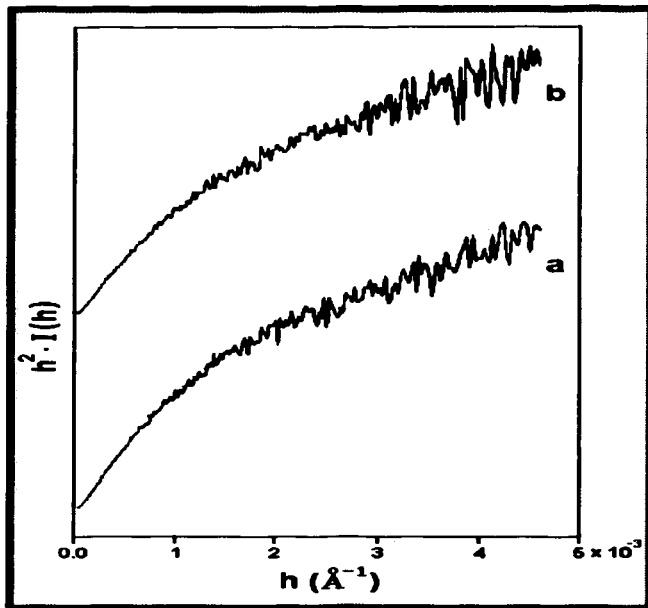


Fig. 6.5. Gráfica Kratky de los geles a temperatura ambiente (25°C): a) Si-Al(anh)-Zr(anh) and b) Si-Al(acac)-Zr(acac).

6.2 CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X (XRD).

A los soles obtenidos se les aplicó un tratamiento térmico para obtener los polvos correspondientes (xerogeles) y así poder analizarlos por XRD, los polvos de Si-Al(acac)-Zr(acac) y Si-Al(anh)-Zr(anh) fueron amorfos incluso después de dicho tratamiento termal a 600°C. Ambos patrones de difracción (figuras 6.6 y 6.7) son muy parecidos. En ambos casos después de calcinar a 900°C se encontraron leves manifestaciones de zirconia (Ver figuras 6.6 d y 6.7 d). Estos resultados indican que la estructura de los polvos es homogénea y estable hasta los 600°C.

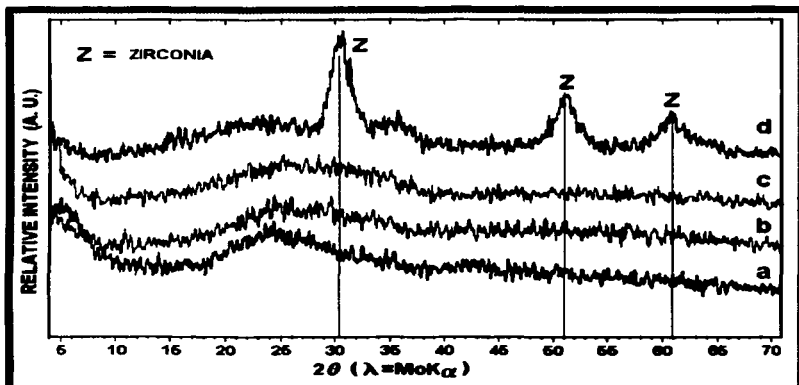


Fig. 6.6. Patrones de difracción de rayos X de Si-Al(anh)-Zr(anh) a: a)150°C, b) 300 °C, c) 600°C, y d) 900°C.

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

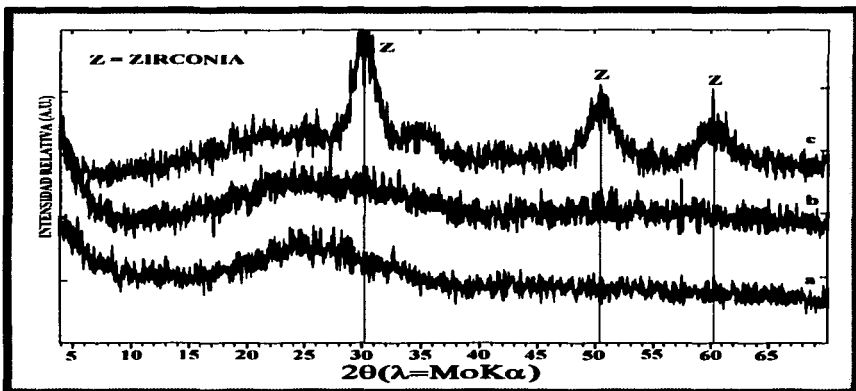


Fig. 6.7. Patrones de difracción de rayos X de Si-Al(acac)-Zr(acac) a: a) 300°C, b) 600°C y c) 900°C.

6.3 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Las bandas de asignación FTIR para los soles Si-Al(acac)-Zr(acac) y Si-Al(anh)-Zr(anh) se muestran en la Tabla 1. La quelación de Al y Zr se detectó en los soles en la región $1381\text{--}1274\text{cm}^{-1}$ cuando el anhH fue el agente quelante (ver figura 6.8), mientras que en el caso de acacH, las bandas se presentan en la región $1380\text{--}1280\text{cm}^{-1}$ (ver figura 6.9). Estas bandas decrecieron en ambos casos con el tratamiento térmico de las muestras (ver figuras 6.8b-c y 6.9b-c), y desaparecieron completamente a 600°C (ver figura 6.8d y 6.9d). Las bandas Si-O-Al y Si-O-Zr fueron detectadas claramente en todo el espectro FTIR de los soles, estas bandas se apreciaron en el sol Si-Al(anh)-Zr(anh) a 1080cm^{-1} y 793cm^{-1} , respectivamente [4]. Estas fueron además observadas en los xerogeles secados por 24 h a 150°C, y en los sólidos calcinados a 300, 600 y 900°C. La banda Si-O-Al fue detectada en el sol Si-Al(acac)-Zr(acac) a 1082cm^{-1} , y gradualmente desaparecida en el xerogel (ver figura 6.8b) en los sólidos

calcinados (ver figuras 6.8c-d) debido a la proximidad de la intensa banda Si-O-Si a 1050 cm^{-1} .

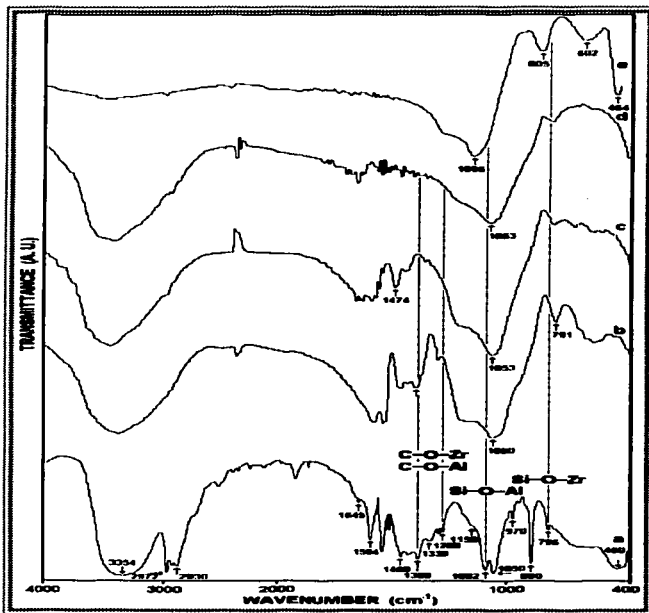


Fig. 6.8. Espectro FTIR de Si-Al(acac)-Zr(acac): a) sol preparado recientemente, b) xerogel secado a 150°C , y sólidos calcinados a: c) 300°C , d) 600°C y e) 900°C .

TE-81 CON
FALLA DE ORIGEN

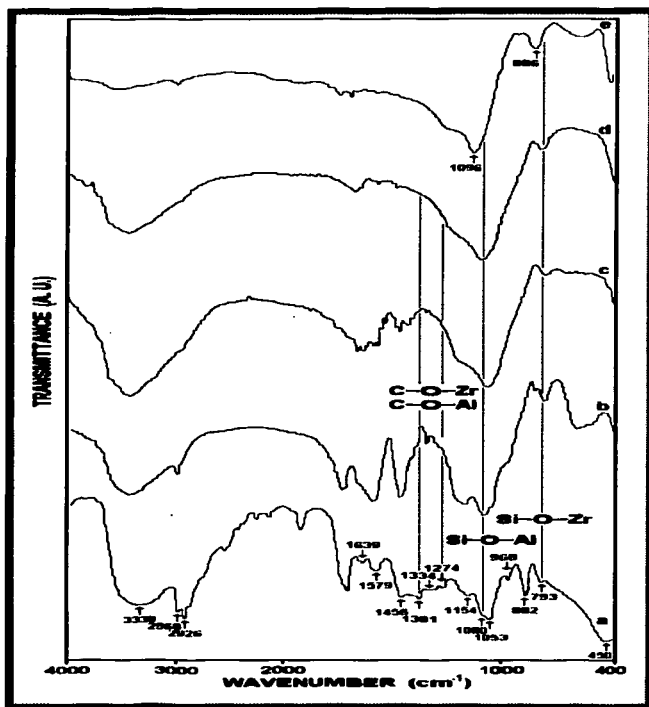


Fig. 6.9. Espectro FTIR de Si-Al(anh)-Zr(anh): a) sol preparado recientemente, b) xerogel secado a 150°C, y sólidos calcinados a: c) 300°C, d) 600°C y e) 900°C.

Tabla 6.1. Asignación de bandas FTIR en soles recién preparados de Si-Al(a. q.)-Zr(a. q.).

ASIGNACION	Longitud de onda (cm ⁻¹)	
	Si-Al(anh)-Zr(anh)	Si-Al(acac)-Zr(acac)
O-H alargamiento [5]	3339	3354
C-H alargamiento [6]	2968	2972
	2926	2930
O-H deformación en H ₂ O libre [7]	1639	1645
	1579	1594
CH ₃ deformación [8]	1456	1460
C-O-M alargamiento, (M: Zr, Al) [9]	1381	1380
	1334	1330
	1274	1280
O-H alargamiento en Si-OH [10.11]	1154	1150
Si-O-Al [12.13]	1080	1082
Si-O alargamiento en Si-O-Si	1053	1050
disiloxano [9]		
Si-OH alargamiento [14]	968	970
Si-O anillos [11]	882	880
Si-O-Zr [12.15]	793	796
Si-O-Si [11]	450	460

6.4 CARACTERIZACION POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

Los espectros de RMN de ²⁷Al de SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ con acacH y anhH se presentan en las figuras 6.10 y 6.12. La amplia señal observada alrededor de 0 ppm se ha asociado a especies de Al octaédrico [16,17].

Los espectros de RMN de ²⁹Si de SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ con acacH y anhH se presentan en las figuras 6.11 y 6.13. De acuerdo a los rangos de desplazamiento químico de especies condensadas de Si:

(HO) ₃ Si-O-Si	(HO) ₂ Si ⁺ -(O-Si) ₃	(HO)Si ⁺ -(O-Si) ₃	Si ⁺ (O-Si) ₄
Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
-82	-91	-100	-109 ppm

La muestra analizada está formada por las especies Q², Q³ y Q⁴ [18].

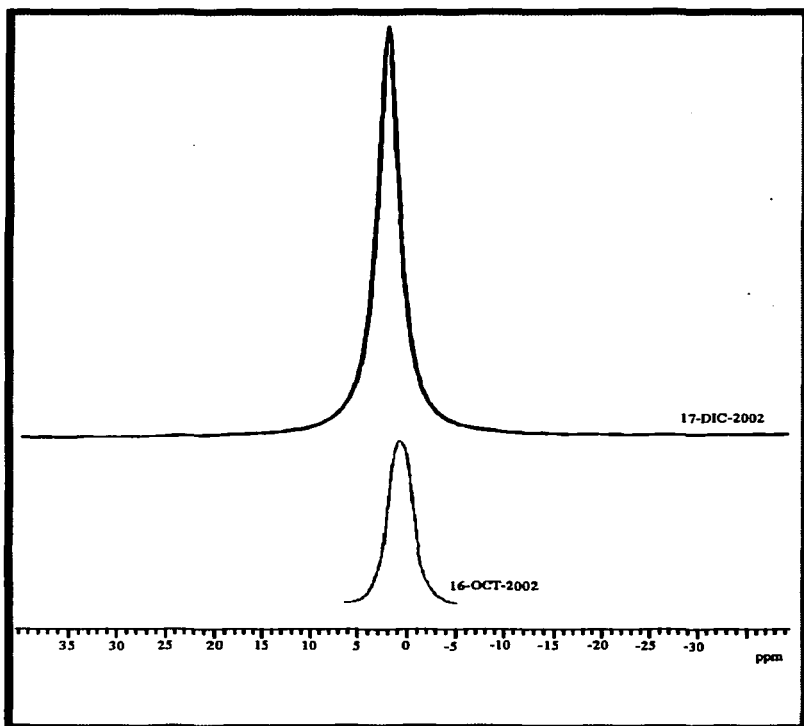


Fig. 6.10. Espectro RMN ^{27}Al $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con acachl.

TESIS DE
FALTA DE DATOS

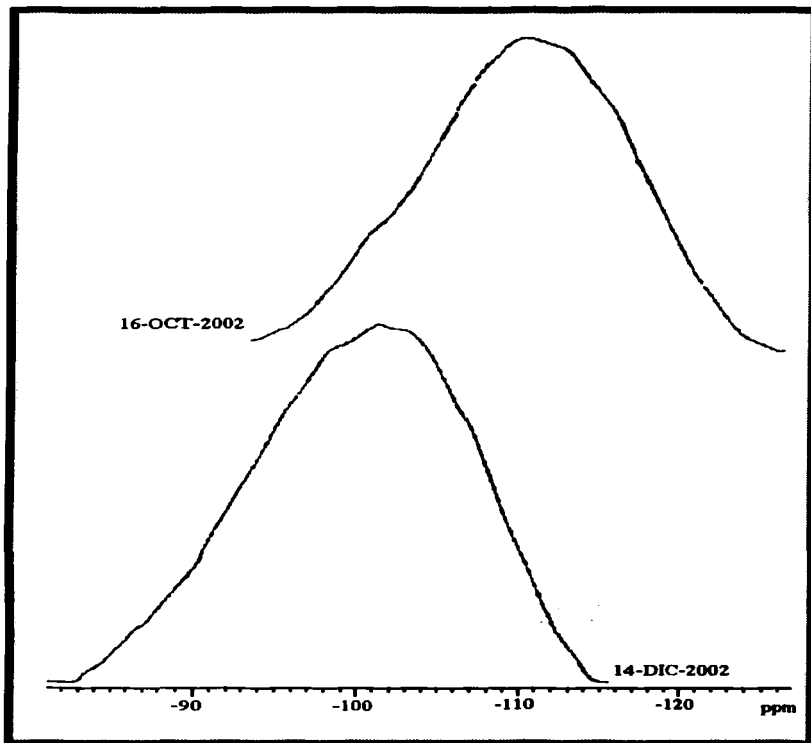


Fig. 6.11. Espectro RMN ^{29}Si $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con acachl.

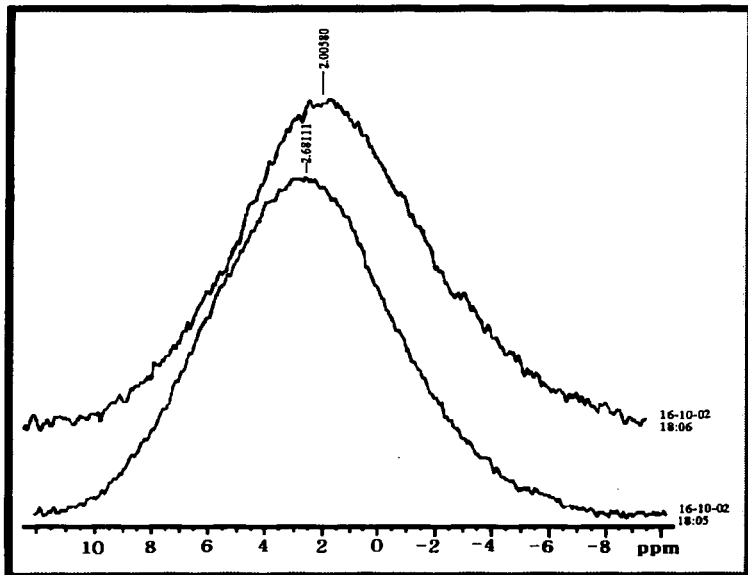


Fig. 6.12. Espectro RMN ^{27}Al $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con anhH.

LABORATORIO DE QUÍMICA

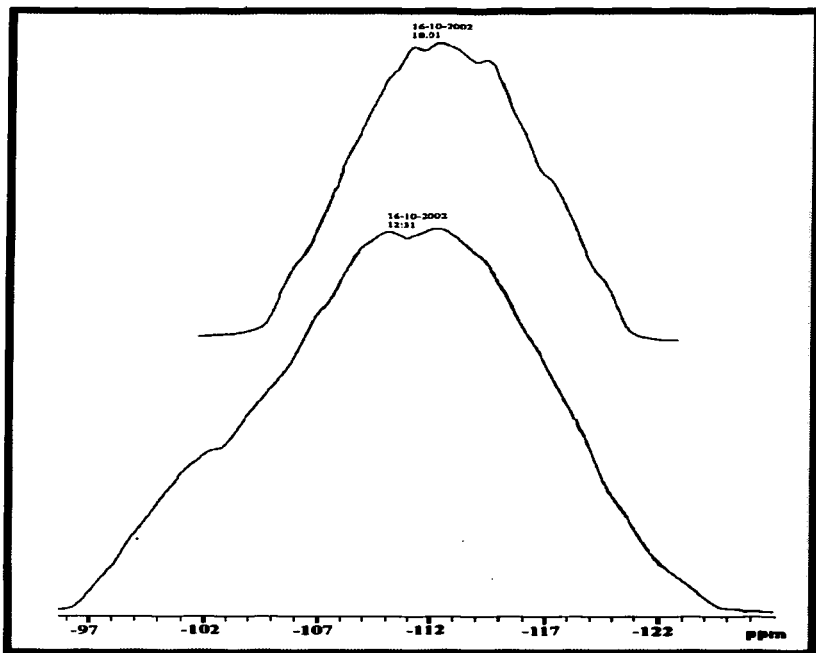


Fig. 6.13. Espectro RMN ^{29}Si $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ con anhH.

RECEIVED
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

6.5 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y POR ANÁLISIS TERMICODIFERENCIAL (DTA).

De acuerdo a los resultados de TGA y DTA de Si-Al(anh)-Zr(anh), (ver figura 6.14), la pérdida de peso lentamente completada a 700°C (973 K). La primera pérdida de peso ocurrió en el rango 30–200°C (303–473 K) (8%). Lo anterior fue acompañado por un débil pico endotérmico a 120°C (393 K). Estos cambios son debidos a la eliminación de solvente y H₂O [19]. La segunda pérdida de peso ocurrió entre 200–700 °C (473–973 K) (40%) y fue acompañada de un pico exotérmico a 420°C (693 K) que corresponde a la calcinación de residuos orgánicos [20]. Interpretamos estos resultados considerando a la muestra con una estructura de tamaño de poro uniforme que permitió la eliminación de residuos orgánicos gradualmente. Resultados similares se esperan para Si-Al(acac)-Zr(acac) y si se muestran pequeñas diferencias éstas se deberán a la diferencia en el peso molecular de los agentes quelantes.

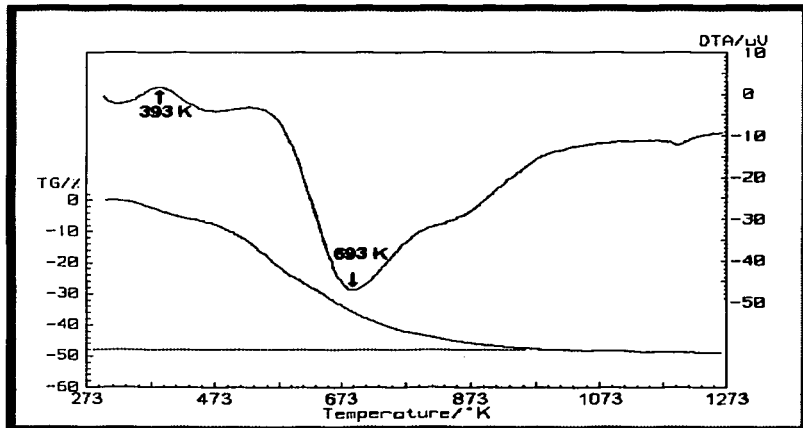


Fig. 6.14. Curvas de DTA/TGA de Si-Al(anh)-Zr(anh).

6.6 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.

Después de hacer una revisión bibliográfica, encontramos muy poca información en la literatura sobre caracterización UV-Vis de 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, basados en el comportamiento y la evolución de los soles con el tiempo. A continuación sólo se muestran los espectros más representativos.

En la figura 6.15 se presenta la reacción del acacH con los precursores de Zr y Al y la forma en que se une a los átomos metálicos como ligante bidentado quelato y monodentado [21].

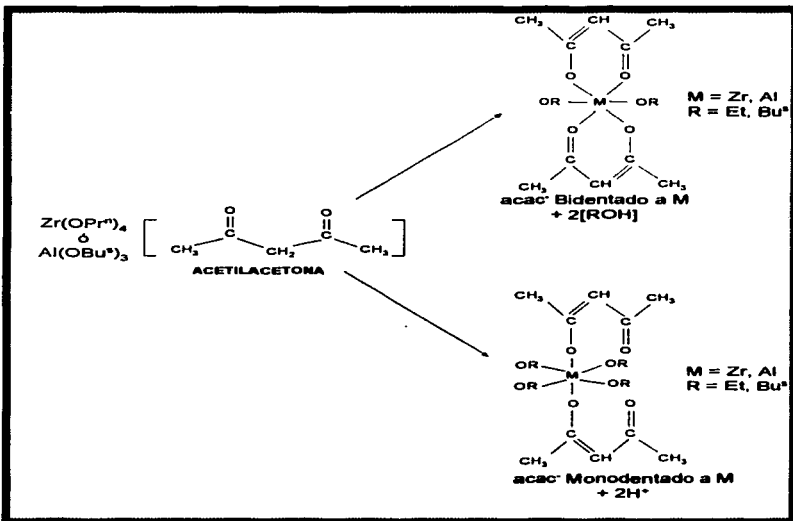


Fig. 6.15. acacH enlazado al Zr o al Al como ligante bidentado quelato y como ligante monodentado.

En la figura 6.16 se presenta la reacción del anhH con los precursores de Zr y Al y la forma en que se une a los átomos metálicos como ligante bidentado quelato y monodentado [22].

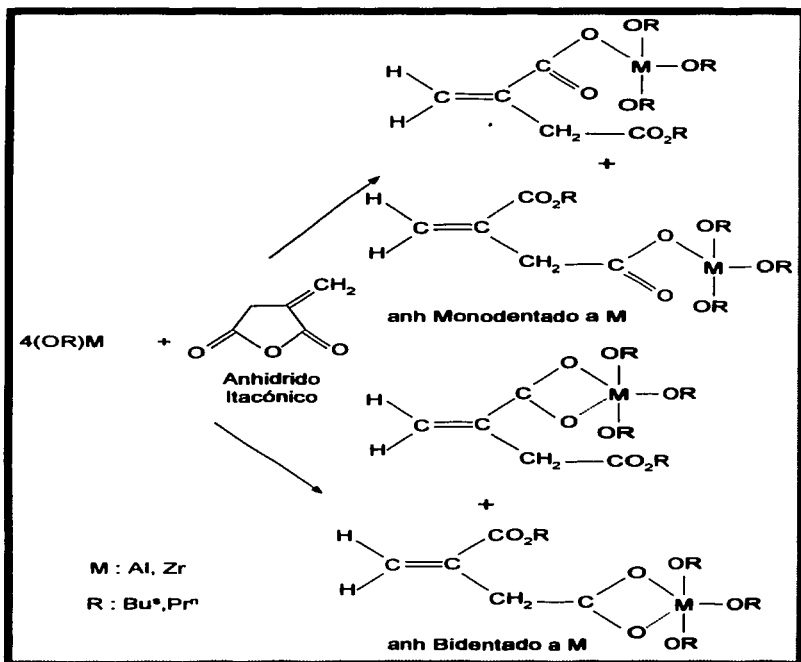
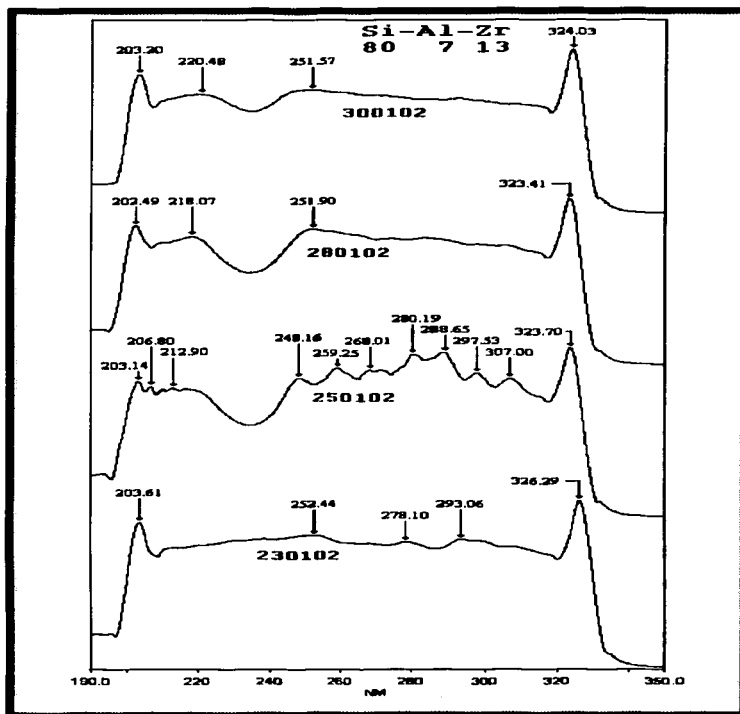


Fig. 6.16. anhH enlazado al Zr o al Al como ligante bidentado quelato y como ligante monodentado.

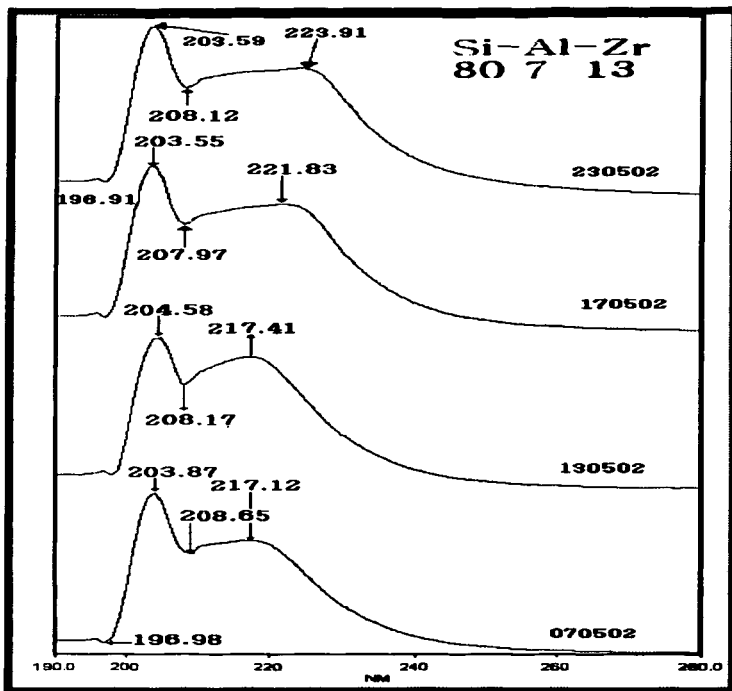
En la figura 6.17 se muestran los espectros del sol Si-Al(acac)-Zr(acac) a diferentes tiempos de polimerización. se observa una banda a 326.9 nm asignada a acac- bidentado unido a Zr en el espectro 230102 (que fue determinado el 23 de enero del 2002), y corresponde a la transición $\Pi \longrightarrow \Pi^*$. En el espectro 250102 se observa un débil pico a 297.53 nm lo cual se atribuye a acac- monodentado unido a Zr, éste pico ya no se observa a los espectro posteriores por lo que quiere decir que después del 300102 sólo se mantuvo presente el acac- bidentado. [23]. Algo parecido ocurre con el sol Si-Al(anh)-Zr(anh) (ver figura 6.18) en donde se aprecia una banda a 217.12 que se atribuye anh- bidentado unido a Zr el cual no cambia en el espectro 130502 y sólo se amplía en el 170502 y 230502, este cambio se puede atribuir al incremento en concentración de los enlaces anh-Zr [24].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



6.17. Espectros UV-Vis para el sistema de de Si-Al(acac)-Zr(acac) a diferentes tiempos de polimerización.

TESIS CON
FALLA DE URGEN



6.18. Espectros UV-Vis para el sistema de de Si-Al(anh)-Zr(anh) a diferentes tiempos de polimerización.

TESIS CON
FALLA DE URGEN

6.7 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

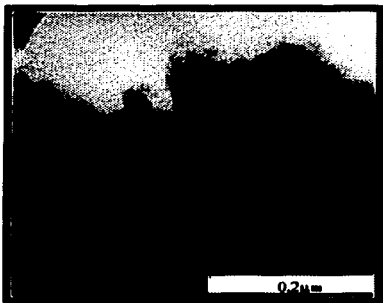


Fig. 6.19. MET Si-Al(anh)-Zr(anh) a 500°C.



Fig. 6.20. MET Si-Al(anh)-Zr(anh) a 600°C.

Se analizaron por MET con X200000 (200000 aumentos) los siguientes xerogeles calcinados a 500° y 600°C con ambos agentes quelantes. La figura 6.19 muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET), de una muestra de Si-Al-Zr quelada con anhídrido itacónico calcinada a 500° en donde se puede apreciar partículas de forma indefinida pero homogéneas y que además presentan porosidad. El tamaño de partícula aproximado que nos proporcionó esta micrografía es de 1 μm.

En la figura 6.20 vemos que en la micrografía el xerogel además de ser homogéneo es menos poroso es decir es más denso, esto se debe al fenómeno de sinterización (reducción del área superficial de un cuerpo) como menciona Brinker *et al.* [25] el área superficial decrece conforme se incrementa la energía. Al igual que la micrografía anterior el tamaño de partícula aproximado es de 1 μm.

En la figura 6.21 se muestra la micrografía para el mismo sistema calcinado a 500°C pero con acachI como agente quelante, como se puede ver la morfología de la partícula es más definida aunque claro puede variar, podemos observar que las figuras 6.21 y 6.22 son muy parecidas y muy diferentes a las figuras 6.19 y 6.20 con esto podemos decir que el agente quelante influye de una manera importante en la estructura del sistema ternario. El diámetro aproximado de la partícula es de 1 μm .

En la figura 6.22 se puede apreciar un tamaño de partícula de 1 μm , la estructura de la partícula es muy parecida a la anterior ya que tiene el mismo agente quelante, podemos decir que la acetilacetona que tiene un peso molecular mas pequeño al del anhídrido itacónico (100 g/gmol y 110 g/gmol respectivamente) hace que las partículas sean mas microporosas tanto así que en las figuras 6.21 y 6.22 no se aprecia dicha microporosidad, esto se puede deber a que cuando el agente quelante se une al aluminio o zirconio forma diferentes estructuras como lo podemos observar en las figuras 6.15 y 6.16, con lo anterior podemos corroborar lo que dice A. Ayala [26] el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado utilizando acachI genera estructuras microporosas para las temperaturas de 500°C y 600°C, mientras que utilizando

anhH como agente estabilizante, sólo se muestra este comportamiento estructural a la temperatura de 400°C ya que para las temperaturas de 500 y 600°C nos indica comportamiento textural de tipo micro y mesoporoso.



Fig. 6.21 MET Si-Al(acac)-Zr(acac) a 500°C.



Fig. 6.22 MET de Si-Al(acac)-Zr(acac) a 600°C.

6.8 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En este trabajo se analizaron los xerogeles de Si-Al(anh)-Zr(anh) y Si-Al(acac)-Zr(acac) calcinados a 500 y 600°C por MEB con X2000 (2000 aumentos), los resultados de dichas micrografías se presentan en las figuras 6.23-6.26.



Fig. 6.23. MEB de Si-Al(anh)-Zr(anh) a 500°C.

Se observan partículas grandes a la temperatura de 500°C (figuras 6.23 y 6.25). En los cuatro casos se observa una morfología bien definida, se observan diferentes formas, superficies lisas y caras afiladas. En las figuras 6.24 y 6.26 que corresponden a los xerogeles calcinados a 600°C se observan partículas más pequeñas, esto se debe a lo que ya se mencionó anteriormente, el fenómeno de

sinterización. Como ya lo mencionamos antes, debido a que el acacH al ligarse al aluminio o al zirconio forma una estructura de anillos, hace que la morfología a 500 y 600°C esté mejor definida en comparación a los xerogeles que contienen anhH.

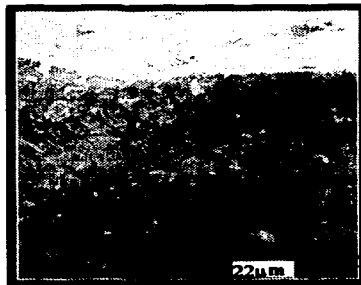


Fig. 6.24 MEB de Si-Al(anh)-Zr(anh) a 600°C.

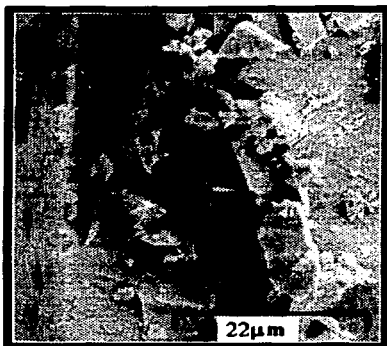


Fig. 6.25 MEB de Si-Al(acac)-Zr(acac) a 500°C.

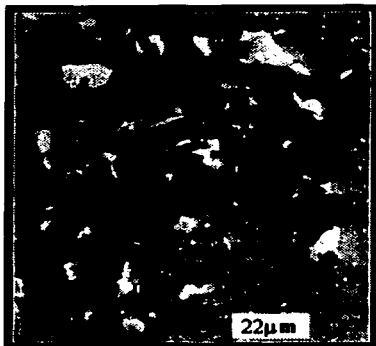


Fig. 6.26. MEB de Si-Al(acac)-Zr(acac) a 600°C.

TESIS CON
FALLA DE CUBEN

6.9 RESULTADOS DE PROPIEDADES TEXTURALES.

Es importante señalar que los resultados que a continuación se presentan los realizó A. Ayala [27] a partir de los soles (y xerogeles) sintetizados por nosotros ya que ambos trabajos forman parte del mismo proyecto, él nos dice que los resultados arrojaron que el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) a las temperaturas de calcinación de 400 y 500 °C, sus isotermas son del tipo I según la clasificación de BDDT [28] son características de sólidos microporosos. Mientras que su forma de ciclo de histéresis es del tipo H_4 , considerando la clasificación de IUPAC, que es un indicativo de microporosidad.

Para la temperatura de 600 °C se encontró su isoterma del tipo Langmuir, esto es debido a que la isoterma de desorción coincide con la de adsorción lo que nos dice que la estructura del poro es ancha.

Las t-Plots para este sistema confirman la existencia de microporos ya que para las tres temperaturas de calcinación arrojaron valores positivos. Se determinó también la distribución del tamaño de partícula, los resultados que se obtuvieron demuestran que los diámetros de poro están por debajo de 20 Å característica de sólidos microporosos, para las tres temperaturas de calcinación con los cuatro métodos utilizados (BJH, DH, DA, HK). Además la forma de todas las curvas de distribución de tamaño de poro nos indica la existencia de tamaño de poros mayores de 20 Å característica de sólidos mesoporosos.

Los valores del área superficial específica decrecen con el incremento de temperatura de calcinación debido al fenómeno de sinterización.

El volumen microporoso aumenta conforme la temperatura de calcinación decrece. Los resultados antes mencionados los podemos apreciar en números en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Propiedades texturales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acachf)

Propiedad textural	Área de superficie específica (m^2/g)		Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Å)			
	BET Multipunto	Área Sup. Langmuir		t-Plot	BJH	DH	DA
400 °C	62.77	100.5	11.500	16.75	16.75	17.4	14.77
500 °C	58.94	95.38	9.096	16.72	16.72	17.4	14.48
600 °C	13.89	23.01	1.980	16.30	16.30	17.6	14.62

Para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Anhf) la isoterma de adsorción para la temperatura de 400 °C resultado del tipo I según la clasificación de BDDT son características de sólidos microporosos, la forma del ciclo de histéresis se asemeja a una de tipo H_4 en la clasificación IUPAC.

La isoterma de adsorción para la temperatura de 500 °C resultado del tipo III según la clasificación de BDDT son características de sólidos mesoporosos, con ciclo de histéresis cerrado el cual representa a una histéresis del tipo A en la clasificación dada por Boer, característico para una estructura de poro cilíndrico, esto es que el ciclo esta en la región de presión relativa más alta lo que sugiere la existencia de poros anchos.

La isoterma de adsorción para la temperatura de 600 °C se tuvo una forma irregular pero muy parecida a la de tipo Langmuir, lo que hace pensar en poros con un diámetro mayor a 20 Å.

La t-Plots para la temperatura de 400 °C nos confirma que se trata de una superficie microporosa, no así para las temperaturas de 500 y 600 °C que sus valores arrojan un resultado negativo lo que nos confirma mesoporos en la superficie del óxido.

La distribución de tamaño de partícula nos da como resultado que el óxido calcinado a 400 °C es microporoso mientras que para los óxidos calcinados a 500 y 600 °C no.

Para este sistema los valores del área superficial específica aumentan conforme disminuye la temperatura de calcinación. Los resultados en números de lo antes mencionado se pueden apreciar en la Tabla 6.2.

Tabla 6.3. Propiedades texturales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Anhh)

Propiedad textural	Área de superficie específica (m^2/g)		Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Å)			
	BET Multipunto	Área Sup. Langmuir		t-Plot	BJH	DH	DA
400 °C	2.70	43.08	6.300	16.19	16.19	16.40	15.38
500 °C	2.32	5.101	-	23.71	23.71	19.20	17.73
600 °C	0.1195	-	0	26.51	306.2	18.20	17.98

FALSA

6.10 REFERENCIAS.

- [1] D.W. Schaefer y K.D. Keefer, "Fractal in Physics, Structure of Random Silicates: Polymers, Colloids, and Porous Solids", (Eds. L. Pietronero and E. Tosatti, Elsevier Science Publisher B.V., 1986) p. 39-45.
- [2] J. Méndez Vivar y C.J. Brinker, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2, 393 (1994).
- [3] M. Kataoka, J.M. Flanagan, F. Tokunaga and D.M. Engelman, Use of X-ray solution Scattering for Protein Folding Study in Synchrotron Radiation in the Biosciences, B. Chanse, J. Deisenhofer, S. Ebashi, D.T. Goodhead and H.E. Huxley, eds., (Clarendon Press, Oxford, UK 4 (1994) 87.
- [4] T. López, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24, (2002) 202-219.
- [5] A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernández Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 69.
- [6] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, fifth ed., (John Wiley & Sons, USA, 1997), p. 356.
- [7] J. Méndez-Vivar, A. Campero, J. Livage and C. Sánchez, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 26.
- [8] M. Sedlar and M. Sayer, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 10 (1997) 115.
- [9] C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, third ed., (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p. 252.
- [10] T. López, J. Méndez-Vivar, T. Zamudio, M. Villa, *Mater. Chem. Phys.* 30 (1992) 161.
- [11] C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, third ed., (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p. 246.
- [12] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, *J. Non-Cryst. Solids* 108 (1989) 150.
- [13] T.-C. Sheng, S. Lang, B.A. Morrow and I.D. Gay, *J. Catal.* 148 (1994) 341.
- [14] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing*, (Academic Press, San Diego CA, 1990) p. 544.
- [15] J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna and L. Valdez-Castro, *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 200.
- [16] Jaymes, I., Douy, Al., Florian, P., Massiot, D., and Coutures, J. P., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 367-370.
- [17] Puuxviel, J.C., Boicot, J.P., *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by J.D. Mackenzie and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc. (1988) 197-209.

- [18] Malier, L. Devreux, F., Chaput, F., and Boilot, J.P., *Chemical Processing of Advanced Materials*, Edited by L.L. Hench and J.K. West, John Wiley and Sons, Inc. (1992), 59-67.
- [19] A. Durán, C. Serna, V. Fornes y J.M. Fernández Navarro, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, 69 (1986).
- [20] P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 93 (1988).
- [21] D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schidt y E. Arpac; "On the Hydrolytic Stability of Organic Ligando in Al⁺, Ti⁺ and Zr⁺ Alcoxide Complexes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 (1997), 115-126.
- [22] L. Valdéz Castro, "Estudio de soles de Si-Ti y Zr y su polimerización". TESIS MAESTRIA, UAM-I, (1999) 38.
- [23] A. Léaustic, F. Babonneau y J. Livage, *Chemistry of Materials*, Vol. 1, No. 2, (1989) 248-252
- [24] Mendoza Serna R., "Membranas Ultramicroporosas De Silicato De Titanio Obtenidas A Partir De Polimeros Inorgánicos Para La Separación De Gases", TESIS DOCTORAL, UAM-I, 2001, 61.
- [25] G.W. Scherer y C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Sol.* 72 (1985) 369-389.
- [26] A. Ayala Morales, "Determinación de propiedades texturales de xerogeles y sólidos calcinados (SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ y SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂) sintetizados a partir del proceso sol-gel", TESIS LICENCIATURA, UNAM, 2003, 236.
- [27] Ref. [23] p. 215-240.
- [28] S. Brunauer, L. S. Deming y E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES

- ♦ La estrategia experimental diseñada produjo soles homogéneos hasta su gelación.
- ♦ Hemos empleado una estrategia experimental única, aplicable a dos agentes quelantes para estabilizar Al y Zr por medio del método Sol-Gel.
- ♦ La estrategia experimental desarrollada nos permitió polimerizar simultáneamente especies de Si, Al y Zr. Esto se demostró con la formación de enlaces estables Si-O-Al y Si-O-Zr en los soles, Xerogeles y óxidos calcinados a 900 °C.
- ♦ Mediante técnicas espectroscópicas determinamos que los agentes quelantes efectivamente estabilizan al Al y al Zr durante la polimerización en un sol cuyo principal componente en proporción molar es Si.
- ♦ Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al nos permiten visualizar el avance de la polimerización.
- ♦ La espectroscopia FTIR nos permitió identificar las vibraciones clave: entre ellas la formación de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Zr, con los agentes quelantes empleados. A demás se comprobó la permanencia de dichos enlaces a diferentes tiempos durante la polimerización. También se demostró que el Al y Zr fue quelado en los dos casos. Lo que es indispensable para incorporar al Al y al Zr en la matriz del SiO_2 .
- ♦ La espectroscopia de UV-Vis nos permitió asignar las bandas correspondientes a: acac^- y anh^- enlazados al Al y al Zr como ligantes mono y bidentado. Estas asignaciones se hicieron de forma experimental, ya que no se contaba con información sobre el tema en la literatura.
- ♦ Los estudios de SAXS confirman la obtención de polímeros lineales que se forman mediante el mecanismo de agregación racimo-racimo. Este resultado es congruente con la utilización de un catalizador ácido en la estrategia (HCI).

- ◆ La lenta eliminación de residuos orgánicos, observada en el termograma de los sólidos obtenidos con anhídrido itacónico como agente quelante, conduce a estructuras microporosas que dependen del tamaño de las moléculas de dicho agente.
- ◆ Las muestras analizadas por difracción de rayos X fueron amorfas como se esperaba y térmicamente estables hasta 600°C.
- ◆ Se realizó microscopia electrónica de barrido en la cual se pudo verificar que la utilización del agente quelante acacH permite obtener partículas más pequeñas en comparación con el agente quelante anhH.
- ◆ Las isotermas obtenidas fueron en su mayoría del tipo I así como las t-Plot que fueron positivas en casi todas las temperaturas de calcinación lo que caracteriza a sólidos microporosos.
- ◆ Podemos concluir que la estrategia experimental diseñada y desarrollada fue de entera satisfacción ya que gracias a las técnicas de caracterización espectroscópica se comprobó que se efectuaba la polimerización del sol y que se obtuvo un sistema microporoso el cual es apto para preparar membranas microporosas, que para los fines que se persiguen en el proyecto de investigación y para el cual esta tesis forma parte se tiene como objetivo obtener sólidos microporoso para la preparación de dichas membranas para la separación de gases, por lo que nosotros concluimos que el polímero de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado con acacH es la mejor opción ya que con anhH el sistema presenta mesoporosidad.

SIGNIFICADO DE SIGLAS

BET: Brunauer-Emmett-Teller (autores del método BET para la determinación de distribución de tamaño de poro)

BJH: Barret-Joyner-Halenda (autores del método BJH para la determinación de distribución de tamaño de poro).

DA: Dubinin-Astakhov (autores del método DA para la determinación de distribución de tamaño de poro)

DTA: Differential Thermal Analysis (Análisis Térmico Diferencial)

FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier)

HK: Horvath-Kawazoe (autores del método HK para la determinación de distribución de tamaño de poro).

NMR: Nuclear Magnetic Resonance (Resonancia Magnética Nuclear)

SAXS: Small Angle X-Ray Scattering (Dispersión de Rayos X a Angulos Pequeños)

SEM: Scanning Electronic Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)

TEM: Transmission Electronic Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión)

TGA: Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)

UV-Vis: Ultravioleta-Visible (Espectroscopia)

XRD: X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

EQUIPO EMPLEADO PARA CARACTERIZAR SOLES Y XEROGELES

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR. Los estudios de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al de muestras líquidas se obtuvieron usando un espectrómetro Broker DMX-500.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600 usando placas de NaCl.

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE. Se utilizó un Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 10 en un intervalo de 180-900 nm usando celdas de cuarzo.

DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS. Las mediciones se realizaron en un equipo compuesto de una cámara Kratky, acoplada con un ánodo tubular de cobre.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL. Los estudios se realizaron simultáneamente en un equipo NETZSCH STA 409 EP.

DIFRACCION DE RAYOS X. Se utilizó un difractor Siemens D 500 acoplado con un ánodo tubular de Molibdeno.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO. Para las microscopías se usó un Microscopio de Barrido Zeiss Digital DSM 940A.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN. Para éstas se utilizó un Zeiss EM910.

PROPIEDADES TEXTURALES. Se utilizó el equipo QUANTASORB Jr.

GLOSARIO

Absorción: la absorción es la captación de una sustancia por otra. Por ejemplo, un gas como el oxígeno puede absorberse, o disolverse, en agua. Es una mezcla o interpenetración de dos sustancias.

Adsorción: Frecuentemente se confunde con la absorción, hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos. La adsorción es un fenómeno de superficie.

Aerogel: Gel húmedo secado a condiciones supercríticas.

Aerosol: Una forma de coloide, en la cual partículas microscópicas de un sólido o un líquido se dispersan en un gas. El diámetro de las partículas reales de aerosol varía de 10^{-7} a 10^{-4} cm, aunque en medios turbulentos pueden mantenerse en dispersión partículas 100 veces mayores, como sucede a menudo con las gotitas de la niebla y de las nubes, y las partículas de polvo.

Alcóxido: Compuesto orgánico que contiene un ion del tipo RO^- , donde R es un grupo alquílico. Los alcóxidos se forman por la reacción de un metal sobre un alcohol.

Alúmina: Óxido de aluminio o Alúmina, Al_2O_3 , óxido que se encuentra en la naturaleza en los minerales corindón, Al_2O_3 ; diásporo, $Al_2O_3 \cdot H_2O$; gibbsita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, y más frecuentemente en la bauxita, una forma impura de la gibbsita. Es el único óxido formado por el aluminio metal. Las piedras preciosas rubí y zafiro están compuestas por corindón coloreado por pequeñas impurezas.

Catalizador: Sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin sufrir en sí ningún cambio químico.

Coagulación: Se dice de la asociación de partículas (por ejemplo coloides) en grupos que sedimentan.

Coloide: Se clasifica como coloidal el sistema de dos fase, 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 $0.2\mu\text{m}$ (0.2×10^{-4} cm), y el límite inferior como aproximadamente $3.5\mu\text{m}$ (3.5×10^{-7} cm).

Complejo: Se dice de un tipo de compuesto en el cual las moléculas o iones forman enlaces coordinados con un átomo metálico o ion. La especie de coordinación (llamada ligando o grupo coordinador) tiene pares simples de electrones que donan al átomo metálico o ion. Son moléculas como el amoníaco y el agua o iones negativos como Cl^- y CN^- . El complejo resultante puede ser neutro o iónico. La formación de tales complejos coordinados es típica de los metales de transición. A veces los complejos contienen electrones no apareados y son coloreados y paramagnéticos.

Complejo metálico: Se forma un complejo metálico cuando un átomo metálico o ion se combina con otra especie conocida como ligando, que es un anión o bien una molécula polar. Muchos complejos son entidades relativamente poco reactivas y se mantienen invariables a lo largo de una secuencia de operaciones químicas o físicas, y a menudo pueden aislarse como compuestos estables sólidos o líquidos. Otros complejos tienen existencias más transitorias y se encuentran sólo en solución, o pueden ser extraordinariamente reactivos y se convierten fácilmente en otras especies químicas. Todos los metales forman complejos, aunque el grado de formación y la naturaleza de estas dependen en gran parte de su estructura electrónica. En el caso de los metales de transición, el fenómeno de la formación de complejos es tan amplio que constituye la clave para comprender la mayor parte de su química.

Espectroscopia: en física y química física, el estudio de los espectros. La espectroscopia se basa en que cada elemento químico tiene su espectro característico.

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

Fuerzas de van der Waals: Fuerza de atracción intermolecular, considerablemente mas débil que los enlaces químicos, que se origina de interacciones electrostáticas débiles entre moléculas (las energías son generalmente menores a 1 J mol^{-1})

Gel: Suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, en el que éstas forman una especie de red que le da a la suspensión cierto grado de firmeza elástica.

Gelación o gelificación: se produce cuando las partículas del sol crecen lo suficiente y logran interconectarse para formar macromoléculas. El sol se convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. El cambio es gradual, pero se puede obtener rápidamente, se observa, con facilidad, cualitativamente.

Hidrólisis: Reacción entre un compuesto y agua. Por ejemplo sales de ácidos débiles: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$.

Liofílico: Que atrae solventes. Cuando el solvente es agua, se utiliza a menudo la palabra hidrofílico. Este término se aplica a la fase dispersa en los coloides. En este tipo de coloides las partículas dispersas tienen afinidad para el solvente, y los coloides son generalmente estables.

Liofóbico: Que repele solventes. Cuando el solvente es agua, se utiliza la palabra hidrofóbico. En los coloides liofóbicos, las partículas dispersas no están solvatadas y el coloide es fácilmente solvatado. Ejemplos son los soles de oro y azufre.

Longitud de onda: Símbolo: λ Distancia entre los extremos de un ciclo completo de una onda. La longitud de onda se relaciona con la velocidad (v) y la frecuencia (ν), esto es:

$$c = v\lambda$$

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 1mm, son muy importantes, ya que se le puede dar diversas formas que pueden ser aplicadas en:

Lentes, vidrios con índice de refracción graduados (vidrios GRIN). Esos monolitos consolidan a temperatura ambiente sin fusión.

Número de coordinación: El número de enlaces coordinados que forma un átomo o ion metálico en un complejo.

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

Polímero: Sustancia que consiste en grandes moléculas formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros. El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama grado de polimerización. Los materiales con un grado elevado de polimerización se denominan altos polímeros. Los homopolímeros son polímeros con un solo tipo de unidad que se repite. En los copolímeros se repiten varias unidades distintas.

Polímeros entrecruzados: dos o más cadenas están unidas por cadenas secundarias. Con un grado pequeño de entrecruzamiento se obtiene una red poco compacta esencialmente bidimensional. Los grados elevados de entrecruzamiento dan lugar a una estructura compacta tridimensional. El entrecruzamiento es producido normalmente por reacciones químicas. Un ejemplo de estructura entrecruzada bidimensional es el caucho vulcanizado, en el cual los eslabones están formados por átomos de azufre.

Los duroplásticos son polímeros entrecruzados con una estructura tan rígida que al calentarse se descomponen o arden en lugar de fundirse.

Polímero lineal: Consiste en largas cadenas de monómeros unidos por enlaces como las cuentas de un collar. Ejemplos típicos son el polietileno, el alcohol polivinílico y el policloruro de vinilo (PVC).

Polímeros ramificados: Tienen cadenas secundarias que están unidas a la cadena principal. La ramificación puede ser producida por impurezas o por la presencia de monómeros que tienen varios grupos reactivos. Los polímeros compuestos por monómeros con grupos secundarios que forman parte del monómero, como el poliestireno o el polipropileno, no se consideran polímeros ramificados.

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.

Proceso 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.

Quelato: Complejo metálico de coordinación en el cual un ligando está unido por uno o más puntos al mismo ión metálico. El complejo resultante contiene anillos de átomos que incluyen el átomo metálico. La palabra quelato viene del griego que significa garra.

Rayos X: radiación electromagnética penetrante, con una longitud de onda menor que la luz visible, producida bombardeando un blanco — generalmente de volframio— con electrones de alta velocidad.

Sílice: La sílice o dióxido de silicio, SiO_2 es el más común componente binario de silicio y oxígeno, los cuales son los elementos de gran abundancia en la Tierra. La sílice por sí sola es usada en grandes cantidades como un constituyente de materiales de construcción (concreto, ladrillos, y piedras de construcción), y en varias formas amorfas

como un desecante, adsorbente, agente de refuerzo, y componente catalizador. Encuentra numerosas aplicaciones especializadas en formas tales como cristales piezoeléctricos y elementos ópticos de sílice vítrea y cristalería. La sílice es un material básico de la industria de cristales y cerámicas y una importante materia prima para la producción de silicatos solubles, silicio y sus aleaciones, carburo de silicio, químicos basados en silicio, y los silicones.

Solvatación: Atracción que ejerce un ion en solución hacia las moléculas de solvente. En el agua, por ejemplo, un ion positivo está rodeado por moléculas de agua las cuales tienden a asociarse alrededor del ion por la atracción entre la carga positiva del ion y la parte negativa de la molécula polar de agua. La energía de esta solvatación (hidratación en el caso del agua) es la fuerza que vence la atracción entre los iones positivos y negativos al disolverse un sólido iónico. La atracción del ion disuelto por las moléculas de solvente puede extenderse en diferentes capas. En el caso de los elementos metálicos de transición, los iones también pueden formar complejos por coordinación con la capa más cercana de moléculas.

Sustitución electrofílica: Reacción que involucra la sustitución de un átomo o grupo de átomos en un compuesto orgánico con un electrófilo como grupo atacante. La sustitución electrofílica es común en los compuestos aromáticos en los cuales los electrófilos se sustituyen en el anillo. Ejemplo es la nitración del benceno.

Sustitución nucleofílica: Reacción que involucra la sustitución de un átomo o grupo de átomos en un compuesto orgánico por un nucleófilo como grupo atacante. Puesto que los nucleófilos son especies ricas en electrones, la sustitución nucleofílica ocurre en compuestos en los cuales un átomo fuertemente electronegativo o grupo de átomos conduce a un enlace bipolar.

Transición $\pi^* \leftarrow \pi$: Excitación de electrones de un orbital π ligante de energía más baja a otro orbital π^* antiligante de energía superior.

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 (xero

significa seco), es con frecuencia reducido a un factor de 5 a 10 comparado con el volumen original del gel húmedo.

Zirconia: El dióxido de zirconio es encontrado en la naturaleza como el mineral baddeleyita. Se funde alrededor de 2750°C. El sólido es un buen conductor de electricidad. Es insoluble en ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico diluido, pero se disuelve en ácido concentrado caliente y en ácido fluorhídrico. Se disuelve además en criolita fundida; pero sólo cantidades diminutas en fluoridas alcalinas entre 1000-1200°C. Reacciona a temperaturas moderadamente elevadas con sulfato de amonio a la forma amonio sulfatozirconato soluble en agua, y con álcalis a la forma de zirconatos. El dióxido de zirconio es muy resistente a la reducción de hidrógeno, la reducción con carbón comienza alrededor de 1400°C.