



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**SÍNTESIS DE SISTEMAS HÍBRIDOS
($SiO_2 - TiO_2$, $SiO_2 - ZrO_2$ Y $SiO_2 - Al_2O_3$)
OBTENIDOS A PARTIR DEL PROCESO
SOL-GEL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

MARITZA FERNÁNDEZ CRUZ

**DIRECTOR DE TESIS: Dr. ROBERTO MENDOZA
SERNA**

MEXICO D.F.

NOVIEMBRE 2010.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

DIRECCIÓN DE LA FACULTAD

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR PRESENTE

Comunico a usted que el alumno(a) FERNÁNDEZ CRUZ MARITZA con número de cuenta 405007790 de la carrera Ingeniería Química se le ha fijado el día 19 del mes de Noviembre del 2010 a las 14:00 horas para presentar examen profesional que tendrá lugar en esta Facultad, con el siguiente jurado:

- PRESIDENTE Dr. José Ángel Rojas Zamorano
VOCAL Dr. Roberto Mendoza Serna
SECRETARIO Fís. Carlos Javier Martínez Gómez
SUPLENTE Dr. Néstor Noé López Castillo
SUPLENTE M. en C. Fausto Calderas García

Handwritten signatures of the jury members on lines.

El título de su Tesis Profesional que presenta es "SÍNTESIS DE SISTEMAS HÍBRIDOS (SiO2-TiO2, SiO2-ZrO2 Y SiO2-Al2O3) OBTENIDOS A PARTIR DEL PROCESO DE SOL-GEL".

Opción de Titulación Tesis Profesional

ATENTAMENTE "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" México D. F., a 22 de Octubre de 2010

C. D. ALFREDO S. SANCHEZ FIGUEROA DIRECTOR DE LA FACULTAD

ZARAGOZA DIRECCION

Handwritten signature of I. Q. Zula Genny Sandoval Villanueva.

Vo. Bo. I. Q. ZULA GENNY SANDOVAL VILLANUEVA JEFA DE LA CARRERA

RECIBI OFICINA DE EXAMENES PROFESIONALES Y DE GRADO

Los resultados de este trabajo se presentaron en:

- XXXI Encuentro Nacional que organiza la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), A.C., Celebrado en Huatulco, Oaxaca del 04 al 07 de Mayo de 2010.
- 15^{va}. Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura, Celebrado en La Habana, Cuba, del 29 de Noviembre al 03 de Diciembre de 2010.

Agradezco a la Dirección de General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de tesis, Proyecto PAPIIT: IN108509.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, (UNAM), por brindarme la oportunidad de estudiar el nivel licenciatura en una de sus mejores instituciones.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (FES ZARAGOZA), por que gracias a los conocimientos que en ella adquirí, ahora soy un profesionista.

A mi director de tesis.

Dr. Roberto Mendoza Serna

*A quien reconozco su paciencia y tenacidad para que este trabajo viera su fin.
Con todo mi respeto y admiración.
Para usted.*

Tlahtolli temaxtiani zan ihqui mixtli, axqueman tlami.

A mis sinodales.

*José Ángel Rojas Zamorano
Carlos Javier Martínez Gómez
Néstor Noé López Castillo
Fausto Calderas García*

Por su dedicación al revisar este trabajo.

Dedicatorias

Este trabajo esta dedicado con respeto y devoción

*Francisco Fernández Álvarez
Vicenta Torres Arroyo
Enrique Cruz
Juana Fernández Torres*

*Quienes ahora son como, estrellas que me guían y motivan a seguir avanzando,
con la seguridad de que se llegará a donde una se proponga.*

*A mi padre
Onésimo Fernández Torres*

*A mi madre
Eva Cruz García*

*A mis Hermanos.
Héctor
Javier
Jesús
Anaíd
Ramsés
Ariana Natividad*

*A todos ustedes muchas gracias por compartir parte de sus vidas conmigo y
enseñarme el valor de los lazos familiares.*

A mis amigos

*Vicente Gatica
Erik de los Santos
Martha Márquez*

*Víctor Corvera
Eduardo Vázquez
Eduardo Loyo
Abraham Valencia
Ángel Rojas
Roberto Mendoza*

*A todos ustedes quiero agradecerles el aportar a mi pensamiento algo propio,
así como su valioso apoyo moral, buen criterio y estímulo.*

Índice

Resumen.....	1
Justificación.....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos.....	2
Hipótesis de trabajo.....	2
Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1. Referencias.....	5
Capítulo 2. Fundamentos Del Proceso Sol-Gel.....	6
2.1. Antecedentes Históricos.....	6
2.2. Bases Teóricas Del Proceso Sol-Gel.....	8
2.2.1. Coloide.....	8
2.2.2. Generalidades de los Coloides.....	9
2.2.2.1. Propiedades.....	11
2.2.2.2. Clasificación de los Coloides.....	11
2.2.2.3. Caracterización.....	12
2.2.2.4. Preparación de suspensiones coloidales.....	12
2.2.2.5. Peligros.....	13
2.2.3. Peptización.....	13
2.2.4. Estado coloidal.....	15
2.2.5. Sol.....	15
2.2.6. Gel.....	15
2.3. Proceso Sol-Gel.....	16
2.4. Rutas.....	18
2.5. Etapas.....	19
2.5.1. Preparación del gel.....	19
2.5.1.1. Gelación.....	19
2.5.2. Postgelación.....	22
2.6. Referencias.....	25
Capítulo 3. Ventajas y Desventajas De Los Sistemas Híbridos.....	27
3.1. Materiales híbridos.....	27
3.2. Ormosil.....	28

3.3. Polisiloxanos.....	29
3.3.1. Propiedades de los polisiloxanos.	29
3.3.2. Silicona.	30
3.3. Poldimetilsiloxano (PDMS).	31
3.4. Ventajas y Desventajas Del Proceso Sol-Gel.	32
3.4.1. Ventajas.....	32
3.4.2. Desventajas.	34
3.5. Aplicaciones Del Proceso Sol-Gel.	34
3.5.1. Revestimientos y Películas Delgadas.....	35
3.5.2. Monolitos.	35
3.5.3. Polvos.	35
3.5.4. Fibras.	35
3.5.5. Membranas.	36
3.5.5.1. Membranas Inorgánicas.....	36
3.5.5.2. Membranas Híbridas.....	37
3.5.6. Catalizadores.	37
3.5.7. Capas.	38
3.5.8. Sólidos porosos.	38
3.5.9. Compuestos.....	39
3.6. Referencias.....	40
Capítulo 4. Bases Teóricas De La Estrategia Experimental.....	41
4.1. Metales de transición.....	41
4.2. Química de las soluciones de los precursores inorgánicos.	41
4.2.1. Hidrólisis.....	41
4.2.2. Condensación.....	43
4.2.2.1. Olación.	43
4.2.2.2. Oxolación.....	44
4.3. Química de las soluciones de los precursores de alcóxidos metálicos.	45
4.3.1. Alcóxidos metálicos.....	46
4.3.2. Métodos de síntesis de alcóxidos metálicos.	46
4.3.2.1. Reacciones de metales con alcoholes.....	47
4.3.2.2. Reacciones de hidróxidos metálicos y óxidos con alcoholes.	47

4.3.2.3. Reacciones de haluros con alcoholes.....	47
4.3.2.4. Método de sodio.....	48
4.3.3. Mecanismos de hidrólisis y condensación.....	48
4.3.4. Papel del catalizador.....	49
4.3.5. Estructuras de los productos condensados.....	49
4.3.6. Modificación química.....	49
4.3.7. Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos.....	49
4.3.8. Propiedades químicas de los alcóxidos metálicos.....	51
4.3.9. Manejo, transportación y toxicología de los alcóxidos metálicos.....	54
4.3.10. Aplicaciones de los alcóxidos metálicos.....	55
4.4. Características Generales de la Sílice.....	55
4.4.1. Silicato acuoso.....	56
4.4.2. Dependencia del pH.....	58
4.4.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos de Silicio.....	59
4.4.3.1. Tendencia general.....	59
4.4.3.2. Precursores moleculares.....	60
4.4.4. Hidrólisis.....	63
4.4.4.1. Efecto del catalizador.....	64
4.4.4.2. Efectos estéricos e inductivos.....	65
4.4.4.3. Efecto del solvente.....	67
4.4.5. Condensación.....	68
4.4.5.1. Efectos del catalizador.....	68
4.4.5.2. Efectos estéricos e inductivos.....	68
4.4.5.3. Efecto del solvente.....	69
4.5. Cinética Del Sol-Gel.....	69
4.5.1. Evolución estructural.....	70
4.6. Características de los óxidos de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂	70
4.6.1. Propiedades de los óxidos.....	70
4.6.2. Propiedades de la alúmina (Al ₂ O ₃).....	71
4.6.3. Propiedades de la Titania (TiO ₂).....	73
4.6.4. Propiedades de la Sílice (SiO ₂).....	74
4.6.5. Propiedades del óxido de Zirconio (ZrO ₂).....	75

4.7. Referencias.....	77
Capítulo 5. Fundamentos Teóricos De La Espectroscopía De Materiales y Propiedades Texturales.	81
5.1. Espectroscopía.	81
5.2. Rayos X.	83
5.3. Espectroscopia Infrarroja De Transformada De Fourier (FTIR).....	84
5.4. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis.).....	86
5.5. Propiedades texturales.	86
5.6. Adsorción De Gases y Vapores Sobre Sólidos.	87
5.7. Tipos De Adsorción.....	88
5.8. Naturaleza Del Adsorbente y Del Gas Adsorbido.....	89
5.9. Clasificación y Tipos De Poro.....	89
5.10. Superficie interna y externa.	90
5.11. Clasificación de las isothermas de adsorción.	91
5.12. Área superficial.....	93
5.12.1. Método BET.....	93
5.12.1.1. Determinación del área superficial por el método BET.	94
5.12.2. Área superficial por el método de Langmuir.	94
5.13. t-Plot Para La Caracterización De La Microporosidad.....	97
5.14. Método De Harkins y Jura.	98
5.15. Método DH. [30]	99
5.15.1. Teoría del método DH.	99
5.16. Método BJH. [35].....	100
5.17. Método HK. [22].....	101
5.18. Microscopía electrónica.	102
5.18.1. Microscopio electrónico.....	102
5.19. Referencias.....	103
Capítulo 6. Fase experimental De Los Sistemas Híbridos SiO₂ – TiO₂, SiO₂ – ZrO₂ y SiO₂ – Al₂O₃	105
6.1. Reactivos.	105
6.2. Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ y SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , con 5% de PDMS.	106

6.3. Preparación de la solución Stock.	106
6.3.1. Quelación de Titanio (sol 3).	107
6.3.2. Quelación de Zirconio (sol 3).....	107
6.3.3. Quelación de Aluminio (sol 3).	107
6.4. Preparación del sistema SiO ₂ -5%PDMS-M(TiO ₂ ,ZrO ₂ ,Al ₂ O ₃)	107
6.5. Preparación del sistema SiO ₂ -15%PDMS-M(TiO ₂ ,ZrO ₂ ,Al ₂ O ₃)	108
6.6. Preparación del sistema SiO ₂ -25%PDMS-M(TiO ₂ ,ZrO ₂ ,Al ₂ O ₃)	110
Capítulo 7. Análisis Y Discusión De Resultados.	112
7.1. Caracterización de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).	112
7.2. Caracterización por espectroscopia UV-Vis.	115
7.3. Caracterización De Propiedades Texturales.....	117
7.4. Isotermas de adsorción.	117
7.5. Estudio Termogravimétrico.....	119
7.6. Referencias.....	121
Capítulo 8. Conclusiones.	122
Glosario.	124

Resumen.

En los últimos años el desarrollo tecnológico ha requerido de la creación de nuevos materiales, que para cumplir la función para los que son destinados, se requieren que sean cada vez más sofisticados y especiales. Debido a esto, en la ingeniería se ha desarrollado una rama: denominada Ciencia de Materiales, que se apoya en los principios de Química, Física e Ingeniería, para desarrollar nuevos materiales con aplicaciones específicas. La Ciencia de los Materiales cuenta con un proceso experimental el cual se ha venido integrando simultáneamente en la investigación, se trata del proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos $[M (OR)_n]$ empleados como precursores en disolventes alcohólicos, cuando se emplean alcóxidos metálicos, las reacciones de hidrólisis-condensación generalmente conducen a la formación de los óxidos correspondientes, como precipitados. El proceso Sol-Gel produce materiales muy puros sin la demanda de grandes cantidades de energía, permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes a partir de los cuales se pueden obtener materiales vítreos, este proceso consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico en una gelatina o precipitado por medio de reacciones químicas que generalmente se llevan a cabo a temperatura y presión ambiente. Un aspecto de importancia tecnológica del proceso sol-gel es la posibilidad de preparar sólidos amorfos en sistemas donde es difícil preparar mezclas homogéneas por fusión de los óxidos correspondientes. El sistema polimérico Si-PDMS-M (M = Ti, Zr y Al), fue preparado a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS), Polidimetilsiloxano (PDMS, componente orgánico) a diferentes concentraciones, y como precursores metálicos se utilizaron Propóxido de Titanio $Ti(OEt)_4$, Butóxido de Zirconio $Zr(OPr^n)_4$, y Tri-sec-Butóxido de Aluminio $Al(OBu^s)_3$ respectivamente.

En el presente trabajo de tesis se desea desarrollar una estrategia experimental para obtener sistemas poliméricos híbridos de Si-PDMS-M, (M = Ti, Zr y Al) usando el proceso sol-gel, para producir soles homogéneos, transparentes estables, para que los sistemas sean estables es necesario controlar la reactividad química de los precursores metálicos. El control de la reactividad química se puede lograr empleando agentes quelantes. Los precursores de Ti, Zr y Al fueron estabilizados químicamente usando acetilacetona (2,4 pentanodiona, acacH) con el fin de disminuir las velocidades de hidrólisis y condensación y evitar la precipitación. Los soles fueron caracterizados por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Ultravioleta Visible, estudio Termogravimétrico TG y Adsorción/Desorción de N_2 .

Justificación.

Una característica relevante del método sol-gel es la baja temperatura requerida en el proceso. Esto abre muchas posibilidades en el campo de los materiales compuestos orgánico-inorgánicos. Al principio este tipo de materiales se prepararon tratando de encontrar un nuevo método para obtener geles monolíticos, mejorando además sus propiedades mecánicas. En 1985 se publicó la preparación de un nuevo tipo de material a partir de la reacción entre el TEOS y PDMS, a los que se conoce como ORMOSIL (ORganic MODified SILicate), son materiales en los que la fase orgánica e inorgánica están enlazada, son objeto de interés en el ámbito de la ciencia y la tecnología. Estos materiales tienen importantes aplicaciones, tales como la formación de membranas permeables, laminas repelentes al agua, geles conductores de iones, dispositivos ópticos, etc.

Objetivo general.

Se pretende desarrollar una técnica experimental para preparar soles híbridos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con PDMS) a partir del proceso sol-gel.

Objetivos específicos.

1. Preparación de las disoluciones (soles) en el laboratorio.
2. Estudio de las variables que determinan la estabilidad y homogeneidad de las disoluciones (pH, temperatura, concentración de la fase orgánica, cantidad de agua empleada en la hidrólisis, tamaño de las moléculas precursoras, relaciones molares, etc.).
3. Establecer una estrategia experimental que permita obtener a macroescala soles homogéneos con el mayor contenido de componente orgánico.

Hipótesis de trabajo.

Tomando en cuenta las características porosas de los materiales sintetizados mediante el proceso sol-gel, suponemos que la selección de una relación molar adecuada de TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Propóxido de Titanio $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$, Butóxido de Zirconio $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ y Tri-sec-Butóxido de Aluminio $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ como precursores, y la cantidad idónea de PDMS (componente orgánico), permitirán obtener sólidos con una distribución estrecha de diámetro de poro en el orden de microporos y mesoporos (entre 2 y 5 nm).

Capítulo 1. Introducción.

Una de las características del proceso sol-gel como se ha mencionado es la baja temperatura que requiere. Esto abre un gran número de posibilidades en el campo de los materiales compuestos orgánico-inorgánico. En un inicio, este tipo de materiales se preparó tratando de encontrar un nuevo método para conseguir geles monolíticos, con mejores propiedades mecánicas. En 1985, Wilkes publicó la preparación de un nuevo tipo de materiales, a los que denominó "Ceramers", a partir de la reacción entre el TEOS (Tetraetilortosilicato) y el PDMS (Polidimetilsiloxano). De manera independiente en el mismo año Schmidt los denominó "Ormosiles" (silicatos modificados orgánicamente), a este tipo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos que desde entonces han sido objeto de interés en el ámbito de la ciencia y tecnología del sol-gel.

Se pueden preparar materiales de flexibilidad gradual, dependiendo de la concentración de grupos orgánicos, de mayor resistencia térmica que la mayoría de los polímeros orgánicos y mayor elasticidad que los xerogeles, lo que favorece la monoliticidad.

Los ormosiles preparados a partir de TEOS y distintos derivados del PDMS han sido los más estudiados. Los enlaces entre las cadenas de PDMS y la red de sílice proporcionan al material un comportamiento elástico que depende de la composición y de las condiciones de preparación.

La preparación y propiedades de los sono-ormosiles fueron primero investigadas por el grupo de Mackenzie, estudió su cinética para determinar la influencia de ultrasonidos de alta potencia en las reacciones.

El tiempo de gelificación se ve reducido por los ultrasonidos en función de la energía aplicada, los sono-ormosiles poseen densidades mayores que los preparados por el método clásico y son térmicamente más estables debido al aumento que se produce en el grado de copolimerización por la acción de los ultrasonidos.

En comparación con otros materiales, los sono-ormosiles son mucho más duros que los plásticos orgánicos. A partir de un modelo propuesto por Iwamoto y Mackenzie, se predicen mayores valores de la dureza Vicker para sistemas basados en Al_2O_3 y ZrO_2 , pero también se prevén mayores dificultades de procesado.

La fase orgánica, se ha correlacionado con las características texturales de los sono-ormosiles, obtenidas mediante experimentos de adsorción de nitrógeno. La porosidad de estos sono-ormosiles depende estrechamente de la

concentración de fase orgánica, de modo que se obtienen materiales microporosos para bajas concentraciones, mesoporosos a medida que se incrementa la concentración de la fase orgánica, y no porosos en el rango de los micro y mesoporos para altas concentraciones de componente orgánico. Es posible optimizar la proporción orgánica, encontrando un equilibrio entre la elasticidad que dicha fase le confiere al material y la porosidad deseada [1].

La preparación de sistemas SiO_2 -PDMS- TiO_2 , SiO_2 -PDMS- ZrO_2 y SiO_2 -PDMS- Al_2O_3 , mediante el proceso sol-gel es de gran interés en varias áreas de la ciencia de materiales tales como: cristales resistentes a los álcalis, cerámicas, refractarios, vidrios cerámicos o, como la preparación de membranas ultramicroporosas para la separación de gases [2].

Estos materiales tienen importantes aplicaciones, tales como la formación de membranas permeables, láminas repelentes al agua, geles conductores de iones, dispositivos ópticos, etc. [3] A su vez, son de gran utilidad para emplearlos como matrices para incorporar moléculas orgánicas, ya que este tipo de matrices disminuye algunas de las interacciones que, a menudo tienen lugar entre moléculas orgánicas y matrices inorgánicas.

1.1. Referencias.

- [1] <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/sonoOrmosiles.html>.
- [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, p. 6.
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, The sol-gel Science; The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego 1990, p. 1-50.

Capítulo 2. Fundamentos Del Proceso Sol-Gel.

2.1. Antecedentes Históricos.

Los procesos cerámicos basados en la química datan del año 4000 a. C.; el concepto de control de forma y estructura molecular de cerámicos y vidrios para aplicación de la química de sol-gel, surgió con los estudios de Bergman en 1779, Ebelman en 1846 y Graham 1864, con geles de sílice y con 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 preparado fue de SiCl_4 y alcohol por Ebelman [3], quien descubrió que el componente gelificaba cuando se exponía a la atmósfera. Sin embargo, estos materiales solo fueron de interés para los químicos casi un siglo después. En la década de los treinta Geffcken reconoció que los alcóxidos son usados en la preparación de películas de óxido, este proceso fue desarrollado por la compañía Schott Glass en Alemania [4].

Los geles inorgánicos de sales acuosas han sido estudiados por largo tiempo. Graham, demostró que el agua en gel de sílice puede ser intercambiada por disolventes orgánicos, considerando al gel como un sol coagulado con cada una de las partículas rodeadas por una capa de agua absorbida, o como una emulsión [5]. La estructura de la red de gel de sílice fue muy aceptada en los años 30, gracias a las aportaciones del trabajo de Hurd [6], quien mostró que estas redes están constituidas de un esqueleto polimérico de ácido silícico encerrando una fase líquida continua. El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles fue desarrollado por Kistler en 1932 [7], 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 prepararon soluciones de tetraóxido de silicio y sales de nitrato primariamente para estudios de equilibrio de fase, donde son esenciales las muestras homogéneas [8], de este estudio se obtuvo un vidrio más homogéneo, que los mejores vidrios, que eran obtenidos después de tres sucesivas operaciones de fusión y triturado de muestras preparadas en la manera convencional de óxidos individuales [9].

Para prepara un nuevo material por el proceso sol-gel: la hidrólisis del precursor Tetraetilortosilicato (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), en condiciones ácidas para obtener sílice (SiO_2), en forma de vidrio, fibras probablemente extraídas del gel viscoso e incluso de cristales monolíticos ópticos o aleaciones formadas. Sin embargo, requiere grandes tiempos de secado, que son necesarios para evitar la fractura de los geles de sílice en un polvo fino.

En 1930, la tecnología sol-gel comercial, era en la aplicación de soluciones de alcoxilano parcialmente hidrolizadas, para la impregnación de piedra porosa,

concreto y ladrillo; así como en cementos dentales y en revestimientos de sílice en el interior de bombillas y tubos catódicos. En la década de los 40, aparecieron otras aplicaciones comerciales derivadas del proceso sol-gel como: capas antirreflectoras de vidrio y catalizadores. Una constante en el desarrollo catalítico era el empleo de alcóxidos como precursores para ayudar al control de la homogeneidad en sistemas metálicos multifases.

A partir de 1950, se lograron procesos comerciales para revestimientos de películas delgadas de antirreflexión de $TiO_2 / SiO_2-TiO_2-SiO_2$ en espejos retrovisores de automóviles y ventanas de pantalla.

A mitad de 1950, se alcanzaron niveles más altos de homogeneidad química en geles coloidales, el método sol-gel fue usado para sintetizar nuevas composiciones de óxidos en cerámicas involucrando (Si, Ti, Zr, Al entre otros), este método no puede aplicarse a los métodos tradicionales para la obtención de polvos cerámicos. En este período se desarrollaron comercialmente polvos de sílice coloidal, es decir, las esferas Ludox, empleando amoníaco como un catalizador para la reacción de hidrólisis, para controlar la morfología y tamaño de los poros, produciendo así los llamados polvos esféricos de sílice; el tamaño final de estos polvos es función de la concentración de agua y amoníaco; del tipo de alcóxido de silicio (TMOS, TEOS, etc.), del disolvente empleado (por lo general se utiliza un alcohol: metanol, etanol, propanol), y de la temperatura de reacción [10]. La industria de la cerámica comenzó a mostrar interés en estos geles a finales de la década de los 60 y principios de los 70, como lo mencionan Mackenzie [11] y Amara [12].

El proceso sol-gel ha tenido un auge desde los años 80 a la fecha, para preparar óxidos inorgánicos de cualquier tipo para diversas aplicaciones, empezando por vidrios ópticos, para producir geles de sílice muy porosos que podrían emplearse como desecantes, absorbentes y catalizadores. Los soportes de sílice en catalizadores se preparan por impregnación de geles de sílice, parcialmente secos empleando compuesto de Pt o Fe. A mediados de la década de los 80, alrededor de 50 productos ópticos estaban fabricándose con capas de sol-gel. Así mismo, se prepararon bajo condiciones de secado supercrítico, monolitos de sílice de muy baja densidad, llamados aerogeles, que derivó en la producción de monolitos de vidrio de sílice totalmente densos, y la preparación de piezas monolíticas de transición ópticamente transparentes de alúmina por el proceso de sol-gel. Estas demostraciones prácticas de la producción de nuevas formas de materiales que tienen propiedades únicas, coinciden con la identificación creciente de polvos procesados con materiales que tienen limitaciones inherentes en homogeneidad debido a la dificultad en el control de la aglomeración [13].

En la última década, la química del proceso y los mecanismos físicos involucrados en las etapas de formación de los geles (hidrólisis y polimerización), ha sido estudiada con intensidad para lograr avances tecnológicos que ponen a la vanguardia este método en el mundo de la nanotecnología. Este método ha sido

usado para obtener nuevas composiciones de vidrios y cristales, sistemas cerámicos, fibras ópticas, películas delgadas y biomateriales para nanomedicina entre muchos otros. Con esta tecnología es posible realizar arquitectura supramolecular, ensamblando átomos y moléculas y así preparar compuesto nanoestructurados.

Podemos decir que la tecnología de sol-gel precedió a la ciencia de sol-gel, pero los estudios fundamentales son ahora las aplicaciones prácticas, cada fase del proceso sol-gel se estudió estrechamente con la intención de tener de una mejor comprensión del mismo, y que nos llevara a desarrollar nuevos y mejores materiales o productos [14].

2.2. Bases Teóricas Del Proceso Sol-Gel.

Antes de conocer el proceso sol-gel, tenemos que saber, los fundamentos teóricos que hacen que este proceso se lleve a cabo. A continuación se mencionan sus fundamentos principales.

2.2.1. Coloide.

Un coloide es un sistema heterogéneo o una suspensión de partículas diminutas entre las interfases y las fases, las cuales están en forma de partículas finamente divididas o en gotitas, aun 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 contribuyen a la unidad distintiva o fase dispersa.
2. Las partículas se distribuyen en un medio continuo (fase continua o dispersante).
3. Tiene 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 de fase dispersa tienen diámetros entre 10^{-6} y 10^{-4} mm [15]. Estas sustancias (sílice, alúmina, dextrina, colas, gomas, etc.), no cristalizan y sus disoluciones (coloidales o seudodisoluciones), no se difunden a través de una membrana orgánica como lo hacen los cristaloides. En dichas disoluciones 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 conductividad eléctrica y la posibilidad de una neutralización eléctrica, la cual implica su coagulación (floculación) o su precipitación. Una disolución coloidal se

llama sol (hidrosol si es en agua); un coloide precipitado se llama gel (hidrogel si es en agua) [16].

2.2.2. Generalidades de los Coloides.

La estabilidad de una dispersión coloidal está especialmente condicionada por los fenómenos que tienen lugar en las interfases, entre la fase dispersa y el medio dispersante y, en consecuencia, por la extensión de la interfase o bien por la superficie efectiva de las partículas dispersas, que dependen de la subdivisión de la materia dispersa. La posibilidad de interacción con el medio dispersante ésta relacionada con la extensión de la superficie, pero no es ésta la única causa; ya que los átomos que constituyen la capa superficial, asimétricamente equilibrados por las fuerzas de cohesión y la fase dispersante con la cual se ponen en contacto tienden a interactuar. No es difícil suponer 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 (la mayoría de las veces con un bajo número de partículas). Este hecho está plenamente justificado por 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 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 que sirven para justificar la estabilidad de una suspensión coloidal, uno de ellos es la solvatación que tiene un papel determinante. Basándose en la estabilidad que las suspensiones coloidales adquieren como fase dispersa, se pueden dividir los coloides en:

Liófbicos: no subsiste la afinidad de interacción entre partículas y la fase dispersante. Por lo tanto su estabilidad es muy relativa y depende únicamente del efecto repulsivo de la carga eléctrica homóloga adquirida por las partículas, (coloides que repelen al disolvente también llamados soles).

Liófilicos: la interacción que existe entre los componente de este sistema disperso de coloides, les confiere una mayor estabilidad, condicionada por la carga eléctrica y la solvatación de las partículas dispersas (coloides que atraen al disolvente también llamados geles).

Hidrófilos: Las sustancias que forman estos coloides son de naturaleza orgánica cuyas moléculas están constituidas por la larga cadena hidrocarbonada con un grupo polar en uno de los extremos. Estas sustancias se disuelven en agua, ya que se forman enlaces de hidrógeno entre el grupo polar y las moléculas de agua, pero no son solubles cuando la parte hidrocarbonada es larga, ya que esta no es atraída por las moléculas de agua. Estas dos fuerzas opuestas, hacen que las moléculas se agrupen en pequeñas partículas, de tal forma que los grupos polares se orientan hacia la superficie y las partes hidrocarbonadas, hacia el interior de las partículas. Los soles hidrófilos suelen ser reversibles, es decir, cuando precipitan y el líquido dispersivo se evapora, el líquido resultante se puede transformar de nuevo en una dispersión coloidal. A veces, para conseguir esta transformación es necesario un suave calentamiento.

La coagulación de algunos soles hidrófilos, da lugar a la formación de un producto que contiene gran parte del líquido dispersante y que recibe el nombre de gel, la formación del gel, se debe a dos factores principalmente:

1. El hinchamiento de las partículas coloidales.
2. La captura de gran parte del líquido de dispersión.

Los geles de algunas sustancias cuyos enrejados se forman por fuerzas débiles de Van der Waals, son bastante inestables y basta una leve acción mecánica para convertirlos de nuevo en soles.

Esta transformación de gel-sol, que suele ser reversible, recibe el nombre de tixotropía (las dispersiones coloidales acuosas de glicógeno).

Hidrófobos: se les conoce así a estos coloides por que la fase dispersante es agua (las dispersiones de *Au* o de *AgCl* en agua). En las dispersiones estables de coloides hidrófilos, existe un perfecto equilibrio entre moléculas iguales y las fuerzas atractivas entre moléculas distintas. Cuando las últimas son mayores que las primeras se forma una disolución verdadera. Sin embargo, cuando las fuerzas de atracción entre moléculas iguales es mayor que entre moléculas no se forma la dispersión, a no ser, que se añada una sustancia estabilizadora. La estabilización se consigue de dos formas:

1. Coloides protectores: son coloides hidrófilos y su acción estabilizadora se debe a la formación de una capa mono-molecular que rodea a las gotitas del coloide hidrófobo.
La parte hidrocarbonada esta dirigida hacia dentro atraídas por las moléculas del aceite y los grupos polares, están dirigidos hacia la superficie atraídos por el conjunto de moléculas de agua.
2. Absorción de iones: Tiene lugar en coloides hidrófobos de naturaleza inorgánica. Al formarse las partículas coloidales, éstas, adsorben iones, presentes en el medio dispersivo. Esta adsorción es selectiva, las partículas solo adsorben iones. Como resultado de esta adsorción selectiva, las partículas coloidales, se cargan eléctricamente. Esta carga es variable aunque siempre del mismo signo, entonces las micelas se repelen entre si, evitando que se unan unas con otras.

La solvatación presente en las dispersiones coloidales liófilas hace que estas se diferencien de las hidrófobas; las primeras son más sensibles a la acción floculante de los electrolitos. En los coloides liófilos hay una superficie neta de separación entre las partículas y el medio continuo, a diferencia de los coloides liófilos. Por lo tanto al microscopio electrónico ó al ultramicroscopio, es más viable la delimitación de las partículas de la fase dispersa en las dispersiones liófilas que en las liófilas [17].

2.2.2.1. Propiedades.

Las dimensiones de la mayoría de los coloides están entre los 5 y los 1000 nm. En este intervalo sólo se encuentran dos dimensiones la (geometría fibrilar) o la (geometría laminar), y pueden observarse las propiedades únicas debidas a la alta tensión superficial. Para los sistemas altamente dispersos que no exhiben una relación particularmente alta de área superficial a cierto volumen, un factor de dispersión expresa la relación que existe entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos en la partícula [18].

2.2.2.2. Clasificación de los Coloides.

Los coloides formados por partículas sólidas pueden ser soles, soles sólidos y aerosoles, dependiendo si el medio de dispersión es líquido, sólido o gaseoso. La partículas pueden ser también líquidas o gaseosas, es decir, gotitas o burbujas de dimensiones coloidales como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de coloides [19].

NOMBRE	PARTÍCULAS	MEDIO	EJEMPLO
Sol	Sólidas	Líquido	Tinta, Gelatina
Aerosol	Sólidas	Gas	Humo, Polvo
Emulsión	Líquidas	Líquido	Leche, Mayonesa
Emulsión Sólida	Líquidas	Sólido	Ópalo
Aerosol Líquido	Líquidas	Gas	Niebla, Vaho
Espuma	Gaseosas	Líquido	Merengue, Espuma
Espuma Sólida	Gaseosas	Sólido	Pómez, Lava

Entre todos los tipos de coloides, los soles son los de mayor importancia y pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- 1) *Soles moleculares*, formados por moléculas gigantes (macromoléculas sueltas) dispersas en un líquido, y.
- 2) *Soles micelares*, constituidos por micelas o agregados de moléculas pequeñas, de iones o de átomos, asociados por fuerzas de cohesión del tipo Van Der Waals.

Los coloides se clasifican en:

- **Inorgánicos:** Son dispersiones coloidales de metales, no metales, de óxidos o hidróxidos, de sales, etc.
- **Orgánicos:** Son dispersiones coloidales homopolares, heteropolares, de oxocompuestos.

La mayoría de los soles de naturaleza orgánica (proteínas, celulosa, almidón, caucho y polímeros sintéticos), son moleculares y por el contrario, prácticamente todos los inorgánicos son micelares [19].

2.2.2.3. Caracterización.

La distribución del tamaño de partícula, la forma y morfología se determinan mediante microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Las técnicas indirectas incluyen la sedimentación, la centrifugación y los métodos de difusión. El área superficial se determina por adsorción de gas o soluto. El grado de cristalización se obtiene por difracción de rayos X.

2.2.2.4. Preparación de 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 [20].

2.2.2.5. Peligros.

Las explosiones de polvos y la combustión espontánea son peligrosas en materia seca finamente dividida. Algunas sustancias coloidales pueden causar daños a la salud, por ejemplo, congestiones alérgicas a corto plazo (asma) o efectos a largo plazo (asbestosis, mal del pulmón negro, etc.) [21].

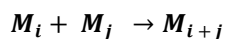
2.2.3. Peptización.

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 electrolito 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 electrolitos, ya que la adsorción en la interfase es el fenómeno fundamental de su mecanismo. Los compuestos no iónicos tienen una acción peptizante (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 liófilo.

Como se ha indicado, en lugar de obtener suspensiones coloidales por dispersión, pueden conseguirse por agregación de partículas mucho más pequeñas hasta superar el límite inferior del espectro dimensional de las partículas coloidales. Una 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 acetónica 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 [22].

La policondensación consiste en la unión de moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación o amidación, principalmente. Se efectúan con eliminación de una molécula, que generalmente es el agua, pero puede ser un hidrácido, amoníaco u otro compuesto. Las reacciones de policondensación se producen por simple calentamiento o por acción de los mismos catalizadores empleados para reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consiste en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña, o entre dos cadenas en crecimiento y se representan generalmente de la siguiente manera:



Donde i y j pueden variar desde la unidad a valores muy grandes.

Más que reacciones de polimerización son reacciones en cadena que se desarrollan rápidamente y reaccionan por etapas en donde las moléculas crecen todas progresivamente y en conjunto.

Si se interrumpe una poliadición, además de las moléculas monómeras que no han reaccionado, hay también macromoléculas que han alcanzado ya su grado de polimerización definitivo. Por el contrario, la interrupción de una reacción de policondensación muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de reacción.

Todas las moléculas puestas en juego participan prácticamente en la reacción de policondensación desde su principio y el peso molecular de las macromoléculas podría alcanzar teóricamente un valor extremadamente grande en función únicamente de la duración de la reacción y del desplazamiento de los equilibrios de eliminación, por ejemplo; del agua formada, teóricamente se puede incluso concebir que al final el medio reaccionante no contiene más que una sola macromolécula.

En algunos casos, parece que hay una disminución de la reactividad de los grupos funcionales que llevan las macromoléculas, cuando su grado de policondensación se hace extremadamente grande, por consiguiente es preciso considerar que el componente que se elimina en el curso de la reacción, por ejemplo, el agua, tiene cada vez más dificultad para separarse del medio cuya viscosidad crece rápidamente cuando el grado de polimerización aumenta, lo que limita los equilibrios de policondensación, la presencia de impurezas monofuncionales o de moléculas polifuncionales en exceso, limita el grado de policondensación.

Otra distinción entre las reacciones de policondensación reside en la composición centesimal del polímero. Para las reacciones de poliadición, no se toman en cuenta los grupos terminales de las macromoléculas, cuya influencia no se considera cuando el grado de polimerización es suficientemente grande, la composición centesimal del polímero es la misma que la del monómero. Por el contrario, las reacciones de policondensación se efectúan con eliminación de un compuesto químico, y la composición centesimal del polímero difiere de la de los monómeros o de la mezcla de moléculas pequeñas que constituyen el sistema inicial. Hay que señalar que la policondensación de moléculas bifuncionales engendra macromoléculas lineales, mientras que la presencia de moléculas trifuncionales o polifuncionales conduce a la formación de una red macromolecular tridimensional [23].

2.2.4. Estado coloidal.

Es una dispersión estable y homogénea entre dos o más sustancias inmiscibles entre sí, que constituyen un sistema de una fase muy distribuida y otra llamada medio dispersante. La fase dispersa se encuentra dividida en múltiples y diminutas entidades químicas llamadas micelas que llevan una carga positiva o negativa, de acuerdo con la naturaleza del coloide y adoptan la forma de esferillas. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas (las cuales tienen dimensiones comprendidas entre $0.5E-3$ y 0.2μ), de las cuales se pueden hacer materiales cerámicos [24].

2.2.5. Sol.

Es una solución coloidal, de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas (generalmente de 1000 Å de diámetro), para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. El sol será una sal, generalmente inorgánica disuelta; la solución será homogénea y estará sobresaturada.

2.2.6. Gel.

Es el nombre que se le da al precipitado (sistema polimérico, el cual ha sido formado por una polimerización química a partir de un alcóxido de silicio líquido), que se forma en una disolución coloidal, cuando se coagula el coloide por tratamiento apropiado, por ejemplo, por la adición de sales ó de ácidos. Cuando el agua forma parte del sistema coloidal, el precipitado formado se llama hidrogel. El coloide en suspensión recibe el nombre de sol y, tratándose de una solución coloidal a base de agua, recibe el nombre de hidrosol.

Un gel puede producirse por reacción química o por coagulación de una suspensión coloidal (sol), mediante adición de electrólitos adecuados. El repentino descenso de la temperatura favorece la formación del gel [25]. El término gel comprende numerosas combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en las siguientes categorías:

- a) Estructuras laminadas bien ordenadas.
- b) Redes poliméricas covalentes que están completamente desordenadas.
- c) Redes de polímeros formados a través de agregación física que están predominantemente desordenadas.
- d) Estructuras particulares desarregladas.

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.

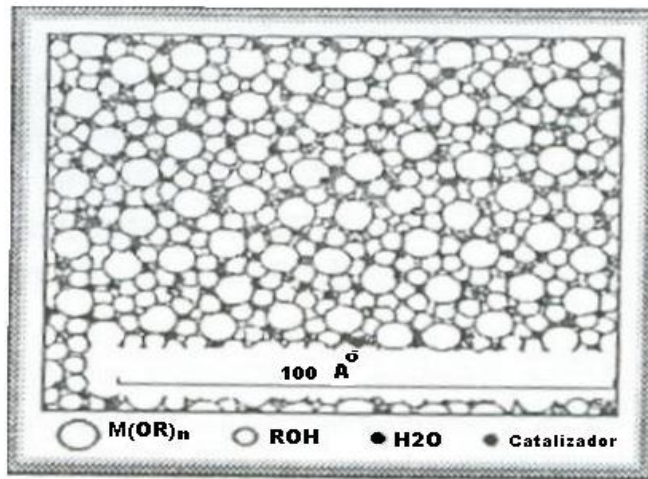
Entre los geles orgánicos, existen la gelatina, algunos jabones, etc.; y entre los inorgánicos, las arcillas nos ofrecen un ejemplo clásico. El paso de sol a gel, o sea, la transformación de una suspensión coloidal fluida en una masa gelatinosa elástica, tiene lugar mediante un efecto térmico muy moderado. El paso inverso, de gel a sol, puede producirse por efecto mecánico directo (agitación) o por la acción de ultrasonidos.

2.3. Proceso Sol-Gel.

Para establecer los principios fundamentales del proceso sol-gel se requiere explorar áreas de la física (geometría fractal y teoría de la percolación), química (mecanismos de hidrólisis y condensación) y cerámicas (sinterización y relajación estructural). Este proceso se define como la formación de materiales cerámicos por preparación de un sol, gelación del sol, y remoción del solvente, esto se refiere de forma general. El sol puede producirse desde precursores inorgánicos u orgánicos (nitratos o alcóxidos) y puede consistir en partículas densas de óxido o grupos de polímeros. También es común expandir la definición de cerámicas para incluir materiales orgánicamente modificados, frecuentemente llamados ORMOSIL o CERAMERS [26].

El proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos u orgánicos que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea o Sol, compuesta principalmente por alcóxidos metálicos, agua, catalizador y disolvente, para transformarse en un gel a través de un proceso de polimerización con el fin de obtener un sólido poroso. Estos componentes en conjunto forman una solución coloidal (Figura 2). Deja de llamarse sol una vez que se han realizado una serie de reacciones químicas para convertirse en Gel; cabe señalar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas (moléculas pequeñas que interactúan unas con otras debido a fuerzas intermoleculares, formando conjuntos agregados de dimensiones coloidales) formadas en el sol durante la reacción.

Figura 2. Disolución coloidal [27].



El proceso sol-gel es una suspensión coloidal en donde la fase dispersa es pequeña (1-1000 nm), las fuerzas gravitatorias son insignificantes y las interacciones dominadas por fuerzas de corto alcance, y emergen a la superficie. El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede llamarse niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido, todos estos tipos de coloides se pueden usar para generar polímeros o materiales cerámicos. Un cerámico se define comúnmente señalando que no es: metálico e inorgánico; así incluimos todos los óxidos de metal, nitritos y carburos, ambos cristalinos y no cristalinos. En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de un coloide tienen de un elemento metaloide o metal rodeado por diversos ligandos.

El proceso sol-gel es una ruta química que ofrece la oportunidad de preparar sólidos amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla, a bajas temperaturas en sistemas en que son difíciles de 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.

Este proceso tiene la particularidad de formar geles altamente porosos (hasta un 90%), que en aplicaciones catalíticas ofrece una gran ventaja, ya que proporciona una mayor área superficial. Existen dos rutas del proceso de sol-gel que han atraído un gran interés desde mediados de la década de los 70 para la síntesis de materiales cerámicos. El primero es: el proceso sol-gel de compuestos metal-orgánicos, específicamente, alcóxido y el segundo se refiere al método coloidal [28].

2.4. Rutas.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos rutas principales [29]:

1. La ruta suspensión coloidal.
2. 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 [30]. En la 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 debido a un efecto electrolítico, denominado, gelación física.

Otros investigadores como Partlow y Yoldas [31] han señalado que la densidad de empaque pueda variar en el tiempo de gelación (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 (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 incluye 2 pasos:

1. La hidrólisis parcial de los componentes metal-orgánicos (alcóxidos metálicos) introduce los grupos funcionales activos (OH), a los átomos del metal.
2. Estos, 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 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 obtenerse en diferentes maneras; por ejemplo:

- a. Adición lenta de agua o una solución *Agua/Alcohol* a una solución alcohólica del alcóxido.
- b. Producción *in situ* de agua a través de una reacción de esterificación por adición de ácido orgánico a la solución del alcóxido.
- c. Disolviendo una base o 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. El modelo de carga parcial predice algunos aspectos de las reacciones de la polimerización inorgánica dado por Livage y Henry [32]. Los sistemas de sílice pueden ser controlados, 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.

2.5. Etapas.

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

1. Preparación del gel.
2. Postgelación.

2.5.1. Preparación del gel.

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 interactúa 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.

2.5.1.1. 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:

- a. Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b. Naturaleza del solvente, así como de la solubilidad de los reactivos en el mismo.
- c. Cantidad de agua adicionada.

- d. pH de la reacción, el cual depende del tipo de catálisis que se emplee (ácida o básica).
- e. 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 convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. El cambio es gradual, pero se puede obtener rápidamente, se observa cualitativamente con facilidad cuando la disolución ya no fluye.

Los geles, algunas veces son definidos como "*fuertes*" y "*débiles*" de acuerdo al enlace de la fase sólida, dependiendo si éste 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.

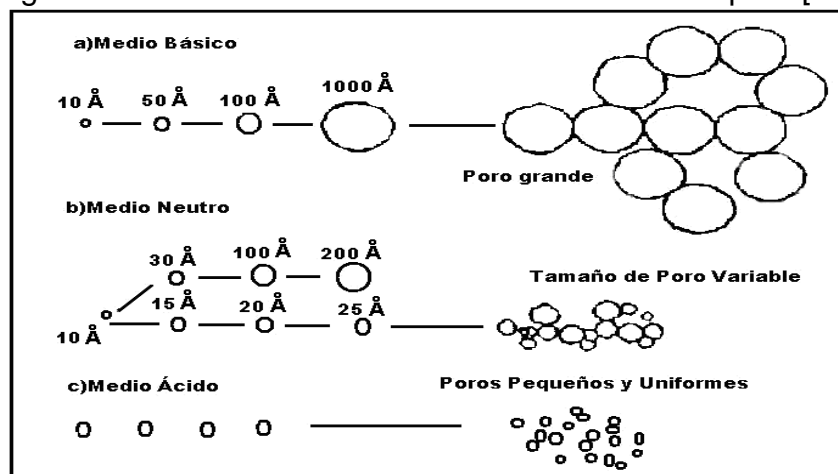
Otra manera de definir el punto de gel, es considerar el período en el que el sol se convierte en gel, a partir del momento en que se inicia la polimerización y hasta que se forma el último enlace del polímero; como en la práctica es difícil determinar en que momento finaliza el proceso, se considera 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 de gel no es una propiedad intrínseca del sol, sino que depende también del contenedor. 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.

La etapa de gelación o gelificación se puede llevar a cabo bajo condiciones ácidas (pH 3-6), básicas (pH 8-12) y neutras (pH 7). El empleo de catalizadores, ácidos, básicos o neutros en la hidrólisis es fundamental, dado que de éstos dependerán las características del gel, tales como su estructura, área superficial, tamaño y distribución del poro [33].

En medio básico, las partículas iniciales formadas por la solución homogénea, tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente, cuando se forma el gel se obtienen materiales macroporosos o de diámetros de poro grande (Figura 2). Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el

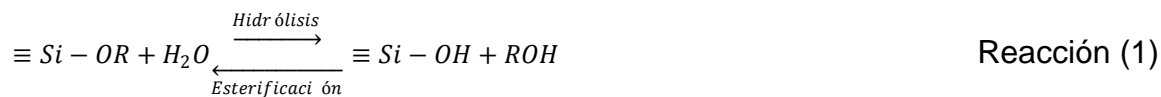
tamaño de la partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo tanto cuando el gel se forma tendrá poros grandes y pequeños que ocasionarán que la distribución de tamaño de poro no sea uniforme. Pero si el medio es ácido el tamaño de la partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, esta varía de 10 a 30 Å aproximadamente y los materiales que se obtienen finalmente son microporosos o de diámetro de poro pequeño [33].

Figura 2. Influencia del catalizador en el tamaño de poro [33].

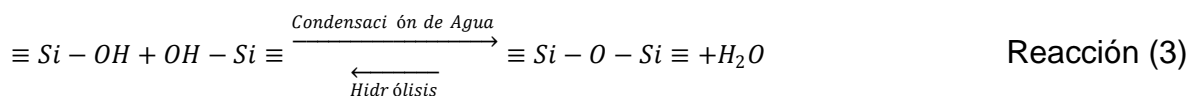
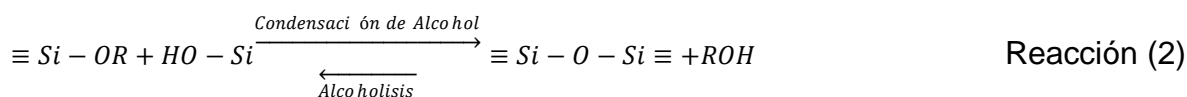


El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, empleando un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se emplea un catalizador ácido. Son tres las reacciones que se usan generalmente para describir el proceso sol-gel [34]:

Hidrólisis.



Condensación.



Donde R es un grupo alquil, C_xH_{2x+1} . La reacción de hidrólisis (Reacción 1), reemplaza grupos de Alcoxidos (OR) con grupos de hidroxil (OH). La reacción subsiguiente de condensación que involucra el grupo de silanol produce siloxanos

(Si-O-Si) mas el alcohol de subproductos (ROH) (Reacción 2) o agua (Reacción 3). A mayores condiciones, comienza la condensación (Reacciones 2 y 3) antes que la hidrólisis (Reacción 1) sea completa, porque el agua y los alcoxisilanos son inmiscibles, un solvente como el alcohol se usa normalmente como un agente para homogenizar. Sin embargo, los geles pueden estar dispuestos desde la mezcla de agua con alcóxido de silicio sin agregar el solvente [35], donde el alcohol que es un subproducto de la reacción de hidrólisis, es suficiente para homogenizar el sistema. Se debe notar que ese alcohol no es simplemente un disolvente. Como se indica por el reverso de las reacciones 1 y 2, puede participar en reacciones de esterificación o alcoholisis.

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

- a. pH de la reacción.
- b. Concentración de agua.
- c. Naturaleza del disolvente.
- d. Temperatura de reflujo.
- e. Tiempo de reacción

Algunos productos obtenidos de acuerdo a las velocidades relativas de hidrólisis y condensación se muestran en la tabla 2:

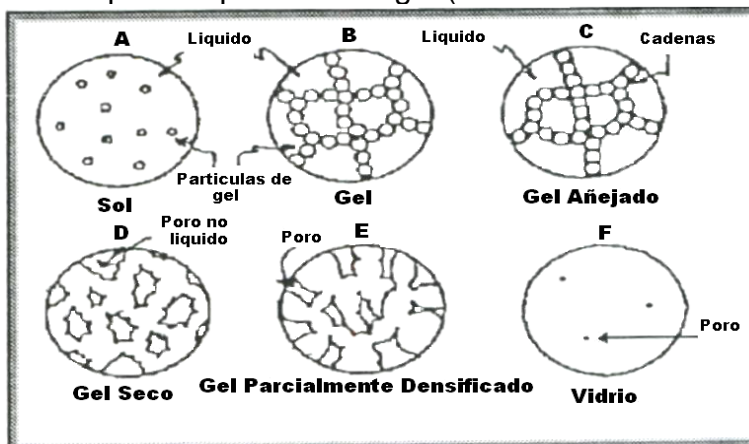
Tabla 2. Velocidades relativas de condensación e hidrólisis de algunos productos [36].

Velocidad de Hidrólisis	Velocidad de Condensación	Resultado	Ejemplo
Lenta	Lenta	Coloides/Soles	$Ti(Oam^t)_4/t AmOH$
Rápida	Lenta	Geles Poliméricos	$Ti(OBu^n)_4/AcOH$ $Ti(OPr^i)_4/HNO_3$
Rápida	Rápida	Gel Coloidal o Precipitado gelatinoso	$Ti(OPr^i)_4/i PrOH$
Lenta	Rápida	Precipitación Controlada	$Ti(OEt^t)_4/EtOH$

2.5.2. Postgelación.

Se presenta después del punto de gelación e involucra todos los fenómenos ocurridos al secar y dar tratamiento térmico a los geles, tales como evaporación del agua y disolvente, la desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel. Así como los cambios estructurales que sufre y que se muestran en la Figura 3.

Figura 3. Etapas del proceso sol-gel (cambios estructurales) [37].



La Postgelación puede dividirse en las siguientes etapas:

- Añejamiento.
- Secado y calcinación.

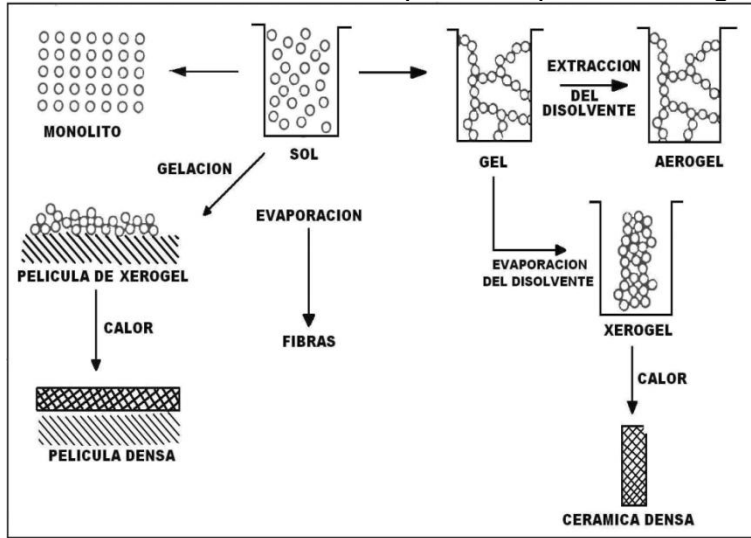
La etapa de añejamiento ocurre una vez formado el gel. Como en sus poros queda líquido atrapado, ocasiona que su estructura y propiedades continúen cambiando después del punto de gelación. En esta etapa pueden ocurrir simultánea o separadamente, policondensación, sinéresis (que es la contracción espontánea del gel como resultado de la expulsión de líquido de sus poros; esto se atribuye a la formación de enlaces por reacciones de condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución, reprecipitación y cambios de fase. Durante el añejamiento también hay cambio en las propiedades texturales del gel tales como: tamaño de poro, porosidad y área superficial. Existen otros factores que afectan el tamaño de poro como se resume en la tabla 3.

Tabla 3. Factores que influyen en el tamaño de poro, distribución y porosidad [38].

- Reactivos diferentes que contengan el mismo metal en el óxido metálico deseado.
- pH de la solución.
- Diferentes catalizadores con el mismo pH.
- Solventes.
- Otros aditivos como DCCA (agentes químicos controladores de secado) y filtros.
- Agua (H₂O)
- Concentraciones relativas de los componentes en la solución.
- Temperatura y tiempo.
- Presión
- Reactores cerrados y abiertos.

Para la etapa del secado y calcinación, uno de los cambios estructurales importantes ocurre cuando el secado es por evaporación, bajo condiciones normales que ocasionan una elevación de la presión capilar, que provocan el encogimiento de la red del gel. El gel resultante secado de esta manera es llamado un XEROGEL (xero significa seco) y que a menudo sufre una reducción en su volumen, por un factor de 5 a 10 comparado con el gel fresco húmedo original. Los productos importantes obtenidos por el sol y el gel se muestran en la Figura 4 [39].

Figura 4. Productos obtenidos a partir del proceso sol-gel [40].



2.6. Referencias.

- [1] A. Martínez D., A. Sánchez F., "Desarrollo de una estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir del proceso sol-gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2000, p. 26.
- [2] <http://www.buscom.com/advmat/GB114N.html>.
- [3] J. J. Ebelman, Ann. Rev. Phys. Chem., 57 (1946), p. 331.
- [4] W. Geffckenand, E. Berger. Patente Alemana 736 411 (Mayo 1939).
- [5] T. Graham, J. Chem. Soc., 17 (1864), p. 318-327.
- [6] C. B. Hurd, Chem Rev., 22 (1938), p. 403-422.
- [7] S. S. Kistler, J. Physi. Chem., 36 (1932), p. 52-64.
- [8] D. Roy, R. Roy, Am. Mineralogist 40, (1955), p. 147.
- [9] L. C. Klein, Sol-Gel Technology For The Films, Noyes Publications New Jersey, 1988, p. 2.
- [10] R. Kirk y D. Othmer., "Encyclopedia of Chemical Technology", 4^a, Vol. 2, John Wiley and Sons (1997), 1102, p. 21, 23, 24.
- [11] J. D. Mackenzie, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988), p. 162-168.
- [12] Ch. B. Amara, Journal of Material Synthesis and Processing, 3 (1995), p. 287-301.
- [13] Ref. [10] p. 22.
- [14] J. Zarzicki; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997), p. 17-22.
- [15] S. S. Martínez F., R. Muños D., "Síntesis y caracterización del sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 8.
- [16] C. Gispert, Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica, Edit. Océano, Vol. 2 Barcelona 1982, p. 722.
- [17] Ref. [16] p. 723.
- [18] Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Edit. Limusa, p. 354.
- [19] R. Menéndez P., Gran Enciclopedia del mundo, Edit. Durvan, S.A. de Ediciones Bilbao, p. 378-380.
- [20] Ref. [15] p. 10.
- [21] Ref. [18] p. 356.
- [22] Ref. [16] p. 725.
- [23] Dr. M. Uribe Velasco, "Los polímeros síntesis y caracterización", Edit. Limusa, México, 1990.
- [24] A. V. Barderas, Diccionario de Ingeniería Química, Facultad de Química UNAM, Edit. Alambra Mexicana, p.74.
- [25] C. J. Brinker, G. W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego 1989, p. 2-5.
- [26] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 7-14.
- [27] D. Segal, Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press 1989, p. XI.
- [28] Ref [27] p. 33-34.
- [29] Ref [15] p. 15.

- [30] Livage, J., "The gel Route to Transition Metal Oxides", Journal of. Solid State Chemistry, 64,322-330, (1986).
- [31] 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.
- [32] Livage, J., "A predictive model for Inorganic Polymerization reactions in Ultrafiltration Processing of Advanced Ceramic", N.Y. (1985).
- [33] Ref [25] p. 103-107.
- [34] Ref [25] p. 108-110.
- [35] D. Avnir and V. R. Kaufman, J. Non-Crystalline Solids, 192 (1987), p. 180-182.
- [36] R. Mehrotra, Journal of Non-Crystalline Solids 100, (1988), p. 1-15.
- [37] J. Sánchez, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988), p. 65-76.
- [38] Ref [38] p. 67-74.
- [39] Ref [26], p. 9-11.
- [40] Ref [25], p. 1.

Capítulo 3. Ventajas y Desventajas De Los Sistemas Híbridos.

3.1. Materiales híbridos.

Es posible preparar materiales híbridos inorgánico-orgánicos, incorporando una fase orgánica sobre un sol obtenido por hidrólisis de metal-orgánico, mientras se aplican ultrasonidos de alta potencia. Cuando las dos fases quedan químicamente enlazadas resulta un sono-ormosil (de ORganic MOdified SILicate), conocido también como ormosil duro.

Una propuesta para superar estos inconvenientes consiste en disponer de materiales híbridos orgánico-inorgánicos (MHOI), mediante la inclusión de polímeros orgánicos hidrófobos que, modificando la red polimérica de sílice, aumentan la elasticidad y resistencia a la fractura del material final. Se ha modificado el proceso estándar de preparación de geles por hidrólisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos, mediante la aplicación de ultrasonidos de alta potencia que, al evitar el uso de disolvente común del metal-orgánico y el agua, da lugar a materiales con genuinas propiedades, conocidos como sonogeles [2]. La cavitación ultrasonora crea un entorno único para las reacciones sol-gel que dan características muy particulares a los geles resultantes: alta densidad, fina textura y estructura homogénea. Si la fase orgánica se incorpora en el sol inorgánico precursor, asistiendo el proceso con ultrasonidos y ambas fases quedan químicamente enlazadas tras la gelificación, se forma un ormosil duro. En este tipo de material el polímero orgánico suministra flexibilidad, baja densidad, tenacidad y deformabilidad, mientras que la parte inorgánica contribuye con la dureza de la superficie, resistencia mecánica, transparencia y alto índice de refracción. Así estos materiales combinan las ventajas del procesado sol-gel en cuanto al uso de precursores metal-orgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de proceso, con las características específicas de los polímeros orgánicos como componentes hidrofóbicas/hidrofílicas.

Dado que, la dispersión de sílice a nivel molecular es imposible, es necesario utilizar precursores (tetraalcoxisilanos) que generen “in situ” la red inorgánica, mediante reacciones de hidrólisis y policondensación dentro de polímeros orgánicos solubles [3-4]. La incorporación de moléculas o polímeros orgánicos en una red inorgánica por el proceso sol-gel, influenciada por una serie de factores tales como: impedimentos estéricos, reactividad del alcóxido (precursor), reactividad del grupo orgánico, reducción de conexión de la red, comportamiento en la densificación, etc. Además de estos factores, los oligómeros pueden ser hidrofílicos así como hidrofóbicos de acuerdo al número de grupos -OH que presenten, por lo tanto, es de gran importancia que se produzca la unión de los grupos orgánicos a la red inorgánica en los primeros momentos de la policondensación, para así evitar fenómenos de separación de fases debido a diferencias hidrofílicas de las dos redes [5].

La morfología del gel resultante se determinada por la velocidad del proceso de separación de fases para formar el gel, el cual depende de la solubilidad de los constituyentes y la velocidad de polimerización de la sílice. El control de la temperatura, concentración de los compuestos orgánicos, peso molecular de los polímeros, concentración del disolvente, son una serie de factores a tener en cuenta en la formación de materiales híbridos. Cuando la red inorgánica es de sílice, los materiales híbridos obtenidos se les denominan ORMOSILES (ORganically MODified SILicates) [6].

3.2. Ormosil.

Los materiales híbridos orgánico/inorgánicos pueden clasificarse según la funcionalidad de las cadenas orgánicas. Así, C. Sánchez propuso clasificarlos en dos clases: aquellos materiales en los que las moléculas orgánicas se encuentran empotradas en la red, sin que exista enlace covalente entre éstas y la red, se corresponden con la clase I (modificadores de red), mientras que si las moléculas orgánicas se encuentran engarzadas a la red con enlaces covalentes, estamos ante los de clase II (formadores de red). J. Mackenzie propuso otra clasificación para los ormosiles:

- **Tipo A:** *orgánicos atrapados*. Se trata de materiales en los que se introducen moléculas orgánicas y se atrapan en el interior de los poros de la matriz de sílice gelificada. El trabajo pionero en esta línea se considera el de Avnir, quién encapsuló rodamina en un gel de sílice.
- **Tipo B:** *orgánicos impregnados*. Para explotar la capacidad de ajustar la porosidad de los geles, su conectividad, su forma y distribución de tamaño de partícula se utilizan como matriz para diversos materiales, incluyendo materiales orgánicos. La interacción entre el polímero orgánico y la fase inorgánica se da mediante puentes de hidrógeno, que desempeñan un importante papel en evitar la separación de fases y dan lugar a un material compuesto o *composites* (es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presenten la mejor combinación posible) transparentes.
- **Tipo C:** *orgánicos-inorgánicos químicamente enlazados*. En este caso ambas fases se encuentran unidas covalentemente, o iónico-covalentemente. La naturaleza de estos enlaces mucho más intensos mejora las propiedades mecánicas de los *composites*.

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases, una denominada *matriz*, y la otra *fase dispersa*. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de la fase dispersa, es decir, de cómo esté empotrada en la matriz. Se han desarrollado trabajos con aerogeles de sílice junto con una fase orgánica formada por polímeros precursores de la silicón.

Estos elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad y de estabilidad en un amplio intervalo de temperaturas (temperatura de transición vítrea $T_g = -120$ °C, temperatura de degradación: 300 °C).

Desde un punto de vista estructural, podemos encuadrar los aerogeles de sílice híbridos en los conocidos como *materiales heterogéneos aleatorios* (*random heterogeneous materials*). Se entiende por material heterogéneo aquél constituido por varias fases, o la misma fase en distintos estados. Y dentro de estos, aquellos materiales cuyas estructuras a escalas microscópicas sólo pueden caracterizarse estadísticamente son los denominados *aleatorios*. En nuestro caso, la misma estructura inorgánica de un aerogel de sílice se puede describir como matriz sólida y porosa. Y en el caso de los aerogeles híbridos, podemos describirlos como medios de dos fases, el esqueleto de sílice inorgánica entrelazado con el polímero orgánico [7].

3.3. Polisiloxanos.

Los polisiloxanos, son los polímeros de silicio más estudiados y de mayor importancia en la actualidad, debido a sus aplicaciones comerciales. Las características estructurales de la cadena siloxano (Si-O-Si-O-Si), son de interés científico. Por ejemplo, el átomo de Si substituido y el átomo de O no-substituido difieren considerablemente en tamaño, proporcionándole a la cadena principal una sección transversal muy irregular. Esto tiene influencia en la forma en que se “compactan” las cadenas en el estado amorfo, también los ángulos de enlace en la cadena principal alrededor del O es mayor que aquellos que se presentan alrededor del Si, y la conformación de la cadena forma un polígono cerrado.

3.3.1. Propiedades de los polisiloxanos.

Los polisiloxanos más estudiados son los lineales $[-SiRR']_n$, donde los grupos R y R' pueden ser grupos alquilo y/o arilo, la cadena siloxano (Si-O-Si-O-Si) de estos materiales da origen a las propiedades como son: la longitud de estos enlaces le proporciona al polisiloxano estabilidad térmica, su estructura molecular, flexibilidad y permeabilidad. Las cuales dan origen a una variedad de aplicaciones como: fluidos de alto rendimiento, elastómeros, recubrimientos, modificadores superficiales, membranas de separación, materiales fotosensibles, lentes de contacto blandos, implantes corporales, etc.

Las modificaciones estructurales en polisiloxanos traen como consecuencia alteraciones en sus propiedades, para facilitar el entrecruzamiento en los polisiloxanos, los grupos terminales silanol son introducidos durante la polimerización y utilizados para determinar el peso molecular promedio.

Los polisiloxanos son polímeros no volátiles, cuyos pesos moleculares pueden ser muy bajos, como es el caso de los oligómeros cíclicos, hasta polímeros de muy alto peso molecular (del orden de los millones de daltons). Está es la propiedad molecular más importante del polisiloxano. La dependencia de la viscosidad, el peso molecular promedio, la distribución de pesos moleculares y la rapidez de corte es importante en las aplicaciones de los polisiloxanos.

Las características estructurales hacen al esqueleto siloxano sea de los más flexibles en toda la ciencia de los polímeros, existen dos razones para su alta flexibilidad:

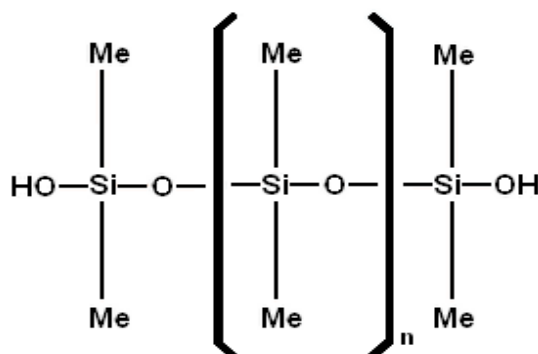
1. La naturaleza de los enlaces Si-O, tienen una longitud de 1.64Å la cual es mayor que el del enlace C-C 1.53 Å, que se encuentra en la mayoría de los polímeros orgánicos. Como consecuencia se presenta una disminución en las interferencias del tipo estérico (congestionamientos intermoleculares).
2. Los átomos de oxígeno de la cadena principal no están protegidos por grupos laterales y el ángulo Si-O-Si de ~143°, es más abierto que el tetrahedral de ~110.

Estas características estructurales tienen el efecto de incrementar la flexibilidad dinámica de la cadena y su equilibrio [8].

3.3.2. Silicona.

Organosilano cualquiera de un amplio grupo de polímeros de siloxano basados en una estructura consistente en átomos de oxígeno y silicio alternados, con varios radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio, Figura 1.

Figura 1. Esquema de una silicona.



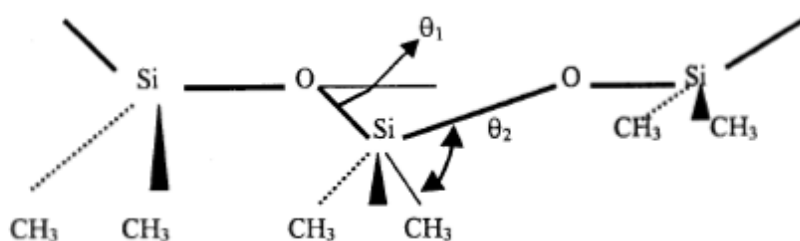
Los organosilanos fueron producidos por primera vez por Friedol y Crafts, en 1863. Se encontró que el silicio tenía un notable parecido químico con el carbono al que puede sustituir en los compuestos orgánicos. El enlace silicio-carbono, es similarmente fuerte al enlace carbono-carbono, y los compuestos que los contienen, tienen propiedades similares a los compuestos que solo contienen carbono [9].

Los óxidos de organosilicio (organosiloxanos o siliconas), fueron descubiertos por F. S. Kipping en Inglaterra en 1900; encontró que los reactivos de Grignard reaccionaban con el tetracloruro de silicio, formando polímeros unidos a silicio-carbono, tanto del tipo anillo como de cadena.

3.3. Polidimetilsiloxano (PDMS).

El PDMS es polisiloxano más estudiado, la desigualdad de los ángulos de enlace, causa que la molécula tienda a formar una estructura cerrada después de aproximadamente 11 unidades (Figura 2). El polidimetilsiloxano (PDMS), es un polímero de silicona desarrollado para su uso como enfriante dieléctrico y en las instalaciones de energía solar. Es muy resistente a la oxidación y la biodegradación por microorganismos, es degradable cuando es expuesto a un ambiente de suelo mediante reacción química con arcilla y agua, por lo que es descompuesto formando ácido silícico, dióxido de carbono y agua. Es el silicio más ampliamente utilizado basado en un polímero orgánico, el PDMS a la vista es transparente y generalmente se considera por ser inerte, no tóxico, no inflamable, también se le conoce como dimeticone.

Figura 2. Estructura de la cadena de PDMS [10].



La fórmula química del PDMS es, $(\text{H}_3\text{C})_{3n}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Donde **n = repeticiones de la unidad del monómero.**

El polímero se fabrica con variadas viscosidades, que van desde un líquido fino a un semisólido parecido a la goma. Las moléculas del polímero de PDMS tienen espinas dorsales absolutamente flexibles debido a su acoplamiento del siloxano, que es análogo al acoplamiento del éter usado para formar cadenas flexibles en los poliuretanos, cuando el peso molecular de estas cadenas es alto se da lugar al PDMS que tiene un inusual alto nivel de la viscoelasticidad. Esto se debe a que las cadenas moleculares lineales, atrapadas en el interior de una red

por restricciones topológicas, son libres de reptar dentro de la misma, mientras que las cadenas lineales pendientes de una red, se deben relajar a través de un mecanismo diferente, mucho más lento, comenzando desde el extremo libre de la cadena hacia el extremo fijo de la misma. El tiempo de relajación de una cadena libre de ramificaciones, crece exponencialmente con el número de entrelazamientos en los que participa, mientras que para una cadena lineal con ramificaciones solamente depende del cubo de dicho número.

El PDMS es viscoelástico, es decir, en los tiempos largos de flujo actúa como un líquido viscoso, similar a la miel, sin embargo en los tiempos cortos de flujo, actúa como un elástico sólido, similar al caucho, por ejemplo; cuando se deja PDMS sobre una superficie (tiempo largo de flujo), fluirá para cubrir la superficie, mientras que si se rueda en una esfera y lo lanza sobre la misma superficie (tiempo corto de flujo), se comportará como una bola de goma.

3.4. Ventajas y Desventajas Del Proceso Sol-Gel.

Como todo proceso, el sol-gel tiene ventajas y desventajas, que favorecen o limitan su implantación en distintas técnicas de procesamiento de los materiales. Algunas de estas ventajas y/o desventajas son de carácter general, y afectan a todos los procesos, mientras que otras solo es necesario tenerlas en cuenta en aplicaciones específicas.

3.4.1. Ventajas.

1. Sin duda la ventaja más remarcable (aunque no necesariamente la más importante, pues depende del proceso), es que se da a bajas temperaturas frente a las requeridas en los procesos análogos usados normalmente. Esto conlleva directamente a una reducción de la energía necesaria, ya que no hace falta mantener encendido un horno o trabajar a altas temperaturas durante todo el proceso.
2. Otra gran ventaja es la homogeneidad química que se puede conseguir en el material durante el proceso. Sin embargo, esta homogeneidad no siempre se alcanza hasta que no se produce la sinterización o incluso la fusión del material, lo que haría perder al material algunas de sus propiedades más interesantes.
3. Gran control de la composición química del material, ya que la porosidad de estos productos añade una nueva forma de manipular dicha composición.
4. Posibilidad de controlar el tamaño y la morfología del producto a partir de su control en la fase de sol, antes de iniciar el proceso (uso de moldes,

deposición en formas geométricas complejas etc.). Entre sus aplicaciones más directas se encuentran:

- a. La deposición del material en capas finas (film deposition). Es una de las importantes.
 - b. Capacidad de obtención de fibras (que se trazan mientras el sistema aun esta en estado de sol). Tiene aplicaciones comerciales de gran interés.
 - c. El crecimiento de partículas a partir de un sol permite la formación de polvos finos tras el proceso, que se pueden usar para procesos de sinterización a bajas temperaturas.
5. El control de la porosidad del material final, que proporciona multitud de aplicaciones directas de estos procesos.
- a. Permite obtener, en el caso de xerogeles y aerogeles, materiales con índice de refracción muy bajos (de gran interés óptico), pueden ser usados, por ejemplo, en detectores de radiación Cherenkov.
 - b. Además, la posibilidad de fabricar materiales muy puros, se traduce en una gran aplicabilidad a la hora de fabricar catalizadores, ya que su superficie efectiva es mucho mayor que en un material cerámico normal. Nuevamente son los aerogeles los que, al proporcionar un mayor grado de porosidad, presentan propiedades más interesantes en este aspecto, con altos índices de reactividad química.
 - c. La gran reactividad química permite efectuar modificaciones químicas en el material a posteriori, tras el proceso de sol-gel de formación, tales como la nitrificación.
 - d. Los aerogeles, dado su gran porosidad, suelen ser materiales transparentes y muy buenos aislantes térmicos, lo que los convierte en ideales para aislamiento en ventanas.
 - e. Los poros pueden usarse también como centros para introducir materiales ópticamente activos, o como filtros.
6. En estos procesos es posible incorporar a la red tantos componentes orgánicos como inorgánicos, lo que se traduce en la posibilidad de controlar su permeabilidad a los gases, además de ser materiales de gran resistencia y dureza, y pueden aplicarse para recubrir plásticos dada su baja temperatura de procesamiento.
7. Mínimas pérdidas por evaporación.
8. Mínima contaminación del aire.

9. No hay reacción con los recipientes que los contienen.
10. Se evita la separación de fases.
11. Mayor pureza en la materia prima y se evita la separación por cristalización.

3.4.2. Desventajas.

1. Una gran porosidad en los materiales implica que se degradarán más fácilmente al entrar en contacto con el medio ambiente.
2. Además estas estructuras porosas, favorecen la aparición de coeficientes de expansión térmica bastante grandes, lo que en general suele ser una desventaja (aunque también puede ser una ventaja, según el uso que se le quiera dar).
3. En ocasiones el proceso puede ser muy lento.
4. Dado que implica una serie de reacciones químicas complejas, puede hacerse muy difícil o casi imposible hacer un seguimiento de todas las posibles reacciones involucradas y evitar aquellas que no interesen o degraden el producto final, por lo que esta tecnología no es fácilmente aplicable a la producción de materiales con composiciones químicas complicadas.
5. Riesgo en la salud con soluciones orgánicas [11].

3.5. Aplicaciones Del Proceso Sol-Gel.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diversas formas especiales en que se obtiene, desde el estado de gel (p. ej., monolitos, fibras, y polvos) combinadas con composiciones y el control de microestructura y el bajo precio que se obtiene por la baja temperatura. Comparados con fuentes convencionales de materiales en cerámica, frecuentemente minerales excavados desde la tierra, los precursores químicos sintéticos son uniformes y reproducibles como materiales en bruto, que pueden ser moldeables mediante diversos medios sintéticos. La baja presión del proceso y de la temperatura, permite el control de la microestructura (p. ej., altas áreas de superficie y los tamaños pequeños de poro), tiene como resultado nuevos materiales disponibles a la tecnología.

A continuación se presentan algunos ejemplos de aplicaciones:

3.5.1. Revestimientos y Películas Delgadas.

Son un tipo de sustrato que sirven para recubrimiento o protección en tubos, varillas, etc., generalmente tiene un espesor menor a 1 μm . 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 μm , sin que se formen grietas. Además de que se requieren temperaturas relativamente altas para estabilizarlas. Las aplicaciones más comunes para películas y recubrimientos son; ópticos, electrónicos, conductores, de protección y porosos.

3.5.2. Monolitos.

Son geles masivos con tamaños de partículas menores o iguales a 1 μm , 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, sustratos, y vidrios de expansión.

3.5.3. 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 a escala 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.

3.5.4. 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 térmica, respectivamente.

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

3.5.5. 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.

3.5.5.1. Membranas Inorgánicas.

El método sol-gel es un método experimental que puede utilizarse para adaptar la estructura de un sólido amorfo. Esto se puede lograr mediante el diseño de la ruta de acceso de polimerización. La estructura final de un sólido elaborado con esta técnica depende de varios factores tales como las relaciones molares H_2O /metal alcóxido y el catalizador. Las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizadas por la adición de ácidos o bases. Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis no se acelera en gran medida con respecto a la condensación, en un principio se forman polímeros lineales o ramificados al azar, que después se enredan y forman ramificaciones adicionales, dando lugar a la gelificación, las partículas derivadas de gel tienen una mayor área de superficie específica y una mayor porosidad. En condiciones de básicas, la hidrólisis es mucho más rápida que la condensación, y se forman agrupaciones más altamente ramificadas. Cuando un catalizador ácido se utiliza, las estructuras oligoméricas libremente se compenetran entre sí, dando como resultado grandes canales en la estructura y por último, una microporosidad controlada. Los sistemas poliméricos sol-gel son de interés porque se pueden utilizar para adaptar las membranas microporosas que pueden soportar ambientes drásticos. La incorporación homogénea de Ti a las matrices de sílice en la preparación de las membranas es importante porque el Ti proporciona la estabilidad térmica que no se encuentra generalmente sistemas de silicio puros.

Comercialmente, las membranas inorgánicas tienen hoy en día las aplicaciones en muchas áreas, tales como procesamiento de alimentos y bebidas, biotecnología y tratamiento de aguas, sin embargo, son el uso de membranas inorgánicas del gas de alta temperatura de separación y reactores de membrana, que tienen por objeto mejorar la productividad y la selectividad en diversos procesos. Las principales limitaciones que presentan estos materiales son la fractura, debido a esta limitación se comenzaron a implementar los materiales híbridos.

3.5.5.2. Membranas Híbridas.

En los últimos años, se ha despertado un considerable interés en las membranas híbridas orgánico/inorgánicas compuestas de matriz polimérica y nanopartículas inorgánicas, que pueden ser aplicadas ampliamente en campos como la ultrafiltración, pervaporación y pilas de combustible de metanol directo (DMFC), etc. Se ha demostrado que la fracción inorgánica desempeña un papel importante en la mejora del rendimiento de la membrana, ya que puede aumentar la estabilidad química, mecánica y térmica, de las membranas híbridas, sintoniza la microestructura y da el equilibrio hidrofílico-hidrofóbico de las membranas híbridas. Hasta la fecha, muchos tipos de nanopartículas inorgánicas, como el SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , ZrO_2 , CdS y TiO_2 , etc. han sido introducidas en la matriz de polímero para preparar membranas de nanopartículas polímero/inorgánicas [12].

3.5.6. Catalizadores.

La preparación de óxidos metálicos, vidrios y materiales con propiedades catalíticas por la ruta sol-gel, ha sido discutida 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 4. 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 auto desactivación del metal activo.

Tabla 4. Materiales obtenidos vía sol-gel empleados para la elaboración de soportes [13].

MATERIAL	FORMULA
Alúmina	Al_2O_3
Corderita	$2MgO-2Al_2O_3$
Sílice	SiO_2
Titania	TiO_2
Zeolita	Al_2O_3/SiO_2
Circonia	ZrO_2
Espínela	Fe-Al-Cr-V
Circonia-Espínela	$ZrO_2/MgO/ Al_2O_3$

3.5.7. 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 considerable. 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.

3.5.8. Sólidos 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 para membranas y filtros. Actualmente, prácticamente todos los ultra filtros se derivan de polímeros orgánicos. En términos de estabilidad química, fuerza mecánica y del uso a altas temperaturas, 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 supercrítico. Estos aerogeles pueden tener porosidad de 95% y son transparentes. El CO_2 líquido se ha utilizado como el fluido superpercrítico y permite así que la operación de secado esté solo a 40 °C y 1200 psi de presión. Tales aerogeles tienen conductividad térmica extremadamente baja.

3.5.9. Compuestos.

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 preparación satisfactoria de barras y tubos de SiO_2 de hasta 40 centímetros de longitud y 3.8 centímetros de diámetro, cuando la sílice fue dispersa en la solución. Los tubos resultantes se usaron satisfactoriamente como formas para la fabricación de fibras ópticas [14].

3.6. Referencias.

- [1] R. Mendoza S., J. Méndez V., P. Bosch, V.H. Lara, and E. Loyo A., Preparation and Characterization of Si-Al Polymeric Systems Suitable for Gas Separation, FES Zaragoza, Carrera de Ingeniería Química, UNAM, UAM.
- [2] L. Esquivias y J. Zarzycki "Sonogels: An Alternative Method in Sol-Gel Processing" en *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. John Wiley & Sons, Inc, (1988) pp. 255- 270.
- [3] G.H. Floch, P.F. Belleville, J.J. Priotton y P.M. Pergon, C.S.Dijonneau, J. Guerin. "Sol-gel optical coatings for lasers: I". *Amer. Ceram. Soc. Bull.* (1995) p. 60-63.
- [4] J.Hu y J.D. Mackenzie. "Structure-Related Mechanical properties of Ormosils by sol-gel process". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992) p. 681-686.
- [5] H. Kaji, K. Nakanishi y N. Soga. "Formation of porous gel morphology by phase separation in gelling alkoxy-derived silica Phenomenological study" *J. of Non-Crystalline Solids.* 185(1995), p. 18-30.
- [6] H. Schmidt. "Chemistry of materials preparation by the sol-gel process". *J. of Non-Crystalline Solids.* 100 (1988), p. 51-57.
- [7] Víctor Morales Flórez, N. de la Rosa Fox, L. Esquivias Fedriani, "Modelos Estructurales y Propiedades Mecánicas de Aerogeles Híbridos". Tesis doctoral. Universidad de Sevilla; Facultad de Física, Departamento de Física de la Materia Condensada. pp. 1-30 (2007).
- [8] J. A. Villegas G., "Estudio fisicoquímico de polisilanos y polisiloxanos en disolución". Tesis doctoral. UAM, Unidad Iztapalapa, 1998, p. 22-24.
- [9] Gessner G. Hawley., "Diccionario de Química y de Productos Químicos", ediciones Omega; Barcelona 1993, p. 893-895.
- [10] Ref. [8] p. 26.
- [11] C. Paredes G., E. Velasco H., "Influencia de los precursores de silicio: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$, en la distribución del tamaño de poro de sólidos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ". Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2008, p. 20.
- [12] Dong Yang, Jie Li, Zhongyi Jiang, Lianyu Lu, Xue Chen, "Chitosan/TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration". *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 3130 – 3137.
- [13] S. S. Martínez F., R. Muños D., "Síntesis y caracterización del sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 46-47.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1989, p. 839-8691.

Capítulo 4. Bases Teóricas De La Estrategia Experimental.

4.1. Metales de transición.

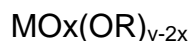
Los metales de transición en los geles de óxido incluyen uno de los más exitosos productos de Sol-Gel, el TiO_2 en revestimientos sobre estructuras arquitectónicas [1], producidos por Schott Glaswerke, Mainz, al oeste de Alemania. Los metales de transición en los geles de óxido son también la base de obtención de diversas películas delgadas de gran relevancia, con propiedades ferro eléctricas en materiales tales como Titanio y Bario [2], así como también películas semiconductoras de V_2O_5 [3], y partículas magnéticas o películas de ferrita [4]. Recientemente estos se han usado extensivamente en rutas químicas como superconductoras a alta temperatura en las cerámicas.

4.2. Química de las soluciones de los precursores inorgánicos.

4.2.1. Hidrólisis.

Es el desdoblamiento o división de una sustancia compleja, en otra u otras más sencillas, por la adición de una cierta cantidad de agua [5]. 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.

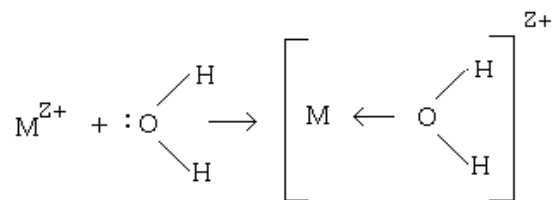
Como se mencionó anteriormente la importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos del tipo (reacción 1):



Reacción (1)

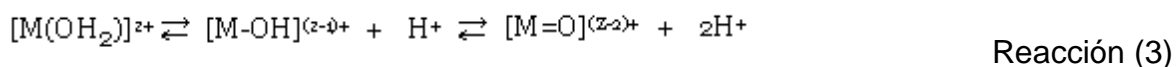
Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por Bradley [6] y constituyen la especie intermediaria entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Cuando se disuelve en agua pura, los cationes de metal, M^{z+} , frecuentemente se introducen como sales, por moléculas de agua según la reacción 2:



Reacción (2)

Para los cationes en los metales de transición, el traslado de carga ocurre desde el llenado $3d$ afianzando el orbital molecular del agua, al de orbitas vacías del metal de transición. Esto a la vez ocasiona que la carga parcial sobre el hidrógeno aumente, haciendo la molécula de agua más ácida. Dependiendo de la acidez del agua y de la magnitud del traslado de carga, el equilibrio siguiente se establece (reacción 3), el cual se define como hidrólisis [7]:



La reacción 3 define los tres de tipos de ligandos presentes en complejidades en medios acuosos:

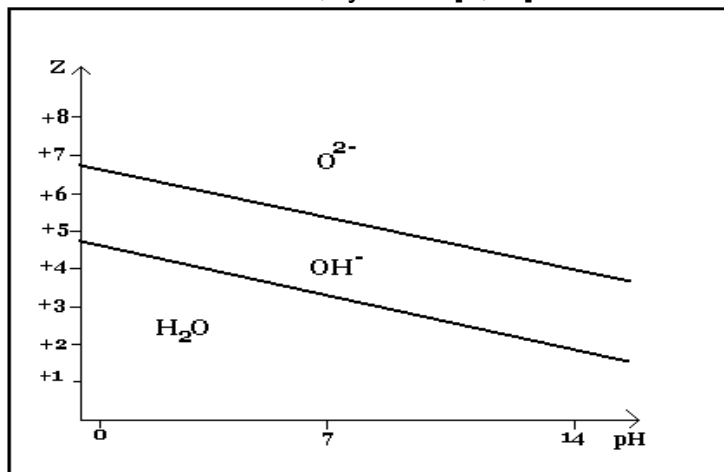
M-(OH ₂)	M-OH	M=O
Acuoso	Hidroxo	Oxo

La fórmula de cualquier precursor inorgánico puede entonces ser escrita como $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, donde N es la coordinación numérica de moléculas de agua alrededor, M y h se define como la relación molar de hidrólisis. Cuando $h = 0$, el precursor es un ion - acuoso, $[MO_NH_{2N}]^{z+}$, considerando para $h = 2N$, el precursor es un oxy - ion, $[MO_N]^{(2N-z)-}$.

En general, la hidrólisis se facilita por el aumento en la carga de la densidad sobre el metal, el número de los iones del metal unidos por un ligando de hidroxilo u oxo, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis se inhibe cuando el número de ligandos hidroxilo de M aumenta [8].

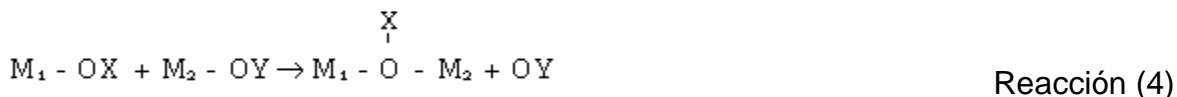
Los efectos típicos de carga y pH se muestran esquemáticamente en la figura 1, donde existen tres líneas que corresponden a iones: acuoso, hidroxilo u oxo [9,10]. Este diagrama explica de una manera cualitativa por que la hidrólisis es de baja presión en valencias de los cationes ($z < 4$) acuosos, hidroxilo, o acuoso - hidroxilo complejo sobre el pH a una escala completa, considerando sobre la misma gama de pH alto - valencias de cationes ($z > 5$) forma oxo u oxo-hidroxilo complejos.

Figura 1. Diagrama de la carga (Z) contra el pH que indica los iones “acuoso,” “hidroxo,” y “oxo” [9,10].

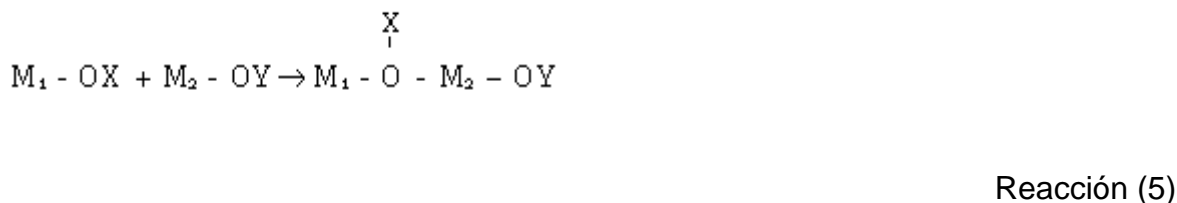


4.2.2. Condensación.

La condensación procede de dos mecanismos nucleofílicos que dependen de la coordinación del metal. Cuando la coordinación está satisfecha, la condensación ocurre por sustitución nucleofílica (S_N) reacción 4:

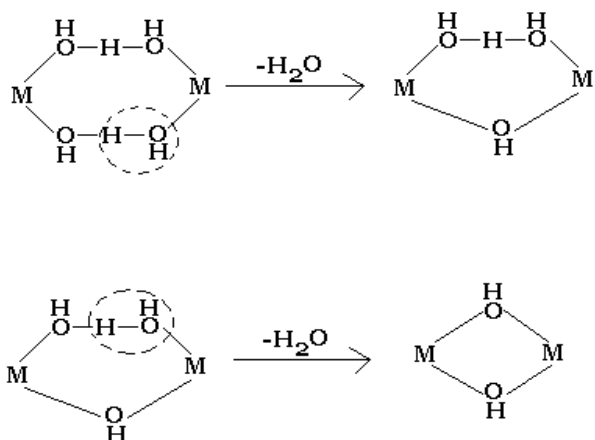


Cuando la coordinación no es satisfecha, la condensación puede ocurrir por adición nucleofílica (A_N) reacción 5:



4.2.2.1. Olación.

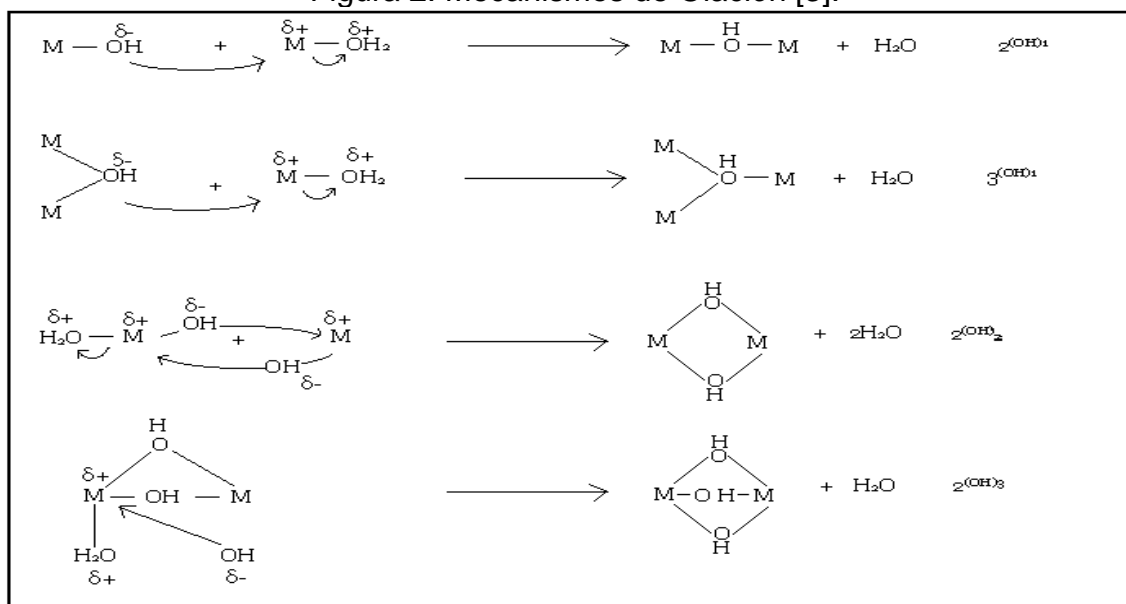
La olación es un proceso de condensación en el cual un puente de hidroxilo se forma entre dos centros del metal [11]. Para la saturación de la coordinación en la saturación del hidroxilo-acuoso de los precursores, la olación ocurre por un mecanismo S_N donde el grupo hidroxilo es el nucleófilo y el agua es excluida del grupo. Según Ardon et. al. [12,13], la olación ocurre en una reacción intermedia involucrando H₃O₂ como puentes en los ligandos, reacción 6:



Reacción (6)

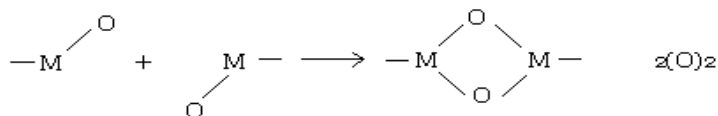
Los diferentes tipos de puentes que se pueden formar de OH se muestran en la figura 2:

Figura 2. Mecanismos de Oxolación [3].

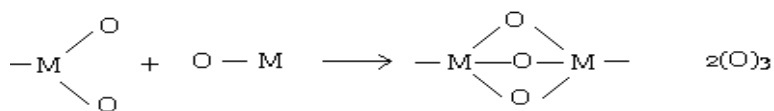


4.2.2.2. Oxolación.

La oxolación es una reacción de condensación en donde un puente de oxo (- o -) se forma entre dos centros del metal. (Reacción 7). Cuando el metal es coordinadamente no saturado, la oxolación ocurre por adición nucleofílica (A_N) [14-15], con una cinética rápida, reacción 8.

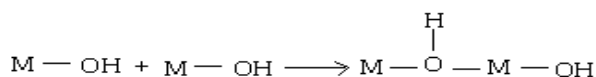


Reacción (7)

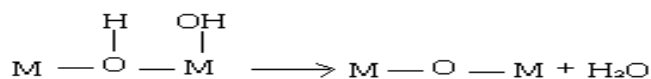


Reacción (8)

Para la coordinación de metales saturados, la oxolación procede de una reacción de dos pasos S_N entre los precursores oxihidroxi que involucran adición nucleofílica (reacción 9), seguido por la eliminación de agua para formar una ligadura de M-O-M (reacción 10):



Reacción (9)

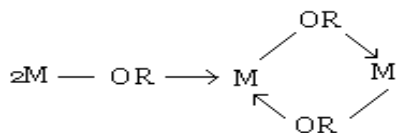


Reacción (10)

4.3. Química de las soluciones de los precursores de alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos de transición, especialmente el Titanio y el Zirconio, son ampliamente usados como precursores moleculares en vidrios y cerámicas. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de alta electronegatividad a los grupos OR que estabilizan a los metales en su oxidación [16]. Sin embargo, son varios los factores que distinguen a los alcóxidos metálicos de transición del grupo IV, alcóxidos de Silicio ($Si(OR)_4$), los precursores más usados en el proceso Sol - Gel [6] son:

1. Los metales de transición.
2. Son metales de transición que frecuentemente exhiben coordinaciones estables, (reacción 11).



(11)

Reacción

3. La mayor reactividad de los alcóxidos metálicos de transición, requiere que ellos tengan un control más estricto de la humedad y las condiciones de hidrólisis, a fin de preparar precipitados de geles homogéneos.
4. La cinética rápida de las reacciones nucleofílicas [17].

4.3.1. Alcóxidos metálicos.

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 [18].

Los Alcóxidos Metálicos son miembros de la familia de compuestos metal orgánicos, que tienen un ligando orgánico adjunto al átomo de metal. El mayor ejemplo estudiado es el Tetra etóxido de Silicio (o tetraetil ortosilicato, TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$). Los Alcóxidos Metálicos son precursores populares porque ellos reaccionan fácilmente con la agua.



Las alcóxidos metálicos involucran enlaces $M - O - C$ 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.

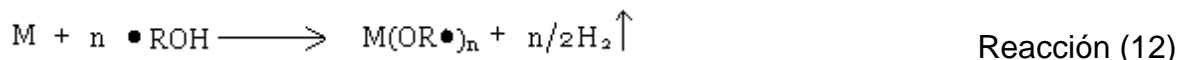
El papel catalítico de los alcóxidos metálicos fue descubierto en 1906, cuando Tschtschenko [19] observó que el $Al(OC_2H_5)$ (etóxido de aluminio) reduce los aldehídos y las cetonas a sus correspondientes ésteres.

4.3.2. Métodos de síntesis de alcóxidos metálicos.

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 [20]:

4.3.2.1. Reacciones de metales con alcoholes.

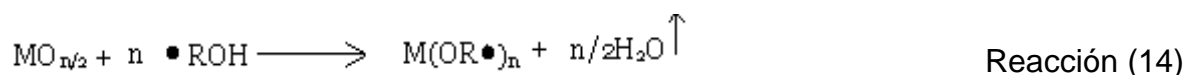
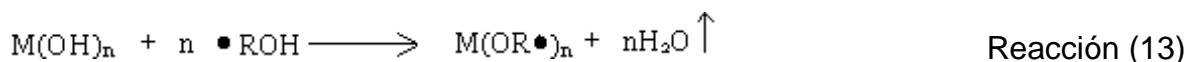
El método involucra una reacción directa de un metal con un alcohol, reacción 12:



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 (yodo o cloruro mercúrico) parece facilitar la reacción. El método ha sido extendido a lantanos y exitosamente ha sido reivindicado con Silicio. Aunque el papel del catalizador en tales reacciones a un no es totalmente entendido, para el mismo metal, la facilidad de la reacción con alcohol decrece con el incremento de su ramificación.

4.3.2.2. 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) reacciones 13 y 14:

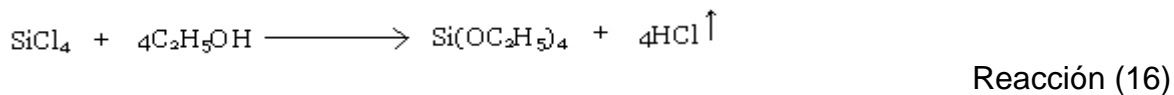
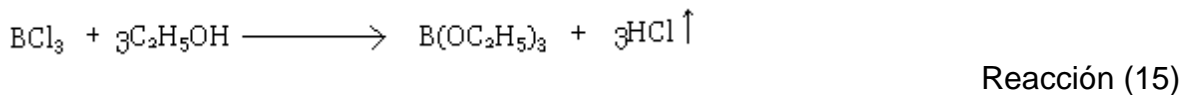


Esta técnica ha sido usada exitosamente para la síntesis de los alcóxidos metálicos de Boro, Silicio, Germanio, Plomo, Selenio y Vanadio, aún para elementos electropositivos como Sodio, la reacción de Hidróxido de Sodio y los alcoholes deberá ser promovida bajo condiciones cuidadosamente controladas.

4.3.2.3. 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, la solvólisis de los cloruros

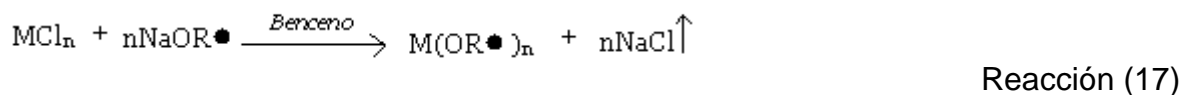
parecen ocurrir completamente con la sustitución del halógeno por grupos alcoxi, como se muestra en las siguientes reacciones 15 y 16:



Aunque investigaciones sistemáticas parecen haber sido llevadas a cabo para ilustrar el mecanismo de tales reacciones, Sidgwick [21] sugirió que tales reacciones debieran ocurrir a través de la coordinación inicial del alcohol, seguida por la eliminación del cloruro de hidrógeno.

4.3.2.4. Método de sodio.

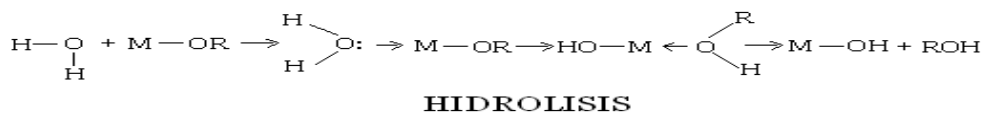
También pueden sintetizarse los alcóxidos metálicos a partir del método de sodio que puede ser representado por la siguiente reacción general 17:



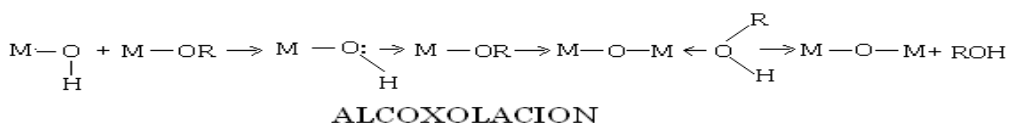
Algunos de los metales donde el método de sodio ha sido utilizado exitosamente son; Galio, Indio, Bismuto, Uranio. Selenio, Telurio, Tungsteno y los Lantanos.

4.3.3. Mecanismos de hidrólisis y condensación.

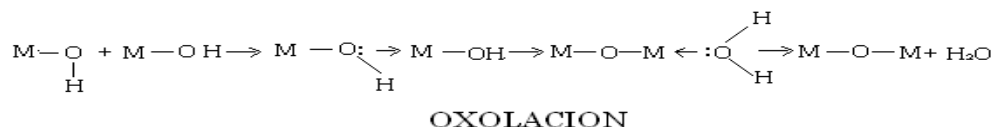
Para la coordinación de la saturación de los metales en la ausencia del catalizador, la hidrólisis y la condensación ocurren por sustitución nucleofílica (S_N), (reacción 18) los mecanismos que involucran adición nucleofílica (A_N), seguida por la transferencia de protones desde la molécula que ataca a un alcóxido o a un ligando hidroxilo, dentro de la remoción y estado de transición de la protonación de especies como alcohol (alcoxlación) o agua (oxolación) (reacciones 19 y 20) [22]:



Reacción (18)



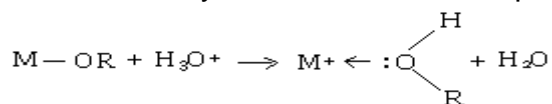
Reacción (19)



Reacción (20)

4.3.4. Papel del catalizador.

Los catalizadores básicos o ácidos pueden influir en la hidrólisis, condensación y en la estructura del producto condensado reacción 21.



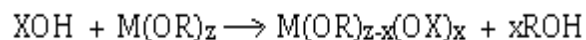
Reacción (21)

4.3.5. Estructuras de los productos condensados.

La estructura de los productos condensados depende de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación, y olación. La contribución de cada una de estas reacciones dependen a la vez de parámetros internos tales como la naturaleza del átomo del metal y el grupo alquil, la complejidad molecular así como también parámetros externos, tales como la elección del catalizador, concentración, solvente y temperatura.

4.3.6. Modificación química.

La modificación química de los alcóxidos metálicos de transición como alcoholes, cloruros, ácidos o bases, etc. es usualmente empleado para atrasar la reacción de la hidrólisis y condensación, en la mayoría de los casos la modificación ocurre por una reacción S_N entre un reactivo nucleofílico (XOH) y un alcóxido metálico, para producir un nuevo precursor molecular (reacción 22):



Reacción (22)

4.3.7. Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos.

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 Zirconio, 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 [23], 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 a 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 [24] propone una teoría que relaciona el grado de asociación molecular de los alcóxidos, con el número de coordinación del átomo central. Con 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.

4.3.8. Propiedades químicas de los alcóxidos metálicos.

Para el proceso sol-gel, las reacciones más importantes se mencionan a continuación:

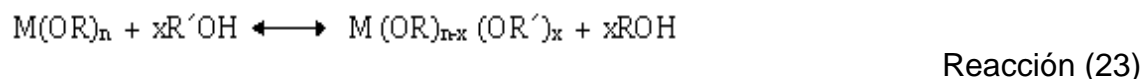
1. Reacción de alcóxidos con los alcoholes.

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 (reacción 23):



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, aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los voluminosos grupos alcoxi voluminosos.

2. Reacción de asociación molecular entre alcóxidos.

Este tipo de reacciones han sido consideradas por Dislich [25] y por Mukherjee [26], como la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, en base al siguiente esquema (reacción 24):



Donde:

M = Metal alcalino

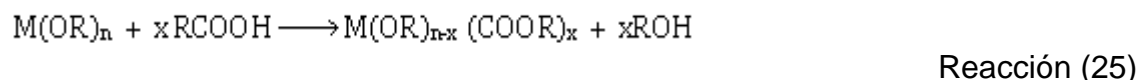
M' = Metal menos electropositivo.

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. Reacción de alcóxidos con los ácidos orgánicos.

Los alcóxidos metálicos reaccionan con los ácidos orgánicos de acuerdo con la reacción 25:



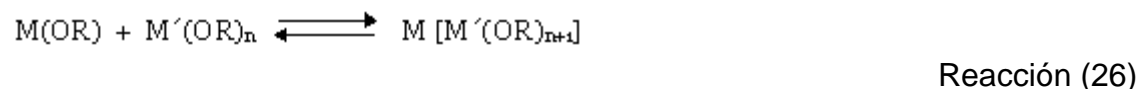
Doeuff et. al. [27] establecen que los grupos acetato, cuando interactúan con los alcóxidos metálicos, se comportan como ligantes bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

4. Asociación molecular entre alcóxidos.

La asociación molecular entre alcóxidos se considera como 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. Esta reacción 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 (reacción 26):



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

5. Hidrólisis y policondensación.

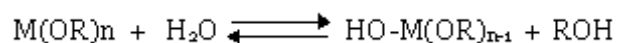
La hidrólisis es la principal reacción que produce la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Su importancia es evidente y justifica el gran

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 del proceso sol - gel.

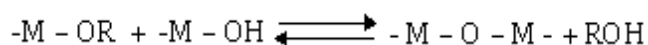
Las reacciones pueden presentarse esquemáticamente como se muestran a continuación:

1. Hidrólisis (reacción 27)

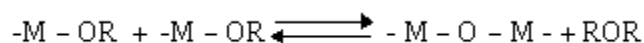


Reacción (27)

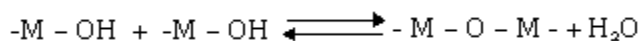
2. Condensación (reacción 28, 29 y 30):



Reacción (28)



Reacción (29)



Reacción (30)

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 arriba citados, mientras que en la reacción de condensación o polimerización, reaccionan entre si 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 [28].

4.3.9. Manejo, transportación y toxicología de los alcóxidos metálicos.

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 cuando se manipulan dichos alcóxidos.

El calor de la hidrólisis, (reacción 31):



Reacción (31)

Es capaz de poner en ignición metales alcalinos especialmente, los alcóxidos de Potasio, cuando se exponen al aire. Tales fuegos se deben extinguir 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 cuáles 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 se forman en la hidrólisis [29].

4.3.10. Aplicaciones de los alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos compiten con otros compuestos metálicos orgánicos e inorgánicos, tales como carboxilatos metálicos, y tienen ventaja debido a sus propiedades catalíticas, facilidad para hidrolizarse, solubilidad en disolventes orgánicos, y su facilidad para ser destilados. Son principalmente usados en catalizadores. Con hidrólisis parcial, alcoholisis o transesterificación en recubrimientos para plásticos, textiles, vidrios y en aditivos para adhesivos, pinturas para el refuerzo y endurecimiento de materiales sintéticos naturales [30].

4.4. Características Generales de la Sílice.

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 de 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, 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.

La sílice [31]. La sílice y los silicatos se utilizan en la fabricación de vidrio, barnices, esmaltes, cemento y porcelana. La sílice fundida, 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.

La síntesis de Manmade de geles de polisilicato para precursores de alcóxidos, estrechamente siguieron la preparación del Tetracloruro de Silicio (SiCl_4) en 1824 [32]. Ebelmen [33] reaccionó SiCl_4 con el Etanol para formar Tetraetóxido de Silicio (TEOS) en 1845. Sus publicaciones subsiguientes [34,35] documentan la hidrólisis del TEOS para soluciones de silicato para fibras y los geles amorfos que pueden secarse rápidamente, como los elementos ópticos tales como lentes. En 1850, Mendeleev [36] concibió la idea novedosa de la hidrólisis de SiCl_4 que da como producto ($\text{Si}(\text{OH})_4$) que experimenta reacciones repetidas de condensación con alto peso molecular de polisilicato.

El descubrimiento de la tendencia excepcional del compuesto organosilicato, para formar los polímeros de Silicio que contienen un lado orgánico, que agrupa (los Silicios) ocasionaron una explosión en la actividad en los años 30's que estableció una base química y física para comprender los procesos de hidrólisis y condensación. Mas recientemente, el "redescubrimiento" de la formación monolítica de gel y la baja conversión de temperatura de geles, en los vidrios sin derretir [37,38], han ocasionado nuevo interés en el tema de la hidrólisis y condensación de silicatos.

4.4.1. Silicato acuoso.

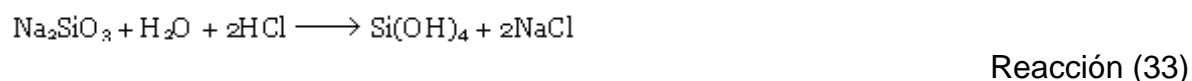
El estado de oxidación +4, es el único importante en la química del Silicio que ocurre en los sistemas naturales [39], y la coordinación numérica del Silicio, $N=4$. Comparado con los metales de transición, el Silicio es generalmente menos electropositivo.

El Silicio es hidrolizado en el ácido diluido, como se espera un pequeño radio iónico (0.42 \AA), y $\text{Si}(\text{OH})_4$, es la solución mononuclear de especies predominantes con un $\text{pH}<7$. El $\text{pH}>7$ es hidrólisis adicional y produce especies aniónicas (reacción 32):



Donde: $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ($x = 1$ en la reacción (32)) es la especie mononuclear predominante arriba del $\text{pH}>7$. Porque $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ es un ácido muy débil, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ es observado en únicas cantidades estimables del $\text{pH}>12$.

Freundlich [40], hizo un ácido de Silicio por la acidificación un silicato soluble (reacción 33):



o hidrolizando el ester (reacción 34):



Reacción (34)

Él observó que ese ácido de Silicio se difundió fácilmente mediante el pergamino o las membranas animales y que tienen un peso molecular (congelando - punto de depresión), correspondiente al monómero. Pronto la unidad molecular llega a ser más grande y pasa lentamente a través de las membranas. Iler [31], consideró dos alternativas para explicar estas observaciones, partículas primarias pequeñas agregadas o partículas individuales que aumentan en tamaño y disminuyen en número.

Según Iler [31], la polimerización ocurre en tres etapas:

1. La polimerización de monómeros para formar cadenas.
2. El crecimiento de las cadenas.
3. Vinculando las partículas en cadenas, entonces hay redes que se extienden a lo largo del medio líquido, espesamiento a un gel.

La formación de partículas en la primera etapa ha sido investigada por métodos potenciométricos [41], Trimetilsililación [42], reactivo ácido molibdico [43], papel cromatografico [44], y mas recientemente ^{29}Si RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

Los resultados de RMN en su mayor parte tomados de Iler's (figura 3), muestran que la consideración tiene lugar en tal forma con respecto al aumento máximo del número de Si-O-Si, minimiza el número de grupos terminales hidroxilos mediante la condensación interna. Así los anillos se forman rápidamente al agregar monómeros, creando partículas tridimensionales. Estas partículas condensan al estado más compacto para dejar grupos OH afuera, (figura 4.). Según Iler las partículas tridimensionales sirven como núcleos.

Figura 3. El comportamiento de polimerización de sílice acuosa. En la solución básica (B) las partículas crecen en el tamaño con la disminución en el número; en la solución ácida (A), las partículas se agregan en tres - dimensiones de forma y redes de geles. [45].

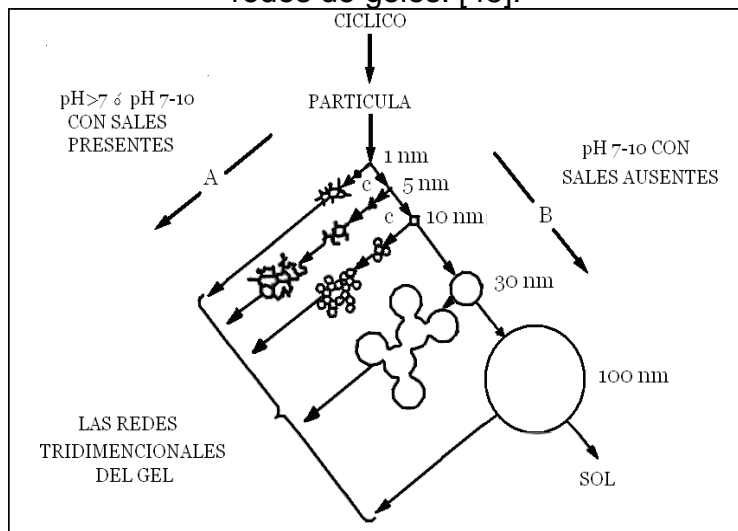
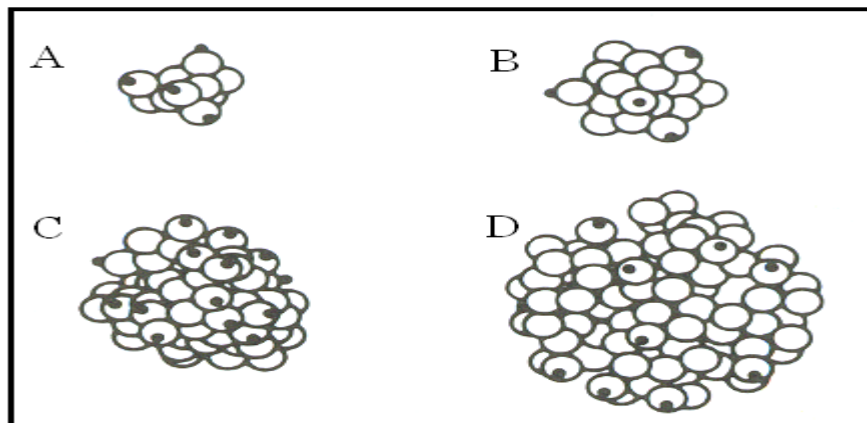


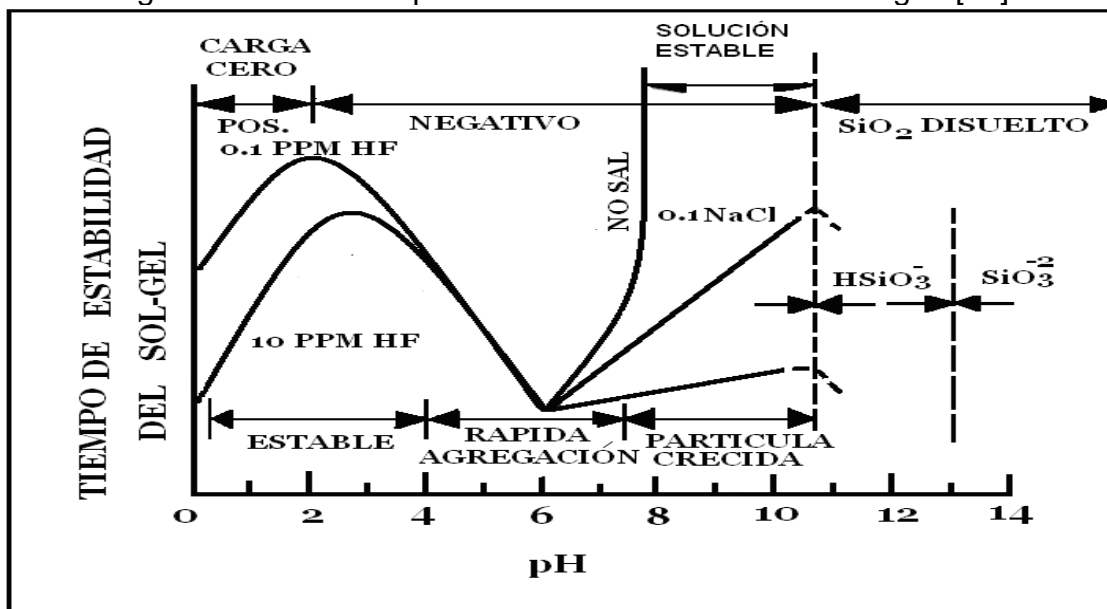
Figura 4. Modelos de (A) trisilicio cíclicos, (B) ácidos cúbico de octasilicio, y (C) y (D) las partículas coloidales teóricas correspondientes a la formación de monómeros condensados para formar anillos cerrados, hasta que las especies originales sean rodeadas por una capa de sílice, depositada que sostiene grupos de silanol. Las esferas son átomos de Oxígeno, puntos negros, átomos de Hidrógeno. Los átomos de Silicio no son visibles [46].



4.4.2. Dependencia del pH.

Iler divide el proceso de polimerización aproximadamente en tres dominios de pH: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} 2-7$, y $\text{pH} > 7$. Donde $\text{pH}=2$ aparece como un límite, desde el punto de la carga cero (PZC), es decir, la carga en la superficie es cero, y el punto isoeléctrico (IEP), donde la movilidad eléctrica de las partículas de sílice es cero, ambos están en el rango $\text{pH} 1-3$. $\text{pH}=7$ aparece como un límite, porque ambos en la disolución y solubilidad de sílice, el rango aumenta al máximo o $\text{pH} > 7$ y porque las partículas de sílice son apreciablemente ionizadas con un $\text{pH} > 7$, para que el crecimiento de partícula ocurra sin la agregación o gelación, (figura 5).

Figura 5. Efectos del pH en el sistema coloidal Silicio-Agua [47].



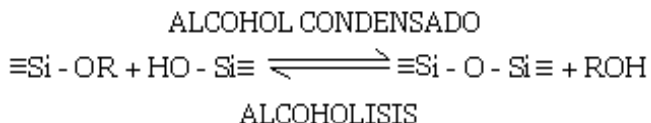
4.4.3. Hidrólisis y condensación de alcóxidos de Silicio.

4.4.3.1. Tendencia general.

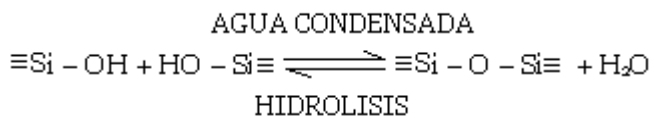
La mayoría de los geles de Silicio son sintetizados por hidrolización monomérica, los alcóxidos precursores tetrafuncionales emplean ácidos minerales como el HCl, o bases por ejemplo NH_3 como catalizador. En el nivel del grupo funcional, tres reacciones son generalmente usadas para describir el proceso sol - gel:



Reacción (35)



Reacción (36)



Reacción (37)

Donde R es un grupo alquil, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$. La reacción de hidrólisis (reacción 35), reemplaza grupos de alcóxidos (OR), con grupos de hidroxil (OH). La reacción de condensación subsiguiente, que involucra el grupo silanol, produce siloxanos (Si-O-Si) mas el alcohol de subproductos (ROH) (reacción 36), o agua (reacción 37). Bajo la mayoría de las condiciones, comienza la condensación (reacciones 36 y 37) antes de que la hidrólisis (reacción 40) sea completa. Porque el agua y los alcoxisilanos son inmiscibles, un solvente tal como el alcohol se usa normalmente como un agente para homogenizar. Sin embargo, los geles pueden estar dispuestos desde la mezcla del alcóxido de Silicio con agua sin el solvente agregado [48], el alcohol producido como el subproducto de la reacción de hidrólisis es suficiente para homogenizar el sistema.

4.4.3.2. Precursores moleculares.

Los precursores moleculares mas comunes usados en el proceso sol-gel son: Tetra-Etil-Orto-Silicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y el Tetra-Metil-Orto-Silicato ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), que se abrevia en la literatura como TEOS y TMOS, respectivamente. El método tradicional de preparación de precursores moleculares es por la reacción de Tetraclorosilano con alcohol. Cuando el Etanol anhidro se usa, el producto es TEOS con el cloruro de Hidrogeno como un subproducto, (reacción 38):

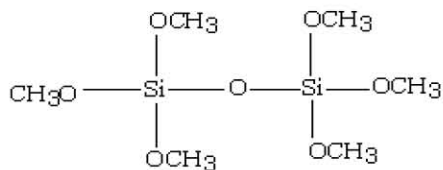


Reacción (38)

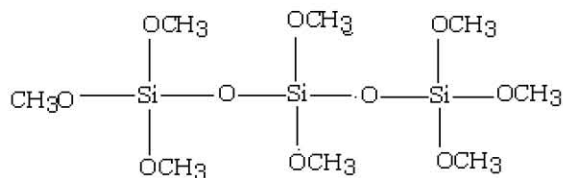
En la tabla 1 se enumeran las fórmulas y las propiedades de varios precursores moleculares usados en el proceso sol-gel, y en la tabla 2 las propiedades físicas de algunos organoalcóxidos silanos [49].

El gel de Silicio es sintetizado y se usa como precursor oligomérico. El Silicio de Etil 40, es una forma comercial de Etoxipolisiloxano (Polisilicato de Etilo), que resulta cuando el Etanol se usa en la producción de TEOS que contiene alguna cantidad de agua (espíritu industrial) [50].

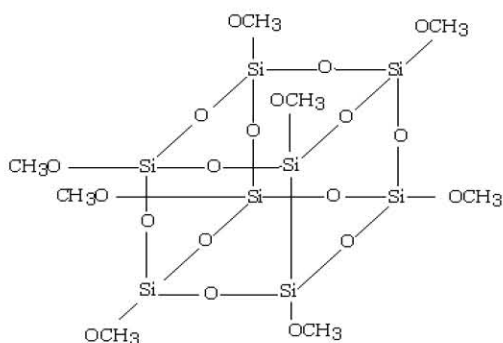
Klemperer [51,52] ha explorado el uso de oligómeros específicos como "edificio molecular" para la construcción de redes de Silicio con arquitecturas controladas. Los precursores estudiados incluyen Hexametoxidisiloxano (reacción 39), Octametoxitrisiloxano (reacción 40), y un Octamer cúbico (Si_8O_{12}) (OCH_3)₈ (reacción 41).



Reacción (39)



Reacción (40)



Reacción (41)

Tabla 1. Propiedades físicas de los precursores moleculares mas comunes (n_D = Índice de refracción) [53].

NOMBRE	Peso Molecular (g/gmol)	P.Eb (°C)	n_D (20 °C)	Densidad a 20 °C (g/mL)	Solubilidad
$\begin{array}{c} \text{MeO} \quad \text{OMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{MeO} \quad \text{OMe} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ TetraMetilOrtoSilicato TMOS	152.2	121	1.3688	1.02	Alcoholes
$\begin{array}{c} \text{EtO} \quad \text{OEt} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{EtO} \quad \text{OEt} \end{array}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ TetraEtilOrtoSilicato TEOS	208.3	169	1.3838	0.93	Alcoholes
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$ $\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ Tetra-n-propoxiSilicato	264.4	224	1.401	0.916	Alcoholes
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$ $\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ Tetra-n-ButoxiSilano	320.5	115	1.4126	0.899	Alcoholes
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ Tetrakis (2-MetoxiEtoxiSilano)	328.4	179	1.4219	1.079	Alcoholes

SiCH ₃ (OCH ₃) ₃ Metil trimetoxisilano	136.2	102	1.3700	0.955	Alcoholes
---	-------	-----	--------	-------	-----------

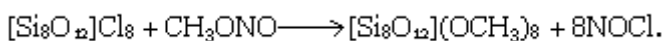
Tabla 2. Propiedades físicas de algunos organoalcoxisilanos [54].

NOMBRE	FORMULA	Peso molecular	P. Eb. (°C)	Densidad (g/cm ³)	n _D (20 °C)
Metil trietoxisilano	MeSi(OEt) ₃	178.3	141	0.895	1.3832
Metil trimetoxisilano	MeSi(OMe) ₃	136.22	102	0.955	1.3696
Metil tri-n-propoxisilano	MeSi(n-Opr) ₃	220.4	83	0.88	-
Fenil trietoxisilano	PhSi(OEt) ₃	240.37	112	0.996	1.4718
Vinil trietoxisilano	H ₂ C=CH-Si(OEt) ₃	90.31	160	0.903	1.396

El octamer fue preparado usando los dos pasos siguientes de la reacción 42 y 43, [55]:



Reacción (42)

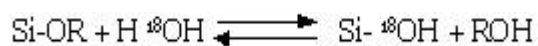


Reacción (43)

Precusores oligoméricos son deseables cuando es necesario aumentar el contenido de Silicio de una solución como: en encuadernadores refractarios o cuando las estructuras finales lo requieren.

4.4.4. Hidrólisis.

La hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico al oxígeno contenido en el agua sobre el átomo de Silicio, como es evidente en la reacción isotópica marcada con agua y con TEOS, que produce con el alcohol en ambos ácidos catalizadores del sistema (reacción 44):



Reacción (44)

La hidrólisis se facilita por presencia de agentes homogeneizantes (alcoholes, dioxano, acetona, etc.), que son especialmente benéficos en promover la hidrólisis del Silicio.

4.4.4.1. Efecto del catalizador.

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplea un catalizador [56]. Aunque el amoníaco o los ácidos minerales sean los que se usan mayormente en el proceso sol-gel, otro catalizador conocido es el ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos de Titanio, alcóxidos de Vanadio y óxidos. Muchos autores informan que los ácidos minerales son catalizadores efectivos.

McNeil [57] y Pohl, Osterholtz [58], tienen estudios sobre la hidrólisis de alquiltrialcoxisilanos en soluciones buffer acuosas. Estos estudios no sufren de complicaciones debido al pH.

Aelion et al. [59,60], investigó la hidrólisis del TEOS bajo condiciones ácidas y básicas usando varios cosolventes: el Etanol, Metanol, y Dioxano. El alcance de la hidrólisis (reacción 35), será determinado por la destilación del Etanol como subproducto.

Los efectos de una variedad de catalizadores sobre la hidrólisis total y la cantidad de condensación, en los tiempos de gelación requeridos, son resumidos por Mackenzie [61] para la hidrolización del TEOS. Sus resultados se enlistan en la tabla 3.

Tabla 3. Tiempo de gelación y soluciones pH para sistemas con TEOS, con diferentes catalizadores [62].

^a Entre el rango 0.01 y 0.05.

CATALIZADOR	CONCENTRACIONES (MOL: TEOS)	pH INICIAL EN LA SOLUCION	TIEMPO DE GELACION (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05 ^a	92
HNO ₃	0.05	0.05 ^a	100
H ₂ SO ₄	0.05	0.05 ^a	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH ₄ OH	0.05	9.95	107
NO CATALIZADOR	0.05	5.00	1000

4.4.4.2. Efectos estéricos e inductivos.

Los factores estéricos ejercen un gran efecto sobre la estabilidad hidrolítica de los organosilanos. Cualquier complicación del grupo alcoxi retarda la hidrólisis de alcoxisilanos, pero el valor se reduce por los grupos ramificados de alcoxi.

Los efectos del alquil, el grado y longitud de cadena de la bifurcación observado por Aelion et. al. [59] se ilustran en la tabla 4 y 5, para la hidrólisis con ácido de tetraalcoxisilanos. La figura 6 compara la hidrólisis de TEOS y TMOS bajo condiciones ácidas y básicas.

Figura 6. Concentración relativa del agua contra el tiempo de reacción, con un catalizador ácido y básico en la hidrólisis del TEOS o del TMOS [63].

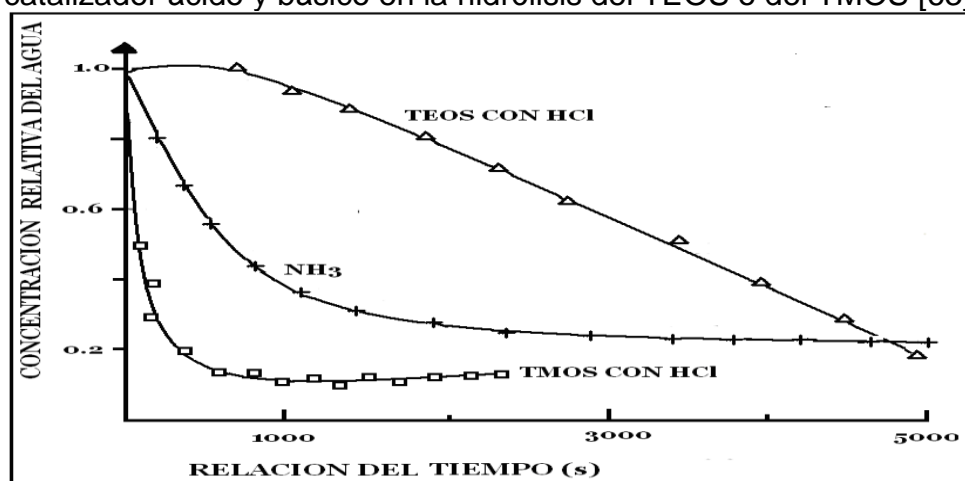


Tabla 4. Rango de la constante k para la hidrólisis ácida de los tetra alcoxisilanos $(RO)_4Si$ a $20^\circ C$ [64].

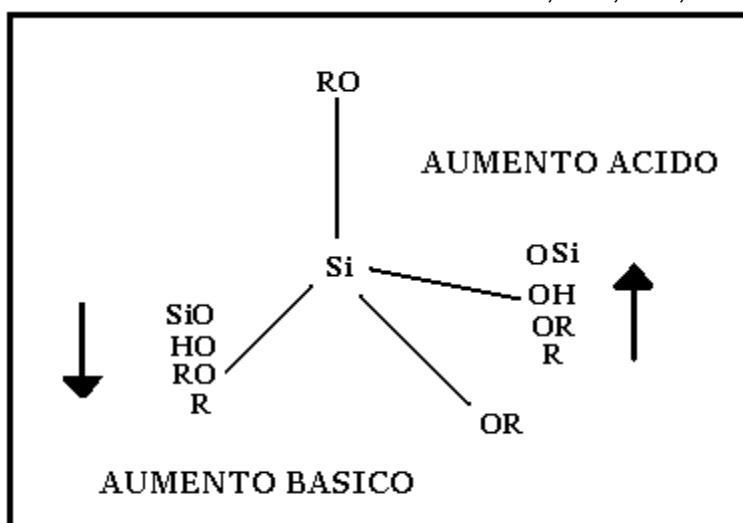
R	k $10^2 (1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+]^{-1})$
C_2H_5	5.1
C_4H_9	1.9
C_6H_{13}	0.83
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2$	0.30

Tabla 5. Rango de la constante k ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+]^{-1}$) para la hidrólisis ácida de alcoxietoxisilanos $(\text{RO})_{4-n}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ a 20°C [65].

		R			
n	C_6H_{13}	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \end{array}$	
0	0.8	—	—	0.030	
1	1.1	—	—	—	
2	5.0	0.15	0.095	0.038	
3	5.0	—	—	—	

La sustitución de grupos alquil por grupos alcoxi aumenta la densidad del electrón sobre el Silicio. Viceversa, en la hidrólisis (sustitución de OH por OR), o condensación (sustitución de OSi por OR o OH), disminución de la densidad de electrón sobre el Silicio (figura 7).

Figura 7. Los efectos inductivos del Silicio R, OR, OH, u OSi [66].



Los efectos inductivos son evidentes por investigaciones de la hidrólisis de metiletoxisilanos [67], y son la evidencia para que la carga de transición sea

positiva en los estados o intermedios en condiciones ácidas y negativa en condiciones básicas.

4.4.4.3. Efecto del solvente.

Tradicionalmente, los solventes se agregan para impedir la separación de fase de líquido-líquido, durante las etapas iniciales de la reacción de hidrólisis y para controlar las concentraciones de silicatos y agua, que tiene una influencia en la cinética de gelación. Recientemente, los efectos de los solventes se han estudiado principalmente dentro de un marco de control de secado de aditivos químicos (DCCA), usando como cosolvente el alcohol, a fin de facilitar el rápido secado de los geles monolíticos sin desintegrarlos [68].

Los solventes pueden clasificarse como polares y no polares y como protónico (conteniendo un protón removible o inestable) o aprotico. Las propiedades físicas de algunos solventes comunes usados en el proceso sol-gel se enumeran en la tabla 6. Con respecto al poder de disolución, hay varias características importantes de los solventes que son:

1. La polaridad.
2. Momento dipolar.
3. La disponibilidad de los protones inestables. La polaridad en su mayor parte determina la capacidad de disolución para ser polar o no polar. Los solventes más polares (agua, alcohol, o formaldehído).

Tabla 6. Propiedades físicas de solventes comunes [69].

	PM	p.eb.	ρ	n_D	E	η	M
Protico							
Agua (H ₂ O)	18.01	100.00	1.000	1.333	78.5	10.1	1.84
Metanol (CH ₃ OH)	32.04	64.5	0.791	1.329	32.6	5.4	1.70
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	46.07	78.3	0.785	1.361	24.3	10.8	1.69
2-Etoxietanol (C ₄ H ₁₀ O ₂)	90.12	135	0.93	1.408	-	-	2.08
Formamida (CH ₃ ON)	45.05	193	1.129	1.448	110	33.0	3.7
Aprotico							
Dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)	73.10	152	0.945	1.430	36.7	7.96	3.86
Dioxano 1,4 (C ₄ H ₈ O ₂)	88.12	102	1.034	1.422	2.21	10.87	0

Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)	72.12	66	0.889	1.405	7.3	-	1.63
p.eb. : ° C ρ: g/cm ³ a 20 ° C	n _D : 20 ° C Constante Dieléctrica, ε: a 25 ° C			η: milipoises Momento Dipolar, μ: debyes			

4.4.5. Condensación.

La polimerización para formar ligaduras de siloxano ocurre por una reacción de condensación que produce un alcohol, o una reacción de condensación que produce agua. Engelhardt y Colaboradores [70], emplearon ²⁹Si RMN para investigar la condensación de silicatos acuosos con pH alto. Sus resultados indican que una secuencia de condensación produce condensación de monómeros, dimeros, trimeros lineales, y un alto orden de anillos. Los anillos forman la estructura básica para la generación de partículas coloidales discretas, usualmente observadas en sistemas acuosos.

4.4.5.1. Efectos del catalizador.

Aunque la condensación de silanoles puede proceder sin involucrar catálisis, su uso especialmente en organosilanos es frecuentemente útil. Numerosos catalizadores han sido empleados, generalmente con carácter básico o ácido, pero también sales neutras y alcóxidos metálicos de transición, Ti(OEt)₄ [71]. En sistemas sol-gel los minerales ácidos, el amoníaco, el metal de álcali hidróxidos y aniones de fluoruro son usados más frecuentemente.

4.4.5.2. Efectos estéricos e inductivos.

Durante el proceso sol-gel, la condensación puede proceder por dos reacciones diferentes que pueden ocurrir entre especies de solución considerablemente diferentes (monómeros, oligómeros. etc.), que ha experimentado alcances diferentes de hidrólisis. Por lo tanto, los efectos estéricos e inductivos no están bien documentados para tetra-alcóxidos. Según Voronkov et. al. [56], el valor de la condensación de triorganosilanos disminuye con el aumento en la larga bifurcación de la cadena del radical alquil, o, si los grupos aromáticos están presentes, con el aumento en su número, también decide el valor de condensación al aumentar el número de silanoles sobre el átomo de Silicio (silanol de creciente acidez).

4.4.5.3. Efecto del solvente.

Como se ha discutido en la sección sobre hidrólisis, los efectos del solvente han sido principalmente evaluados dentro de un marco de control de secado de aditivos químicos agregados, para facilitar el rápido secado de geles monolíticos sin craquear. Los solventes (o los aditivos) pueden ser proticos o aproticos y pueden variar en su polaridad, dependiendo del pH.

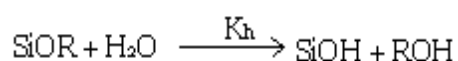
Desafortunadamente, pocos son los datos disponibles para determinar el efecto del tipo de solvente sobre el valor de condensación. Artaki et. al. [72], investigó los efectos de protonación de solventes sobre el crecimiento de polisilicatos preparados desde TMOS ($r=10$), sin agregar catalizador (midió el pH inmediatamente después de mezclar los reactantes). Usó espectroscopía de Raman y métodos de reactivos analíticos para obtener información cualitativa relativa del tamaño de especies de polisilicato, obtuvo como una función del tiempo reducido, t/t_{gel} , para cinco sistemas de solventes: el Metanol, Formamida, Dimetilformamida, Acetonitrilo, y Dioxano, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Intensidad relativa de Raman de 830-cm^{-1} Banda, I^{tot} , a $t/t_{gel} = 2$; la relación inversa el valor de la constante ácida, K^{-1} , y el tiempo de gelación del TMOS en diferentes solventes [73].

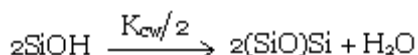
Solvente	I^{tot}	K^{-1}	t_{gel} (h)
Metanol	1	1	8
Formamida	1.3	1.3	6
Dimetil Formamida	1.4	1.3	28
Acetonitrilo	1.7	1.9	23
Dioxano	2.1	1.9	41

4.5. Cinética Del Sol-Gel.

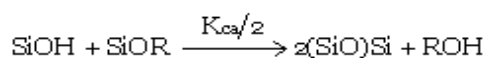
Se han discutido las reacciones de hidrólisis y condensación por separado a un nivel rudimentario, que en su mayor parte ignora a los diversos grupos funcionales, (OR), (OH), y (OSi), que se distribuyen sobre los átomos de Silicio. Estas tres reacciones y los tres valores de la constante son necesarios para describir la cinética del grupo funcional (K_h , $K_{cw}/2$, y $K_{ca}/2$ en las reacciones 45-47), donde h es hidrólisis, cw es la condensación del agua, y ca es la condensación del alcohol:



Reacción (45)



Reacción (46)



Reacción (47)

4.5.1. Evolución estructural.

Es necesario discutir la estructura de las especies de solución del silicio en sus distintas longitudes. Sobre la escala mas corta de longitud, el vecino mas cercano del silicio puede ser un grupo de alcóxido (OR), un grupo hidroxil (OH), o la unión con un oxígeno (OSi).

4.6. Características de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

4.6.1. Propiedades de los óxidos.

Los productos obtenidos por el proceso sol-gel son óxidos mixtos (conocido en inglés como "composite") pueden 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 , TiO_2 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 guías en los casos en que la abrasión o el desgaste son muy severos, y más recientemente como herramienta 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 que hacen a los óxidos 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 resistencia 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.

Los óxidos tienen una emisividad térmica mayor que la de los metales. La emisividad térmica elevada es particularmente importante en aplicaciones aeroespaciales. A temperaturas moderadas, la emitancia total de muchos óxidos se encuentra en el intervalo de 0.5 a 0.8, mientras que la emitancia de la mayor parte de los metales se encuentra en el intervalo de 0.1 a 0.4.

En cuanto a sus propiedades refractarias, los óxidos no difieren mucho de los metales refractarios, por otra parte los óxidos tienen puntos de fusión sustancialmente mayores que la mayor parte de los metales comunes, por ejemplo la de los aceros al carbón son de aproximadamente 1500 °C.

Sin embargo; en la selección de estos materiales para aplicaciones de ingeniería, hay que tener en cuenta las propiedades mecánicas, físicas, químicas y nucleares.

Las propiedades mecánicas de interés particular son: la resistencia a la compresión y a la tracción, la resistencia a temperaturas elevadas, la dureza y la rigidez. Mientras que las propiedades físicas de interés son: el punto de fisión, la densidad, la dilatación térmica, la conductividad térmica, la emisividad y también las propiedades eléctricas y magnéticas.

La inercia química frente a los metales fundidos y frente a varias escorias fundidas es de interés primordial para las aplicaciones de muchas atmósferas gaseosas, a temperaturas elevadas. Los óxidos se emplean también como materiales ferromagnéticos, ferro eléctricos y semiconductores.

4.6.2. Propiedades de la alúmina (Al_2O_3).

La alúmina existe en forma cristalina como corindón, esmeril, rubí y zafiro. Se presenta también hidratada en forma de bauxita, diáspero y gibbsita. Los minerales son diferentes en forma cristalina así como en composición. La alúmina propiamente dicha tiene dos formas α -alúmina y γ -alúmina.

La alúmina pura encuentra innumerables usos en cerámica fina, tanto por sí misma en forma de productos eléctricos de alúmina sinterizada, como refractario, también en pastas y compuestos vidriados y como material de fondo en cajas refractarias para horno. También se utiliza para la producción de aluminio metálico y para abrasivos, así como para pigmentos y soportes de catalizadores.

Alúmina 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 si 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 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 (900 y 1000°C), presión y condiciones abrasivas, las cuales son casi óxidos de aluminio.
 - b. Es un excelente medio para pulir en reactores, bombas, válvulas o líneas de transferencia.
6. La α -alumina empleada como soporte tiene un área superficial específica de 70-350 m²/g.

Las alúminas de baja temperatura obtenidas de la deshidratación de un hidróxido a una temperatura que no exceda a los 600°C, a este grupo pertenecen las alúminas ρ , η y γ .

Sus propiedades generales se encuentran en la tabla 8.

Tabla 8 Propiedades de Al₂O₃ (varían según el método de preparación) [74].

*Polvo blanco, bolas o terrones de distintos tamaños.
*p.e. 3.4 a 4.0
*p. f. 2030 °C
*Insoluble en agua.
*Difícilmente soluble en ácidos minerales y álcalis fuertes.

*No combustible.

*No tóxico.

La forma de obtenerla:

- Si se trata la bauxita con sosa cáustica; a continuación se precipita el óxido de aluminio hidratado por hidrólisis y sedimentación de la solución. El óxido de aluminio hidratado se lava, filtra y calcina para eliminar el agua y obtener el óxido anhídrido.
- Las aguas residuales de las minas de carbón se utilizan para la obtención de sulfato de aluminio el cual se reduce a alúmina.

4.6.3. Propiedades de la Titania (TiO₂).

El óxido de titanio se presenta en forma de los minerales brookita, anatasa y rutilo. La anatasa es tetragonal y tiene dos formas con una inversión rápida, (reacción 48):



Otras características del óxido de titanio son: resistencias satisfactorias a la tracción, compresión, flexión y a las vibraciones.

Aunque la anatasa y el rutilo son tetragonales; no son isomorfos. El rutilo es la forma térmicamente estable y es uno de los dos más importantes minerales del titanio.

El dióxido de titanio tiene un índice de refracción excepcionalmente alto para un óxido blanco (2.6 a 2.9 para la forma de rutilo y 2.5 para la forma de anatasa).

El dióxido de titanio es térmicamente estable (p.f 1855 °C) y muy resistente al ataque químico. El hidrógeno y el monóxido de carbono lo reducen solo parcialmente a altas temperaturas, produciendo óxidos de menor peso molecular o mezclas de carburos de estos óxidos. A 2000 °F y bajo vacío, el carbón se reduce a carburo de titanio.

La reducción por metales tales como Na, K, Ca y Mg no es completa. La cloración es posible solo si un agente reductor está presente.

Además del ácido sulfúrico, otro ácido en el cual también es soluble, es el ácido fluorhídrico, el cual es usado ampliamente en el análisis de dióxido de titanio para elementos residuales. Los álcalis acuosos no tienen efecto alguno, pero los hidróxidos de sodio y de potasio, carbonatos y boratos, todos ellos fundidos disuelven el dióxido de titanio fácilmente.

Titania como soporte. La titania se puede comprar como soporte, el tamaño de partícula puede ser de 2 a 4, 4 a 6 y 8 milésimas de pulgada, el área superficial es cerca de $35 \text{ m}^2/\text{g}$, la densidad aparente es 0.93 y el diámetro medio de poro de 500 \AA , el volumen de poro es 0.39 ml/g [75].

4.6.4. Propiedades de la Sílice (SiO_2).

El dióxido de silicio es el compuesto binario más común del silicio y el oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. Constituyen cerca del 60 % en peso de la corteza terrestre y existe solo o combinado con otros óxidos o silicatos. Es una sustancia química muy abundante y debido a sus propiedades tan variadas, es de gran importancia tanto en geología como en la ciencia de la cerámica. A nivel comercial, es la fuente de silicio y se utiliza en grandes cantidades como componentes en materiales para construcción. En sus diversas formas amorfas se utiliza como desecador, absorbente, agente reforzado, carga y componentes de catalizadores. Tiene numerosas aplicaciones especializadas, por ejemplo en cristales piezoeléctricos, elementos ópticos de sílice vítrea y objetos de vidrio. La sílice es un material básico en las industrias del vidrio, cerámica y refractaria y es una materia prima importante para la producción de silicatos solubles, silicio y sus aleaciones, carburo de silicio, productos químicos a base de silicios y silicones [76].

Ya que las fases de la sílice exhiben diferentes comportamientos de solubilidad y bajo ciertas condiciones en la naturaleza y en el laboratorio, otras formas pueden producirse y se dividen en las siguientes clases:

1. Cristalino anhidro SiO_2 .
2. Cristalino hidratado $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Sílice amorfa anhidra de microporos anisotrópicos (las propiedades físicas varían con la dirección) tales como hojas y fibras.
4. Sílice amorfa anhidra e hidratada o de forma isotrópica (sus propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones), microporosas tales como soles, geles y polvos finos.
5. Sólido denso de sílica amorfa de vidrio.

Se presenta ampliamente en la naturaleza en sílice cristalina como cuarzo, tridimita, cristobalita, keatita, coesita, stishovita, sílices macrocristalinas, y las formas de sílice no cristalina serian sílice vitria y una variedad de otros tipos amorfos.

Propiedades: cristales incoloros o polvo blanco; insípido e inodoro, insoluble en agua y ácidos excepto fluorhídrico; cuando está 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 y al choque.

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

Peligros: tóxico por inhalación; exposición constante al polvo puede producir silicosis.

Usos: (polvo) manufactura de vidrio, vidrio de agua, cerámicas, abrasivos, filtración de agua, cementos de componentes hidráulicos, fuente de ferrosílice y sílice elemental, relleno en cosméticos, productos farmacéuticos, papel, insecticidas, calidades hidratadas y precipitadas como agente reforzante del caucho, especialmente para alta adhesión en textiles, agente igualador en pinturas y aislante térmico, (fundido): vehículos espaciales, fibras en plásticos reforzados, etc. [77].

4.6.5. Propiedades del óxido de Zirconio (ZrO_2).

Conocido también como dióxido de zirconio, anhídrido zirconico y anhídrido de zirconio, se halla en la naturaleza como baddeleyita.

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

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, técnico, cristales, fundido, triquitas, químicamente puro (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, estas son cerámicas coloreadas, vidrios especiales, fuente de zirconio metálico (Hidratado) adsorbente de olores, curación de la dermatitis causada por hiedra venenosa. (Estabilizado con CaO₂) revestimientos refractarios de hornos, crisoles, etc, [78].

4.7. Referencias.

- [1] H. Dislich and E. Hussmann, *Thin Solid Films*, 77 (1981) p. 129
- [2] R.G. Dosch in *Better Ceramics Through Chemistry*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 32, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D. R. Ulrich (North-Holland, New York, 1984), p. 157.
- [3] C. Sanchez, M. Nabavi, and F. Taulelle in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 121, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988), p. 93.
- [4] K. Tanaka, T. Yoko, M. Atarashiki, K. Kamiya, *J. Mat. Sci.*, 8 (1989), p. 83-85.
- [5] Grolier I., S. Turnpike, *Enciclopedia Ilustrada Cumbre*, Edit. Cumbre, S.A., Tomo 7, p. 197.
- [6] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage. *J. Non-Cryst. Solids*. 89, 206 (1987).
- [7] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides" in *Prigress in Solid State Chemistry*, 18 (1988), p. 259-342.
- [8] B. C. Bunker, private communication.
- [9] D.L Kepert, *The Early Transition Metals* (Academic Press, London, 1972).
- [10] C.K. Jorgensen, *Inorganic Complexes* (Academic Press, London, 1963).
- [11] C.L. Rollinson in *The Chemistry of the Coordination Compounds*, ed. J.C. Bailar (Reinhold, New York, 1956), p. 448.
- [12] M. Ardon and B. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984), p. 3359-3360.
- [13] M. Ardon, A. Bino, and K. Michelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987), 1986-1990.
- [14] M.L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), p. 2072.
- [15] D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 4 (1962), p. 199.
- [16] L.G. Hubert- Pfalzgraf, *New J. Of Chem.*, 11 (1987),p. 663.
- [17] R. W. Hartel and K.A. Berglund in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 1986), p. 633.
- [18] D. Segal, "Chemical síntesis of advanced ceramic materials", Cambridge University Press 1989, p. 58-88.
- [19] W. Tischtschenko, *Chem., Zentr.*, 77,1309,1556,1558 (1906).
- [20] R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*. 100, p. 1-15 (1988).
- [21] N. V. Sidgwick, *J. Chem. Soc.* 125, 2672 (1924).
- [22] C. Sánchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988), p. 65-76.
- [23] M. Guglielmi and G. Carturan. *J. Non-Cryst. Solids*. 100, 16 (1988).
- [24] D.C. Bradley. *Nature*, 182, 1211 (1958).
- [25] S. P. Mukherjee. *J. Non-Cryst. Solids*. 42, 477 (1980).
- [26] D.C. Bradley. *Coord. Chem. Rev.* 2, 299 (1967).

- [27] B.E. Yoldas. *J. Mat. Sci.* 12, 1203 (1977).
- [28] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p.14-23.
- [29] S. S. Martínez F., R. Muños D., "Síntesis y caracterización sistema polimérico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel", Tesis I.Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 24-34.
- [30] Ref. [19], p. 87-88.
- [31] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, 1978 p.13.
- [32] K.A.Andrianov, *Organic Silicon Compound* (State Scientific Publishing House for Chemical Literature, Moscow, 1955), translation 59.11239 U.S. Dept of Commerce, Washington, D.C.
- [33] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 16 1846, p. 129-319.
- [34] M. Ebelmen, *Comptes Rend. de Acd des Sciences*, 25 1847, p. 854.
- [35] D.I. Mendelejev, *Khim. Zhur. Sok. i. Eng.*, 4 1860, p. 65.
- [36] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 12 1977, p. 1203-1208.
- [37] M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non.Crystalline Solids*, 37 1980, p. 191-201.
- [38] C.F. Baes and R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations* (Wiley, New York, 1976).
- [39] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry* (Methuen, London, 1926) (Engl. Transl.).
- [40] G. Lagerström, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959), p. 722.
- [41] H.P. Calhoun and C.R. Masson, *Rev. Silicon, Germanium, Lead Tin Compd.*, 5 (1981), p. 153.
- [42] D. Hoebbel and W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 400 (1973), p. 146.
- [43] W. Wieker and D. Hoebbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969), p. 139.
- [44] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1989, p. 102.
- [45] Ref. [46] p. 103
- [46] Ref. [46] p. 104
- [47] D. Avnir and V.R. Kaufman, *J. Non-Crystalline Solid s*, 192 (1987), p. 180-182.
- [48] R. Anderson, B. Arkles, and C.L. Larson, *Petrarch Systems Silanes and Silicones* (Petrarch Systems, 1987).
- [49] H.D. Cogan and C.A. Setterstrom, *Chem. And Eng. News*, 24 (1946), p. 2499.
- [50] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 3.
- [51] W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 15.
- [52] Ref. [46] p. 113
- [53] Ref. [46] p. 114
- [54] V.W. Day, W.G. Klemperer, V.V. Mainz, and D.M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985), p. 8262-8264.
- [55] I.G. Khaskin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85 (1952), P. 129.
- [56] M.G. Voronkov, V.P. Mileshevich, and Y.A. Yuzhelevski, *The Siloxane Bond* (Consultants Bureau, New York, 1978).

- [57] K.J. McNeill, J.A. DiCaprio, D.A. Walsh, and R.F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1859.
- [58] E.R. Pohl and F.D. Osterholtz in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar (Plenum, New York, 1985), p. 157.
- [59] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950), p. 5705-5712.
- [60] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *Recueil Travaux Chimiques*, 69 (1950), p. 61-75.
- [61] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *J. Non-Crystalline Solids*, 87 (1986), p. 185.
- [62] Ref. [46] p. 118.
- [63] Ref. [46] p. 122.
- [64] Ref. [46] p. 121.
- [65] Ref. [46] p. 121.
- [66] Ref. [46] p. 123
- [67] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984), p. 1-11.
- [68] L.L. Hench, G. Orcel, and J.L. Nogues in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 35.
- [69] Ref. [46] p. 128.
- [70] V.G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, and W.Z. Wieker, *Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1977), p. 43.
- [71] C.C. Lin and J.D. Basil in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p. 585.
- [72] I. Artaki, T.W. Zerda, and J. Jonas, *J. Non-Crystalline Solids*, 81 (1986), p. 381.
- [73] Ref. [46] p. 143.
- [74] Hawley, *Diccionario de Química.*, p. 45
- [75] Ref [71], p. 829.
- [76] Kirk-Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Edit. Limusa, p. 1286.
- [77] Ref. [71], p. 763.
- [78] Ref. [71], p. 906.

Capítulo 5. Fundamentos Teóricos De La Espectroscopía De Materiales y Propiedades Texturales.

5.1. Espectroscopía.

La espectroscopía es una extensa rama de las Ciencias Físicas o Químicas, que se ocupa del estudio de los espectros.

La palabra espectro tiene varios significados ligeramente diferentes. El más importante, y que nos ocupa, se refiere a la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En este sentido, un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotográfica) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación. Se distinguen así, en primer lugar, dos tipos de espectros: de emisión y de absorción.

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra de la sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda, o de su frecuencia mediante un espectrógrafo.

Para obtener un espectro de absorción se ilumina una muestra de sustancia (en forma de capa) con radiación continua, como la emitida, por ejemplo, por un filamento incandescente, analizando, mediante un espectrógrafo, la proporción de radiación absorbida por la muestra en función de su longitud de onda o de su frecuencia [1].

Los métodos ópticos de análisis son aquellos que miden la radiación electromagnética que emana de la materia o que interacciona con ella. Se incluyen, por lo tanto, todos los campos del espectro electromagnético desde los rayos gamma a las ondas de radio. Los métodos espectroscópicos se identifican fácilmente ya que llevan el prefijo espectro [2].

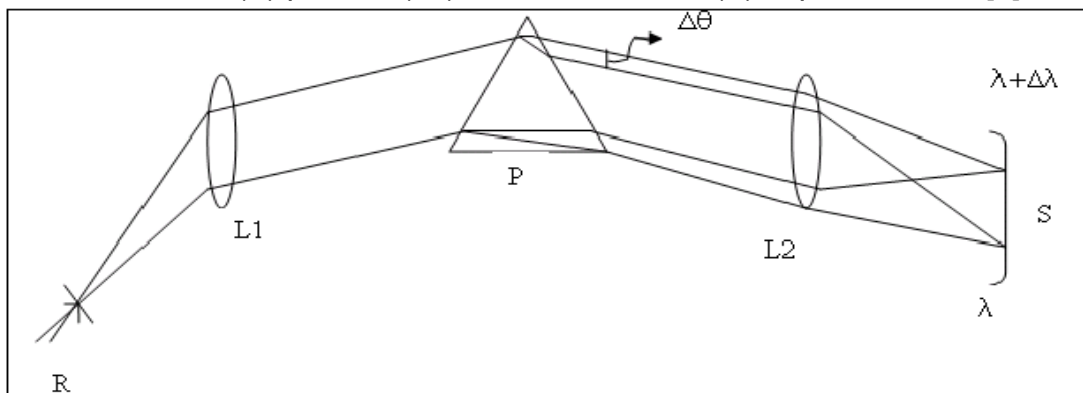
Los espectros electromagnéticos de las moléculas se encuentran en el intervalo de longitud de onda que se extiende de 1000 a 8000 Å. La región visible, en la que el ojo humano es sensible, corresponde al intervalo de longitud de onda comprendido entre 4000 y 8000 Å. La región ultravioleta se subdivide en dos zonas espectrales: el ultravioleta cercano, que comprende el intervalo de 2000 a 4000 Å, y el lejano o de vacío, situado por debajo de 2000 Å. Las unidades de longitud de onda más usadas en la espectroscopia visible y ultravioleta son el Ångstrom, Å y la milimicra, $m\mu$, que es igual a 10 Å [3].

Cualquier instrumento utilizable para producir o estudiar un espectro, en cualquier región espectral, se puede denominar espectroscopio, aunque esta palabra se utiliza generalmente en sentido más restringido para designar a

aqueños instrumentos que permiten la visión directa del espectro por el ojo. Si el aparato registra el espectro sobre una placa fotográfica (“espectrograma”), se suele denominar espectrógrafo. En el caso de que proporcione directamente una lectura de la longitud de onda o frecuencia de la radiación, el aparato se llama espectrómetro; si al mismo tiempo da también una medida de la intensidad de esa radiación, se le suele llamar espectrofotómetro.

En todo espectroscopio se puede distinguir, como componentes principales, una fuente de radiación, un sistema analizador y un detector. La configuración de estos componentes puede ser muy variable, según la zona espectral y la naturaleza del fenómeno que se estudia. El sistema analizador, o espectroscopio propiamente dicho, suele constar de tres elementos principales: una rendija, por la que penetra en el aparato un fino haz de la radiación que se pretende analizar, un sistema dispersor, constituido generalmente por uno o más prismas o redes de difracción que produce una separación de las distintas longitudes de onda que componen el haz de radiación, y un sistema óptico de enfoque, constituido casi siempre por combinaciones de lentes o espejos, que da lugar a que se forme en su superficie local tantas imágenes de la rendija de entrada como radiaciones de distinta longitud de onda componen a la luz que se analiza. Estos tres elementos se ilustran en la figura 1.

Figura 1. Esquema de un espectroscopio: (R) rendija de entrada; (L1) lente colimadora; (P) prisma; (L2) lente de cámara; (S) superficie local [4].



La eficacia de un instrumento espectroscópico depende fundamentalmente de una serie de características, donde las más importantes son: la dispersión, la resolución y la luminosidad. Se llama dispersión angular a la relación existente entre el ángulo, $\Delta\theta$, que forman entre si dos rayos monocromáticos de longitud de onda muy próxima, y la diferencia, $\Delta\lambda$, de longitud de onda de estos dos rayos (ecuación 1):

$$\text{Dispersión angular} = \frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} \text{ (radianes/Å)} \quad \text{Ecuación (1)}$$

La resolución es el intervalo $\Delta\lambda$ entre dos líneas próximas, tales que pueden considerarse ya justamente como dos líneas separadas. La luminosidad se define como la iluminación de la línea espectral formada en la superficie focal.

Todos los espectros pueden definirse en tres tipos fundamentales: espectros de emisión, de absorción y Ramman. En la tabla 1 se clasifican los métodos espectroscópicos en función de estos tres tipos de espectros.

Tabla 1. Clasificación de los métodos espectroscópicos según los tipos de espectros que presentan [4].

ESPECTROS DE ABSORCIÓN	ESPECTROS DE EMISIÓN	ESPECTROS RAMAN
<ul style="list-style-type: none"> o Espectrofotometría de Ultravioleta y visible o Espectrofotometría de Infrarrojo o Absorción atómica o Espectroscopia de Microondas o Espectrometría de dicroísmo circular o Espectroscopia de Absorción de rayos X o Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (m n) o Espectroscopia de Resonancia de spin Electrónico (rse) o Espectroscopia Mössbauer 	<ul style="list-style-type: none"> o Espectroscopia de Emisión o Espectrofotometría de llama o Espectrofluorimetría o Espectrofosforimetría o Espectroscopia de emisión de rayos X o Espectroscopia de rayos gamma 	<ul style="list-style-type: none"> o Espectroscopia Ram an

5.2. Rayos X.

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 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 [5].

El espectrómetro básico de rayos X esta compuesto por 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 análisis químico por difracción de rayos X en una sustancia dada siempre produce un patrón característico, 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.

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 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 [5]. Como un resultado, el método ha sido aplicado ampliamente para los análisis de materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de corrosión, polvos industriales, etc. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción tiene la ventaja adicional de que es mucho más rápido y requiere de muy poca muestra [6].

5.3. Espectroscopia Infrarroja De Transformada De Fourier (FTIR).

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo.

Una molécula vibra constantemente: sus enlaces se alargan (y contraen) y se flechan unos a otros. La absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula, esto es, la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del extremo rojo del espectro visible.

Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda, preferentemente por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones, μ ($1\mu=10^{-4}$ ó 10^4 Å). La frecuencia no se expresa en Hertz sino en número de ondas, cm^{-1} , a menudo llamados centímetros recíprocos; el número de ondas es simplemente el número de ondas por centímetro y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros.

Dos compuestos que tienen espectros infrarrojos idénticos, son idénticos en miles de propiedades físicas – la absorción de luz de miles de frecuencias diferentes- por lo que ciertamente debe tratarse de la misma sustancia. Una región del espectro infrarrojo se denomina, muy apropiadamente, la región dactiloscópica.

El espectro infrarrojo nos ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo porque nos indica que grupos funcionales se encuentran en una molécula. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, las que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro.

La interpretación de un espectro infrarrojo no es materia sencilla: ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el traslapo de otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) en frecuencias que son exactamente el doble de las bandas fundamentales. La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse a causa de varias características estructurales- conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular, puentes de hidrógeno por lo que puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. En cambio, si se reconoce adecuadamente, tales desplazamientos revelan las características estructurales que los originan [7].

El nombre de infrarrojo, que significa por debajo del rojo, proviene precisamente de que su frecuencia está justa por debajo de la luz roja. El rojo es el color de longitud de onda más larga de la luz visible, comprendida entre 700 nanómetros y un milímetro [8].

En 1927, Michelson señaló la posible utilidad de la interferometría para estudios espectroscópicos, pero solo recientemente se ha aplicado la interferometría a la espectroscopía en la región del infrarrojo lejano [9].

La preparación de las muestras en estado líquido y soluciones. La muestra líquida se examina en una celda con laminas paralelas y de espesor apropiado. Para un trabajo cuantitativo los polímeros solubles se examinan en un medio disolvente que no presenta 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 usan son el cloroformo, el tetrahidrofurano, el dioxano y la dimetilformanida.

La muestra se disuelve en tetra cloruro 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 [10].

5.4. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis.).

La espectroscopía de absorción visible y ultravioleta es la más empleada por su sencillez y el bajo costo de instrumentos. Esta técnica especialmente cuantitativa se fundamenta en la disminución de intensidad que sufre un rayo de luz monocromática al atravesar una disolución que contenga un constituyente que absorba parte de la radiación. Este método presenta gran cantidad de aplicaciones cuantitativas tanto orgánicas como inorgánicas [11].

La espectrofotometría de absorción ultravioleta fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras. La espectrofotometría ultravioleta-visible supera al resto de métodos ópticos de análisis en lo referente al análisis cuantitativo y es también una técnica auxiliar útil para la elucidación de estructuras. La región ultravioleta se divide, por comodidad, en ultravioleta lejano (de 10 a 200 nm) y ultravioleta próximo (de 200 a 400 nm) [12].

La luz de longitud de onda entre unos 4000 Å y 7500 Å (400-750 mμ) es visible. Justo más allá del extremo rojo del espectro visible (λ mayor que 750 mμ) se encuentra la región infrarroja. Más allá del extremo violeta del espectro visible (λ menor que 400 mμ) se encuentra la región ultravioleta [13].

5.5. 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).

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 N₂ para el envasado en atmósfera inerte en la remoción de bióxido de carbono y [14] ácido sulfhídrico del gas natural [15,16], en la recuperación de hidrógeno en las corrientes de las refinerías y la recuperación de metano en las minas, 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 2 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 [17].

Tabla 2. Clasificación de tamaños de poros adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Unión of Pure and Applied Chemistry) [17].

NOMENCLATURA.	DIAMETRO DE PORO (nm)
MACROPORO	>50
MESOPORO	ENTRE 2 Y 50
MICROPORO	<2

5.6. Adsorción De Gases y Vapores Sobre Sólidos.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas, la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes de hasta 1000 m²/g) al igual que los polvos muy finos.

Por otra parte la relación existente a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción.

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida, al sólido generalmente se le llama el adsorbente y al gas o vapor el adsorbato. Generalmente el término de adsorción se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma; en teoría debe distinguirse claramente de la absorción cuando se aplica a sólidos, ya que esta se refiere a una penetración más o menos uniforme, aunque en la realidad es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción, particularmente en sistemas de gases y sólidos, y por ello se emplea frecuentemente el término no comprometedor de Sorción.

El proceso de adsorción de gases por sólidos muestra las siguientes características:

1. La adsorción es muy rápida. Una máscara de gases eficiente separa las sustancias dañinas del aire en fracciones de .segundo. La velocidad de

- adsorción; sin embargo, depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuanto menos saturada esté la superficie del adsorbente.
2. El grado de adsorción depende de la temperatura, cuanto mayor es la temperatura por encima de la temperatura crítica del gas, menor es la adsorción del mismo, el carbón a la temperatura ambiente adsorbe muy mal al oxígeno, porque su temperatura crítica es de $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la Cloropicrina, el amoníaco y muchos otros gases que están a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, muy por debajo de sus temperaturas críticas, son adsorbidos por el carbón sin ninguna dificultad. Este es el efecto sobre el cual se basa la mascara de gas.
 3. El grado de la adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente, así como de su historia. Carbones preparados de formas distintas muestran diferentes capacidades de adsorción. El tratamiento previo y el método de preparación determinan la porosidad del producto, así como su pureza.
 4. El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente. Por lo tanto, a igualdad de los demás factores, cuanto más poroso sea el adsorbente mayor será su poder de adsorción.
 5. El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Sin embargo, llegara un momento en que se sature el sólido y, desde luego, una vez que se haya alcanzado esta condición, el aumento en la presión no cambiará la cantidad de gas adsorbido [18].

5.7. Tipos De Adsorción.

Existen dos tipos de adsorción, física y química; esta última se conoce frecuentemente como quimisorción. En la adsorción física las moléculas sorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente, fundamentalmente por el mismo tipo de fuerzas que las que existen entre las moléculas de gas a presión elevada, conocidas como fuerzas de Van der Waals. La adsorción física se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo y para la mayoría de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. En la adsorción física la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula.

La quimisorción supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la quimisorción, en una capa monomolecular únicamente. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor del orden de una reacción química [19].

5.8. Naturaleza Del Adsorbente y Del Gas Adsorbido.

La capacidad adsorbente de sustancias diferentes para un gas dado, parece depender primariamente de sus superficies efectivas; se encuentra por ejemplo, que el orden del grado creciente de adsorción para una serie de gases es el mismo para adsorbentes diferentes. Hay, sin embargo, una serie de excepciones que se atribuyen a la intervención de factores de naturaleza química. Cuando estos no se presentan, como en el tipo de adsorción que implica solo fuerzas de Van Der Waals, las cantidades de gases diferentes adsorbidos por un sólido dado están relacionados de una manera general con sus propiedades físicas, existe un paralelismo evidente entre el grado de adsorción de un gas y su temperatura crítica; como esta última está relacionada con el punto de ebullición y la solubilidad se puede establecer, como regla general, que cuanto más fácilmente licuables y más solubles sean los gases con mayor facilidad serán adsorbidos. Las propiedades físicas mencionadas vienen determinadas esencialmente por las fuerzas atractivas entre las moléculas, y por ello es razonable suponer que las fuerzas de Van der Waals o de dispersión, representan un papel importante en la adsorción.

Las conclusiones generales descritas son aplicables más especialmente a temperaturas moderadamente bajas y a presiones que no estén demasiado próximas a la presión de vapor de saturación. Al elevarse la temperatura existe la posibilidad de un tipo diferente de adsorción, implicando fuerzas químicas, que es de naturaleza específica. Además a temperaturas bajas y presiones próximas a la presión de vapor ($p = p_0$) puede tener lugar una condensación real. La presión de vapor de un líquido en un tubo capilar es menor que en una superficie plana; por lo tanto, puede ocurrir la condensación en poros pequeños a presiones que estén bastante por debajo de la presión de vapor de saturación normal para la temperatura dada. Se debe subrayar que la temperatura ha de estar por debajo del valor crítico, desde luego y la presión deberá ser una fracción apreciable de la magnitud de saturación.

5.9. Clasificación y Tipos De Poro.

Existe una gran diversidad de formas en los poros presentes en una superficie porosa [20], aunque una clasificación general se presenta en la figura 2.

Figura 2. Tipos de poros presentes en una superficie porosa [20].



En la figura 2, pueden identificarse poros de los siguientes tipos:

- a) Poro aislado.
- b) Poro con estructura de botella.
- c) Poro continuo con estrangulamientos (conducto tipo tintero).
- d) Poro tortuoso con rugosidad parcial en la superficie interna.
- e) Poro con forma de "cuña".
- f) Poro tipo embudo.

Sin embargo una característica de interés especial es la anchura que poseen los poros, como por ejemplo el diámetro en un poro cilíndrico o la distancia existente entre los lados de un poro de forma de "corte". Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su anchura promedio, es la adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Unión of Pure and Applied Chemistry) [5]. La base de esta clasificación es el comportamiento de cada tipo de poro en el proceso de adsorción de vapor.

5.10. Superficie interna y externa.

Cuando se pretenden determinar las propiedades superficiales de un sólido [22], altamente disperso, que se caracteriza por tener una superficie específica grande (la superficie específica es la relación del área por unidad de masa de adsorbente), es conveniente establecer una distinción entre la superficie interna y la superficie externa de este. Se puede decir que la superficie de cualquier fracción de sólido sea grande o pequeña, raras veces es totalmente plana a escala atómica; no obstante existen fisuras o grietas que en algunos casos penetran profundamente contribuyendo con esto al aumento de la superficie interna. Las grietas y demás irregularidades de la superficie (excluyendo las fisuras y grietas profundas), contribuyen a la constitución de la superficie externa.

La manera de establecer una diferencia entre los dos tipos de superficie (interna y externa) es arbitraria, la superficie externa considera todas las prominencias y todas aquellas grietas que sean en general más anchas que profundas; la superficie interna estará formada por las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que tengan más profundidad que anchura. Algunos sólidos porosos tienen una superficie interna mayor por varios órdenes de magnitud que la superficie externa. Por otra parte, polvos muy finos tienen una superficie externa grande y una superficie interna pequeña o casi despreciable, los sistemas de poro: de los sólidos son de diferentes clases: los poros varían mucho en forma y tamaño para un sólido dado, así como entre un sólido y otro.

5.11. Clasificación de las isothermas de adsorción.

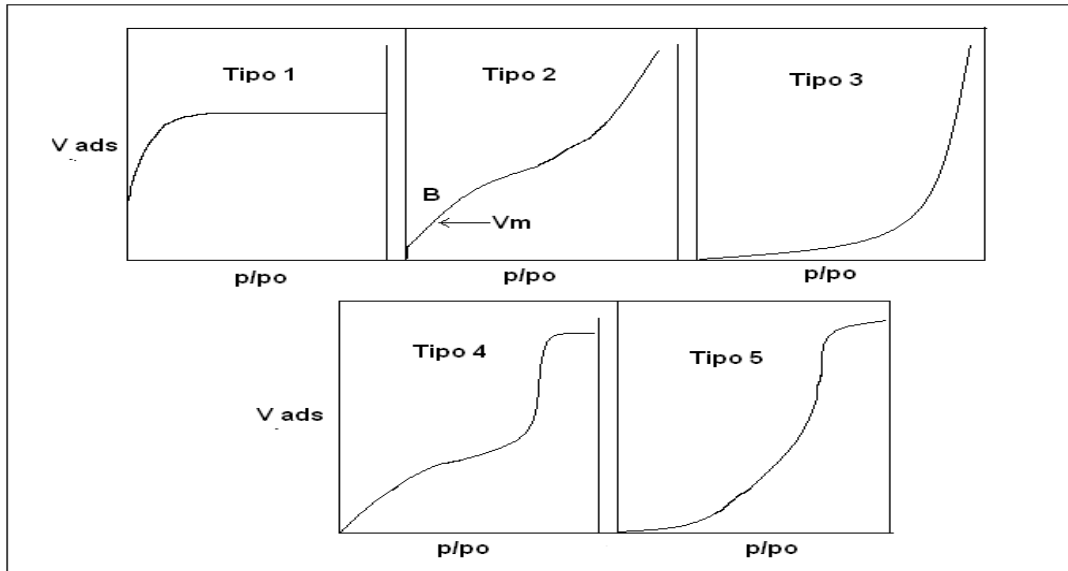
En la adsorción física (conocida también como adsorción de Van Der Waals) pueden intervenir tres fenómenos:

1. Adsorción Monomolecular (unimolecular).
2. Adsorción Multimolecular (polimolecular).
3. Condensación en poros o capilares.

Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación de los estudios de adsorción puede ser complicada. Brunauer, Deming, y Teller [23], han clasificado a las isothermas de adsorción, según los cinco tipos característicos que se muestran en la Fig. 3 y de los cuales se conocen ejemplos.

Las isothermas tipo 1: (amoníaco sobre carbón a 273 K), muestran un aumento bastante rápido de adsorción al aumentar la presión relativa hasta alcanzar un valor límite. Se conocen con el nombre de isothermas de Langmuir y son las que se obtienen en quimisorción. Por este motivo, las isothermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. Las isothermas del tipo 1 se han encontrado también en la adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina por ejemplo la zeolita. Como podemos observar los poros están llenos con adsorbato adsorbido o condensado a altas presiones relativas, indicándonos la forma de la isoterma poca adsorción después de que los microporos han sido llenados.

Figura 3. Clasificación de las Isotermas de adsorción según Brunaur, Deming y Teller [23].



Las Isotermas tipo 2: (Nitrógeno sobre gel de sílice a 77 K), se obtienen con frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Se llaman normalmente isotermas de forma sigmoide. Para este tipo de sólidos el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar Isotermas del tipo 2. En estos casos el punto B representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños, el resto de la curva nos indica la adsorción de multicapas en el que en la saturación ($p/p_o=1$), el número de capas adsorbidas llega a ser infinito.

Isotermas tipo 3: (Bromo sobre gel de sílice a 352 K), este tipo de isotermas se distinguen principalmente por tener calores de adsorción que son menores que el calor de licuefacción del adsorbato, de esta manera, a medida que la adsorción procede, esta se logra con facilidad debido a que la interacción del adsorbato con una capa adsorbida es más grande que la interacción con la superficie adsorbente.

Isotermas tipo 4: (Benceno sobre gel de óxido férrico a 323 K), se presentan por adsorbentes porosos que tienen radios de poro en el rango de aproximadamente 15-1000 Å, el incremento de la pendiente a presiones elevadas indican un incremento de adsorbato usado a medida que los poros están siendo llenados, como en el caso de la isoterma tipo 2, el punto B ocurre cuando se ha formado la primera monocapa.

Isotermas tipo 5: (Vapor de agua sobre carbón a 373 K) este tipo de isotermas son el resultado de las pequeñas interacciones potenciales adsorbato-adsorbente, similares a las de las isotermas tipo 3; sin embargo, las isotermas del tipo 5 están asociadas con poros del mismo rango que los señalados para la isoterma del tipo 4.

5.12. Área superficial.

5.12.1. 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 m²/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 ecuación 2, obtenida mediante una observación cinética o estadística:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Ecuación (2)

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_o = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]

Puesto que esta ecuación es lineal, al graficar $(p/p_o)/V_a(1-p_o)$ contra (p/p_o) , se obtienen tanto la pendiente como la ordenada al origen y de esta manera se evalúan las constantes V_m y C [24].

5.12.1.1. 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 1, 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 16.2 \AA se calcula el área específica del adsorbente mediante la ecuación 3.

$$A = \frac{4.35}{\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}}$$

Ecuación (3)

5.12.2. Área superficial por el método de Langmuir.

En si esta teoría se basa principalmente en las siguientes consideraciones:

- 1) Plantea 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 a la deducida de adsorción localizada en una superficie homogénea (superficie sólida). La ecuación 4 tiene la forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C (p/p_0)}{C(p/p_0)+1} \quad \text{Ecuación (4)}$$

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:

La ecuación (4) también puede ser expresada como (ecuación 5):

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K p}{Kp + 1} \quad \text{Ecuación (5)}$$

En donde (ecuación 6):

$$K = \frac{C}{P_0} \quad \text{Ecuación (6)}$$

De la ecuación (5), para el caso de bajas presiones ($K p \ll 1$) se tendrá (ecuación 7):

$$\frac{v}{v_m} = K p \quad \text{Ecuación (7)}$$

Que es la ecuación de la isoterma de Henry.

La ecuación de Langmuir (4) puede estudiarse con mayor facilidad en la ecuación 8:

$$\frac{p}{w} = \frac{p_0}{Cw_m} + \frac{p}{w_m} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Una gráfica de p/w contra p representara una línea recta de pendiente $1/w_m$ y como ordenada al origen P_0 / Cw_m a partir del cual los valores de w_m y C pueden ser calculados.

Cabe aclarar que los valores de volumen de gas adsorbido v y vm pueden ser también expresados como la masa de gas adsorbido w y w_m .

Para la deducción de la ecuación de Langmuir se considera que en el caso estacionario, la velocidad de adsorción Vel^{ads} se define como el número de moléculas adsorbidas por unidad de área en la unidad de tiempo, satisface la siguiente condición (ecuación 9):

$$Vel^{ads} = Vel^{des} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde Vel^{des} = es la velocidad de desorción o de desadsorción.

Una vez conocido el valor de w_m , el área superficial total St (en m^2) de la muestra puede ser calculada con (ecuación 10):

$$St = \frac{w_m N A_{cs}}{M} \quad E - 20 \quad \text{Ecuación (10)}$$

o cuando se utiliza v_m (cm^3) ecuación 11:

$$St = \frac{v_m N A_{cs}}{22.4 E 3 cm^3/mol} \quad E - 20 \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

N = Número de Avogadro ($6.02252E^{23}$ moléculas/mol).

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

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato (Å^2 /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 (ecuación 12):

$$S = S_t / W_{\text{muestra}} \quad \text{Ecuación (12)}$$

5.13. t-Plot Para La Caracterización 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 [25].

De Boer et. al. [26], han estudiado extensivamente la aplicación del método a numerosos sólidos libres de microporos, usando la ecuación 13:

$$t = 3.54(V_a/V_m) \quad \text{Ecuación (13)}$$

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 14:

$$S = 15.47 \frac{V_a}{t} \quad (\text{para } N_2) \quad \text{Ecuación (14)}$$

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

Para calcular t a partir de p/p_0 , la fórmula dada por De Boer es la ecuación 15:

$$t=354[-5/\ln p/p_0]^{1/3} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde:

t [=] Å .

5.14. Método De Harkins y Jura.

El método de Harkins y Jura [27], para el cálculo del área de superficie específica a partir de datos de adsorción, da aparentemente resultados más consistentes que el método BET, cuando diferentes adsorbatos son usados para diferentes tipos de sólidos, el método en si se basa en una ecuación empírica de estado para una monocapa condensada (ecuación 16):

$$\log p/p_0=B_{HJ} - A_{HJ} - v^2 \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde A_{HJ} y B_{HJ} son constantes, v es el volumen de gas adsorbido y p/p_0 es la presión relativa.

Una grafica de $\log p/p_0$ contra v^2 nos da una línea recta de pendiente S^2_{HJ} y a partir de esta, el área es calculada con (ecuación 17):

$$S= K_{HJ}/S^2_{HJ} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Donde S es el área de superficie específica en m^2/g y K_{HJ} es una constante que depende del adsorbato utilizado y que es determinado por el método absoluto [28].

Muchos investigadores han verificado una concordancia entre los métodos de Harkins y Jura con el método BET para calcular el área superficial a partir de datos de adsorción. De acuerdo a Dreving et. al. [29], la ecuación BET aplica para geles de sílice para valores de p/p_0 entre 0.035 a 0.33, y la ecuación de Harkins y Jura para 0.075 a 0.58.

5.15. Método DH. [30]

Varios métodos han sido propuestos para el cálculo de la distribución de tamaño de poro a partir de datos de adsorción [31]. Generalmente el “loop” de desorción en 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.

5.15.1. Teoría del método DH.

El método DH o de Dollimore y Heal, esta basado en algunas sugerencias hechas por Wheeler [32]. Los valores de t usados por varios autores fueron obtenidos a partir de datos de adsorción para una serie de adsorbatos no porosos [33], aunque Wheeler propuso el uso de la ecuación de Halsey [34] para obtener los valores de t (en Å) ecuación 18:

$$t = 4.3 (-5/\ln p/p_0)^{1/3} \quad \text{Ecuación (18)}$$

(Para la adsorción de nitrógeno a -195.8°C).

Los valores de t calculados coinciden con los obtenidos para una p/p_0 de 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 con 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 mas bajo de tamaño de poro, por lo que esto debe ser tomado en cuenta cuando evaluamos los resultados obtenidos, pero no quita meritos a los mejoramientos incorporados al método DH.

5.16. Método BJH. [35]

Wheeler [36] 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 19:

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

Ecuación (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 critico, 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 [37], señala que el espesor BET llega a ser mucho más grande que el espesor experimental para superficies planas en la región de alta presión. Propone el uso de datos experimentales 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 [38], 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 determinado 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.

5.17. Método HK. [22]

Los carbones activados usados como tamizado molecular, usualmente contienen poros de "corte-semejante" del orden de 0.1 nm, y las distancias entre las paredes del "corte" son de interés desde el punto de vista de los procesos de separación. Kawazoe y colaboradores [39], reportan estudios de varias propiedades de tamizado molecular de carbones activados. Sin embargo; estos autores encontraron trabajos teóricos no reportados sobre distribuciones de tamaño de poro en la escala de dimensiones moleculares.

Como se mencionó anteriormente Dollimore y Heal estudiaron y criticaron los métodos existentes que se usaron para el cálculo de la distribución de tamaño de poro. Ellos señalan que su método presenta muchas ventajas pero que tiene algunos problemas cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares, debido a que la ecuación de Kelvin se ha usado.

En el dominio microporoso, la llamada "superficie exterior" de átomos de carbón puede ser considerado como el "radio efectivo del átomo de carbón" [40], por lo tanto el tamaño de poro mismo debiera ser llamado "el tamaño de poro efectivo", esta definición por Everret se usa en el caso de microporos. Para poros grandes, el problema del dudoso tamaño de la "superficie exterior" es insignificante.

5.18. Microscopía electrónica.

La microscopía es la ciencia de la aplicación y el uso interpretativo del microscopio. La microscopía envuelve el uso coordinado de 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, 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 [41].

5.18.1. Microscopio electrónico.

Un microscopio electrónico es aquél que utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500,000 aumentos comparados con los 1000 de los mejores microscopios ópticos), debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho mejor que la de los fotones.

El primer microscopio electrónico fue diseñado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930, quienes se basaron en los estudios de Louis-Victor de Broglie acerca de las propiedades ondulatorias de los electrones.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica, o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada, a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos solo se pueden ver en blanco y negro puesto que no utilizan la luz, pero se le puede dar colores en el ordenador.

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos [42]:

- Microscopio electrónico de transmisión.
- Microscopio electrónico de barrido.

5.19. Referencias.

- [1] J. Morcillo Rubio y J.M. Orza Segade, "Espectroscopia". Editorial Alambra, p. 1
- [2] Eugene D. Olsen, "Métodos ópticos de análisis", Editorial reverté, p. 1-2.
- [3] A. Osorio y Dr. Rafael Pérez, "Espectroscopia ultravioleta y visible", p. 1.
- [4] Ref. [1], p. 12-13,15,16.
- [5] 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, p. 58.
- [6] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2ª Edic., Edit. Wesley, USA; 1978, p. 188,189,397-399.
- [7] Robert Thornton Morrison, "Espectroscopia y estructura", p. 422.
- [8] Marin. B. Alejandro, "Funcionalización de películas de polietileno de baja densidad mediante formación del copolímero de injerto con cloruro de acrililo con rojo disperso", TESIS IQ UNAM FES ZARAGOZA 2005, p. 32.
- [9] Ref. [2], p. 243.
- [10] M. Uribe V. Y P. Y. Mehrenberger, "Los polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología", Instituto Politécnico Nacional, México, 1996, p. 151-159.
- [11] Ref. [8], p. 31.
- [12] Ref. [2], p. 87.
- [13] Ref. [7], p. 426.
- [14] R. D. Noble and C. A. Koval, "Facilitated Transport membrane Systems", Chemical Engineering Progress, March (1989), p. 58-70.
- [15] L. C. Klein and N. Giszpenc, "sol-gel processing for gas separation membranes", Ceramic Bulletin, Vol. 69, No. 11 (1990), p. 1821-1826.
- [16] R. W. Spillman, W. R. Grace, "Economics of gas Separation membranes", Chemical engineering Progress, January (1989), p. 41-62.
- [17] Ref. [5], p. 71.
- [18] A. A. Morales, "Determinación de propiedades texturales de Xerogeles y sólidos calcinados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) sintetizados a partir del proceso Sol-Gel". Tesis I. Q., UNAM, FES Zaragoza Campos II, 2003, p. 35,36.
- [19] Ref. [18], p. 37.
- [20] J. M. Hofman-Zuter, "Chemical and Termal sabilita of (Modified) Mesoporous Ceramic Membranas", Proefschrift Universiteit Twenty Enschede, Netherlands, (1995), p. 12.
- [21] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 31, 578 (1972).
- [22] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, surface Area and Porosity, Academic Press, N. Y., 2nd ed., 1982, p. 23.
- [23] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- [24] Ref. [5], p. 70.
- [25] C. G. Shull, J. AMER. Chem. Soc., 70 (1948) 1405.
- [26] J. H. De Boer, B. C. Lippens, y B. G. Linsen, J. Catal. 3 (1964) 32.
- [27] W. D. Harkins and G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1366 (1944).
- [28] Ref. [27].

- [29] V. P. Dreving, A. V. Kiselev, and O. A. Likhacheva, Zh. Fiz. Khim, 25, 710 (1951).
- [30] Dollimore D. And G. R. heal, j. Appl. Chem., 14 (1964), p. 109.
- [31] Pierce, C., J. Phys. Chem., 57,64, (1953), p. 149.
- [32] Wheeler, A., Catálisis (New Cork: Reinhold). 2 (1955), p. 116.
- [33] Ref. [25].
- [34] Halsey G. D., J. Chem. Phys. 16 (1948), p. 931.
- [35] S. Brunauer, P. H. Emmett and Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309.
- [36] A. Wheeler, presentations at catálisis symposia, Gibson Island A. A. S. Conferences, June 1945, and June 1946.
- [37] Ref. [25].
- [38] T. D. Oulton, J. Phys. Colloid chem., 52 (1948), p. 1296.
- [39] Chihara, K., M. Suzuki and K. Kawazoe; AICHE J., 24, 237 (1948).
- [40] Everett, D. H. And J. C. Powl, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 72, 619 (1976).
- [41] KIRK Othmer, "Enciclopedia of Chemical Technology", 2ª Edición, Vol. 13, j. Wiley & Sons, USA 1967, p. 491-503.
- [42] J. M. Thomas, "Characterisation of Catalysts", Edit. Wiley, Gran Bretaña, 1980, p. 89-91.

Capítulo 6. Fase experimental De Los Sistemas Híbridos $SiO_2 - TiO_2$, $SiO_2 - ZrO_2$ y $SiO_2 - Al_2O_3$.

El desarrollo de materiales compuestos inorgánica-orgánicamente al introducir polímeros basados en enlaces Si-C no polimerizables, surge a partir de la reacción de TEOS (tetrametoxisilano) y PDMS.

6.1. Reactivos.

- a) Tetra-Etil-Orto-Silicato (TEOS).
- b) Poli-Di-Metil-Siloxano (PDMS).
- c) Iso-Propoxido de Titanio.
- d) Butoxido de Zirconio.
- e) Tri-sec-Butoxido de Aluminio.
- f) Ácido Clorhídrico.
- g) Agua Des-ionizada.
- h) Etanol.
- i) Kaolín.
- j) Acetilacetona (acacH).

Las bases para el desarrollo de la propuesta experimental son:

1. Prehidrólisis del precursor de Silicio, (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), y el componente orgánico (PDMS), en medio ácido, este proceso se realiza en dos pasos, para obtener el llamado sol A_2 .
 - a) En un matraz balón se colocan el TEOS, PDMS, agua, ácido clorhídrico 1M y etanol, el sistema se calienta y se deja en agitación constante por 1.5 Hrs., esta es la solución stock.
 - b) Se agrega agua y ácido clorhídrico en solución, a temperatura ambiente para terminar de hidrolizar el sistema, esta solución también permanece en constante agitación, esta solución es A_2 .
2. Se retarda la hidrólisis del precursor del TEOS y PDMS, usando kaolín como tamiz molecular, para eliminar el exceso de agua, ya que se ha alcanzado el grado de hidrólisis necesaria para el sistema.
3. El acacH, se usa como agente quelante para que el sistema no precipite en una relación molar:

acacH:	2
Silicio	}
Zirconio	
Aluminio	
4. Se prepararon los siguientes sistemas a diferentes concentraciones de PDMS, los cuales fueron:

$SiO_2 - TiO_2$	}	5% PDMS.
$SiO_2 - ZrO_2$		10% PDMS.
$SiO_2 - Al_2O_3$		15% PDMS.
		20% PDMS.
		25% PDMS.

6.2. Procedimiento experimental para la preparación del sistema polimérico SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 y $SiO_2-Al_2O_3$, con 5% de PDMS.

Para la obtención del sistema polimérico SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 y $SiO_2-Al_2O_3$, con 5% de PDMS, mediante el proceso sol-gel, el sol fue preparado a partir de los alcóxidos metálicos Propóxido de Titanio, Butoxido de Zirconio, Tri-sec-Butoxido de Aluminio, y para el Silicio se le agregaron el precursor de silicio mencionado anteriormente, (TEOS al 95%), y el componente orgánico (PDMS al 5%).

Los precursores de Ti, Zr y Al, fueron quelados (ligandos unidos por uno o más puntos al mismo ión metálico) usando acacH a fin de retardar la actividad química y evitar así la precipitación.

El proceso inicia con la preparación de la solución Stock que esta formada por TEOS, PDMS, HCl, H_2O desionizada y etanol (EtOH) ya que éstos tiene la finalidad de llevar a cabo la prehidrólisis del precursor de Silicio en medio ácido y obtener así las especies oligoméricas de Silicio. Los pasos y el orden de adición, relaciones molares y tiempos se muestran a continuación.

6.3. Preparación de la solución Stock.

1. En un matraz balón se agregan TEOS, EtOH, H_2O des-ionizada, HCl 1 M, y PDMS. Esta mezcla se calienta por 1.5 horas, manteniendo una agitación constante, esta es la solución stock.
2. Se agrega a la solución stock HCl en solución y agua des-ionizada, la cantidad que el sistema requiera, a temperatura ambiente sin dejar de agitar, a esta solución se le va a llamar solución A_2 .
3. Se suspende la agitación y se agrega kaolín, para eliminar el exceso de agua, se deja reposar durante 20 minutos, y se filtra en papel Whatman # 44, conforme se vaya filtrando se puede incorporar a alguna de las siguientes soluciones: Titanio, Zirconio o Aluminio, dejándose en constante agitación, se deja estabilizar el sistema hasta que sea homogéneo y obtenga un color amarillo transparente.

6.3.1. Quelación de Titanio (sol 3).

1. Se disuelve el Propóxido de Titanio en Etanol, agitando por 15 minutos.
2. El acacH también se disuelve en Etanol de acuerdo al requerimiento del sistema se deja en agitación por 15 minutos.
3. Se mezclan el paso 1 y el paso 2, se mantiene la agitación constante durante todo el proceso, hasta que la solución este completamente homogénea.

6.3.2. Quelación de Zirconio (sol 3).

1. Se disuelve el Butóxido de Zirconio en Etanol, agitar por 15 minutos.
2. El acacH también se disuelve en Etanol de acuerdo al requerimiento del sistema se deja en agitación por 15 minutos.
3. Se mezclan el paso 1 y el paso 2, se mantiene la agitación constante durante todo el proceso, hasta que la solución este completamente homogénea.

6.3.3. Quelación de Aluminio (sol 3).

1. Se disuelve el Tri-sec-Butóxido de Aluminio en Etanol, agitando por 15 minutos.
2. El acacH también se disuelve en Etanol de acuerdo al requerimiento del sistema se deja en agitación por 15 minutos.
3. Se mezclan el paso 1 y el paso 2, se mantiene la agitación constante durante todo el proceso, hasta que la solución este completamente homogénea.

6.4. Preparación del sistema SiO_2 -5%PDMS-M(TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3)

Se adiciono gota a gota el sol A₂ al sol 3, manteniendo durante todo el proceso una agitación constante y vigorosa, se dejo estabilizar el sistema hasta que estuvo completamente homogéneo y de un color amarillo transparente, al cual se le realizaron pruebas de caracterización.

Los sistemas restantes que contienen 5% de PDMS, se realizaron de manera similar.

Se prepararon soles híbridos homogéneos de acuerdo al procedimiento experimental mostrado en las figuras 2,4 y 6.

Figura 1. Diagrama de bloques para la preparación de los sistemas híbridos con 5% PDMS.

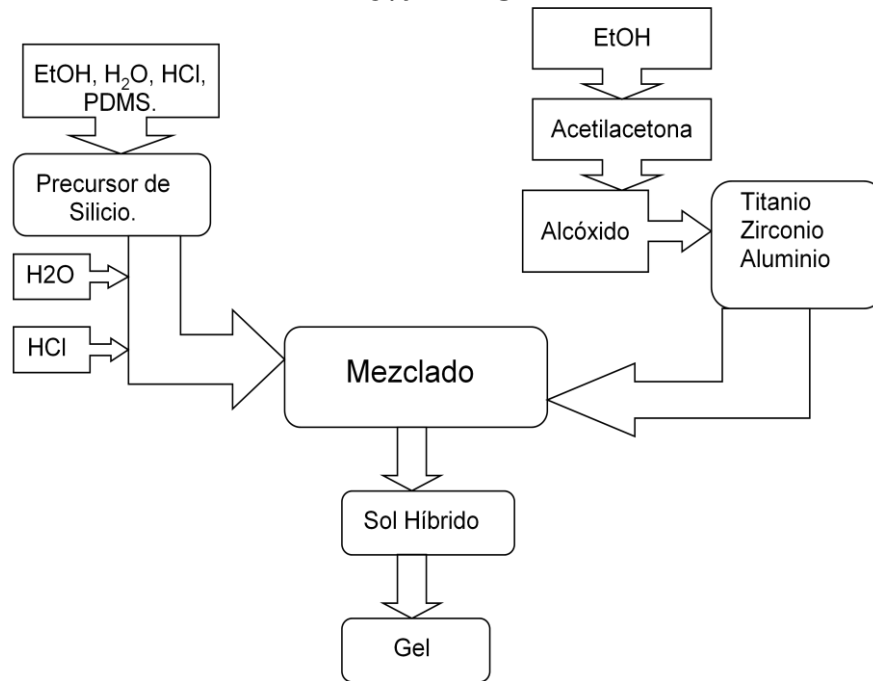
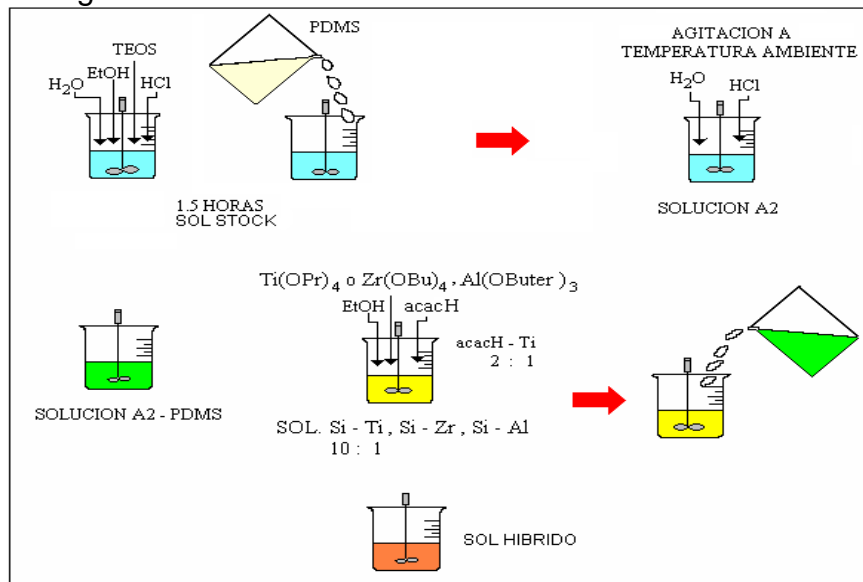


Figura 2. Síntesis de los sistemas híbridos con 5% PDMS.



6.5. Preparación del sistema SiO_2 -15%PDMS-M(TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3)

Se adiciona gota a gota el sol A₂ al sol 3, manteniendo durante todo el proceso una agitación constante y vigorosa, se dejó estabilizar el sistema hasta

que estuvo completamente homogéneo y de un color amarillo transparente, al cual se le realizaron pruebas de caracterización.

Los sistemas restantes que contienen 15% de PDMS, se realizaron de manera similar.

Figura 3. Diagrama de bloques para la preparación de los sistemas híbridos con 15% PDMS.

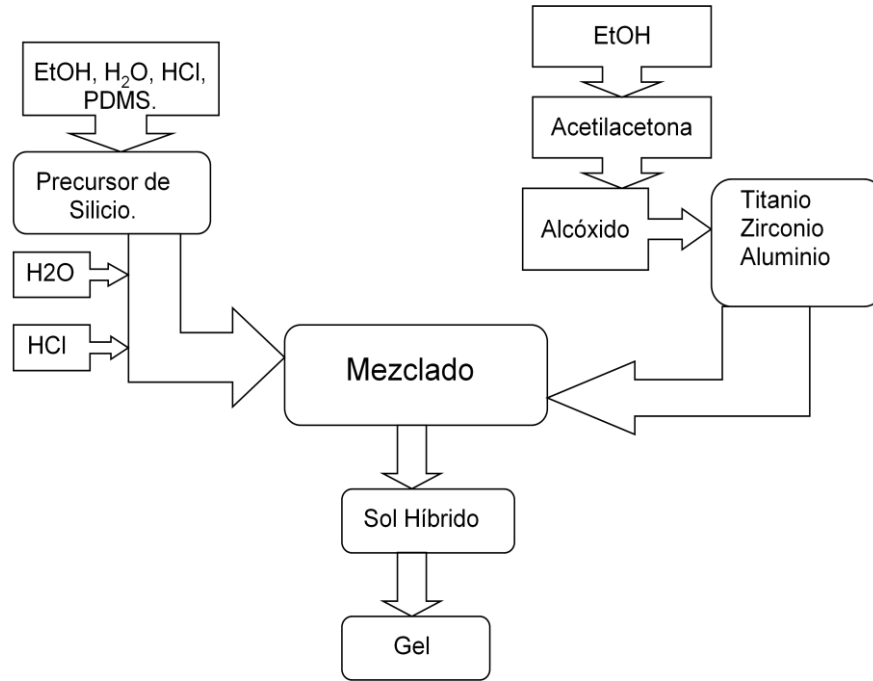
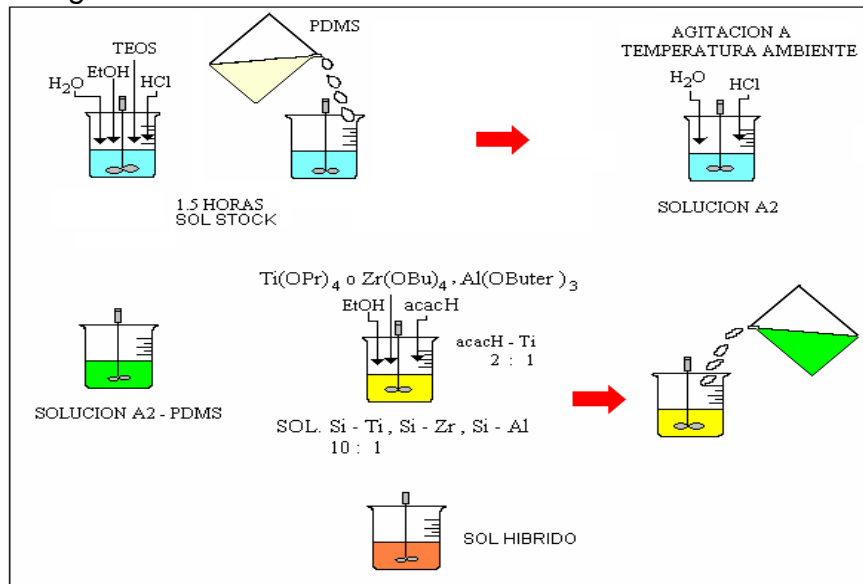


Figura 4. Síntesis de los sistemas híbridos con 15% PDMS.



6.6. Preparación del sistema SiO_2 -25%PDMS- $M(TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3)$

Se adiciono gota a gota el sol A₂ al sol 3, manteniendo durante todo el proceso una agitación constante y vigorosa, se deja estabilizar el sistema hasta que estuvo completamente homogéneo y de un color amarillo transparente, al cual se le realizaron pruebas de caracterización.

Los sistemas restantes que contienen 25% de PDMS, se realizaron de manera similar.

Figura 5. Diagrama de bloques para la preparación de los sistemas híbridos con 25% PDMS.

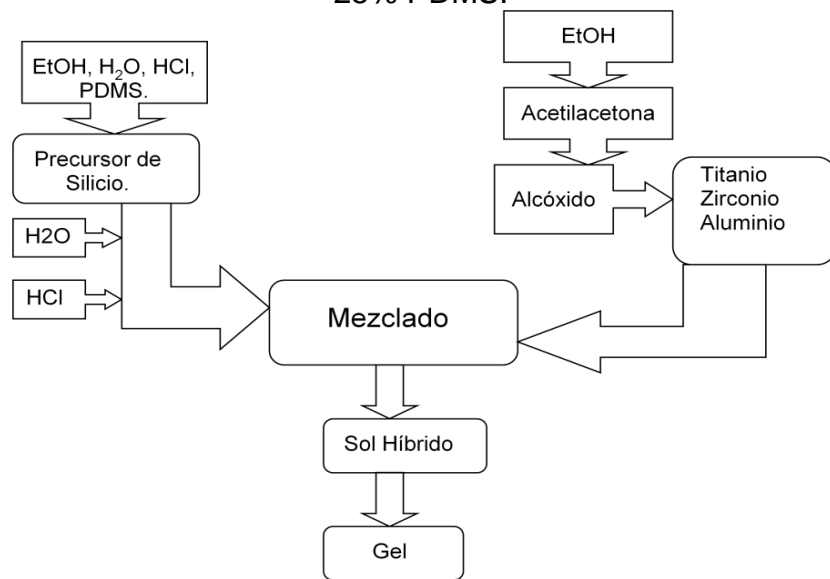
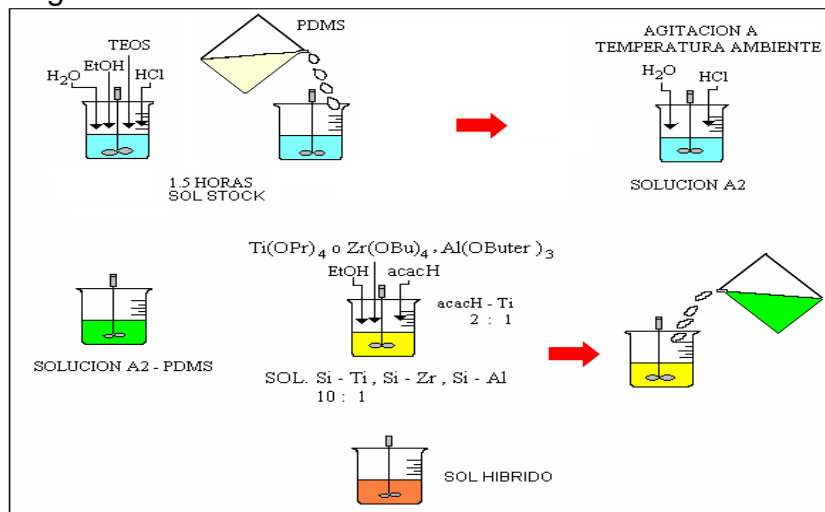


Figura 6. Síntesis de los sistemas híbridos con 25% PDMS.



Los soles a macroescala son homogéneos, ya que se mantienen transparentes, como los que se muestran en la figura 7.

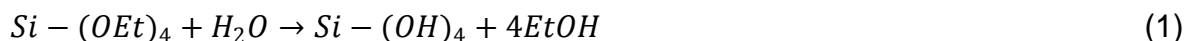
Figura 7. Soles híbridos homogéneos.



Capítulo 7. Análisis Y Discusión De Resultados.

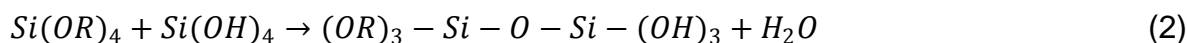
La síntesis de ormosiles, por el proceso sol gel, sigue un mecanismo análogo al de la síntesis de materiales inorgánicos. Se ha propuesto un mecanismo basado en dos etapas: hidrólisis y policondensación [1].

Hidrólisis:



Este mecanismo se produce por el ataque nucleófilo de una molécula de agua al átomo de silicio con salida del grupo alcóxido. Policondensación, en esta etapa hay que distinguir dos pasos:

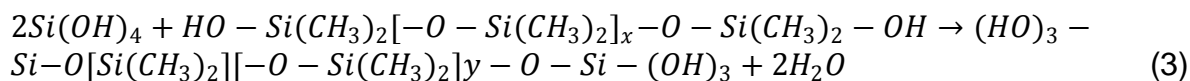
-autocondensación del TEOS:



R= (Et, H)

Es una reacción de sustitución nucleofílica con formación de agua y alcohol.

-copolimerización con PDMS:



Esta reacción tiene lugar entre silanoles libres o silanoles de estructuras condensadas procedentes del TEOS y los grupos hidroxilo del final de la cadena de PDMS [2].

7.1. Caracterización de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

Los Espectros de infrarrojo de los soles recién preparados con 10% PDMS, se obtuvieron en la región de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ en todos los casos. En las Figuras 1-3 se presentan los espectros de los soles: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 10 % de PDMS. Se observan las bandas que describen a continuación.

En los tres sistemas se observan las bandas a 1268 y 803 cm^{-1} las cuales son asignada al enlace Si-CH_3 del PDMS, la banda a 850 cm^{-1} es debida a la copolimerización del TEOS-PDMS [3].

Figura 1. Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con PDMS.
 $\text{SiO}_2\text{10H-TiO}_2$

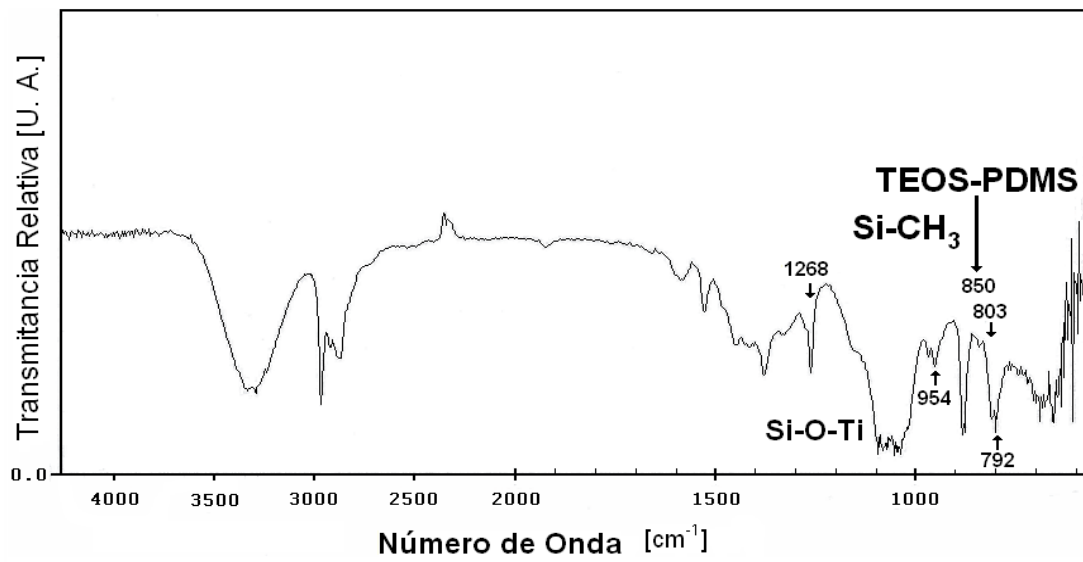


Figura 2. Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con PDMS.
 $\text{SiO}_2\text{10H-ZrO}_2$

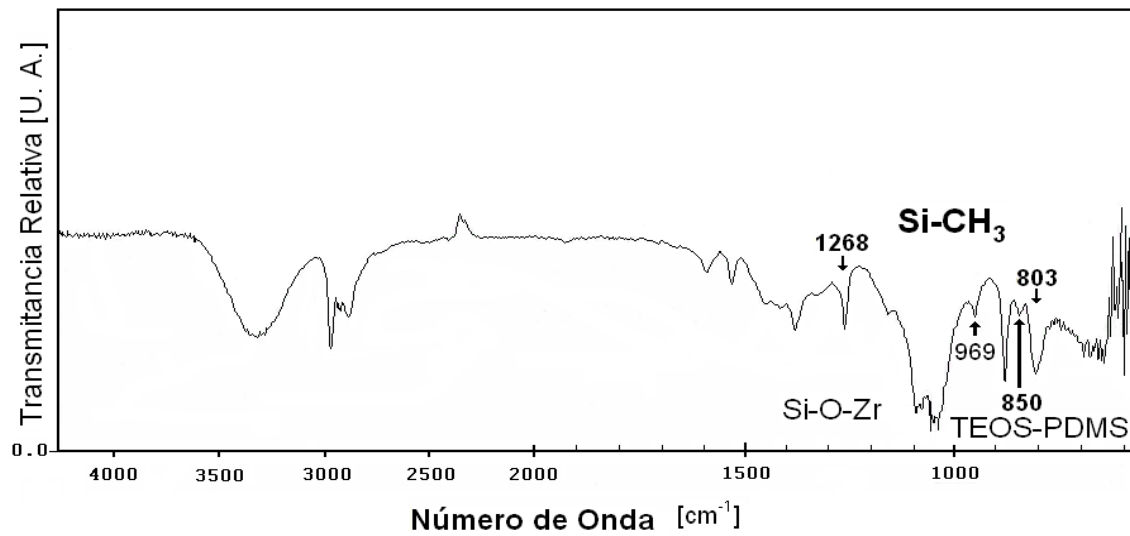


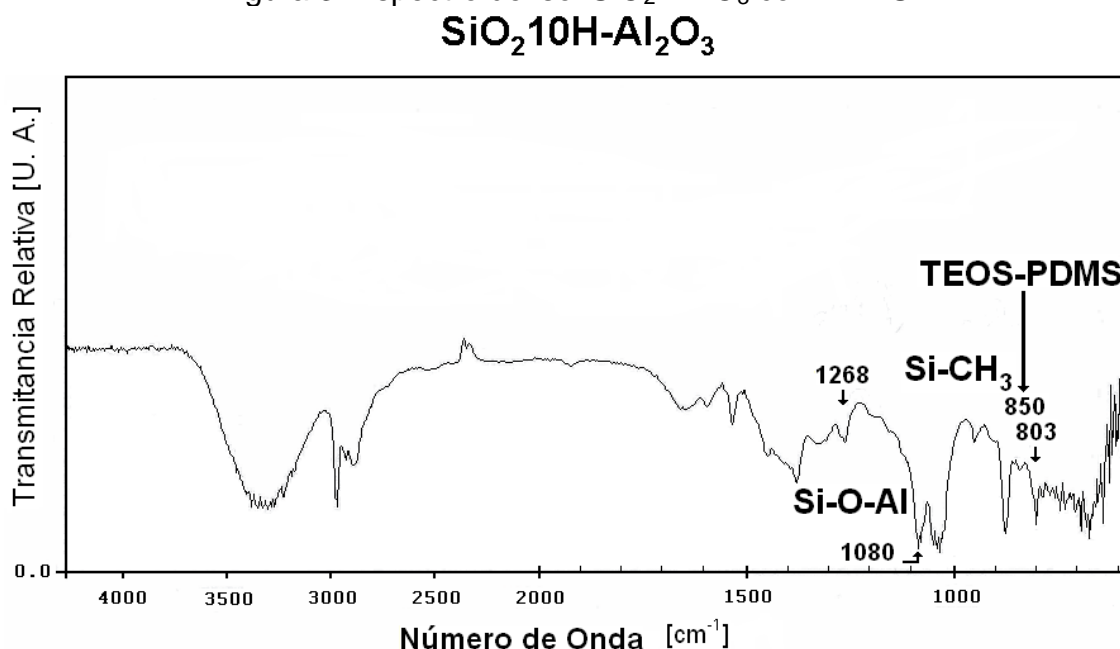
Figura 3. Espectro del sol $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con PDMS.

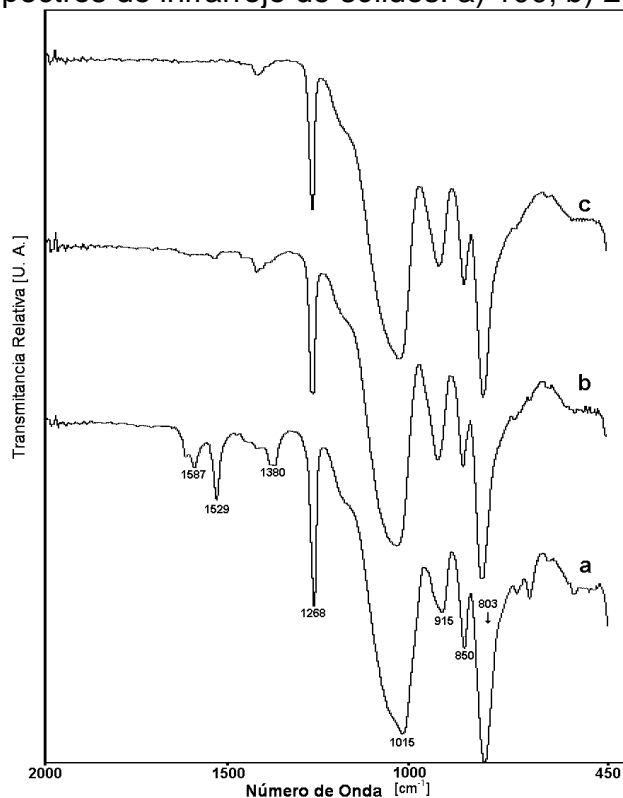
Tabla 1. Asignación de las bandas de FTIR de los soles recién preparados.

Asignación	Si-Ti	Si-Zr	Si-Al
Alargamiento C-O-M (M: Ti, Zr, Al)	1379	1379	1381
Si-CH ₃ del PDMS [4]	1268 803	1268 803	1268 803
Si-O-Al [5]			1080
Si-O-Ti [6]	954 792		
Si-O-Zr [7]		969	
TEOS – PDMS copolimerización [8]	850	850	850
Anillos de Si-O	880	880	880

En la Figura 4 se presentan los espectros de las muestras sólidas a 100, 200 y 300 °C, respectivamente. Las bandas características al sistema híbrido homogéneo son: a 1268 y 803 son asignadas al enlace Si—CH₃ del PDMS [9, 10], la banda a 954 cm^{-1} correspondiente al enlace Si—O—Ti [11], y la banda a 850 cm^{-1} es debido a la copolimerización del TEOS—PDMS [12], cabe mencionar que estas bandas permanecen en el sólido aún a 300 °C. En los espectros de los sólidos se observa que la banda asignada al enlace Si—O—Ti es más definida, esto es atribuido a la densificación de la estructura. En el espectro del sólido a 100 °C se observan las bandas en la región de 1600 – 1400 cm^{-1} que corresponden al

ligante acac^- , estas bandas tienden a desaparecer a medida que aumenta la temperatura de secado del sólido, Figuras 4b y 4c.

Figura 4. Espectros de infrarrojo de sólidos: a) 100, b) 200 y c) 300 °C.



7.2. Caracterización por espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia de UV-VIS nos permite observar las bandas características de las especies generadas por la quelación de los precursores de Ti, Zr y Al con acacH , con lo cual se logró disminuir su reactividad química y evitar su precipitación. Los espectros se observan en la Figura 5. Se aprecian bandas y hombros correspondientes al acac^- como ligante bidentado unido al Ti, Zr y Al, respectivamente. En ninguno de los tres casos se observan bandas en la región de 390 – 425 nm las cuales son características del acac^- enlazado como ligante monodentado. Las asignaciones aparecen en la Tabla 2.

Figura 5. Espectros UV-Vis de los soles.

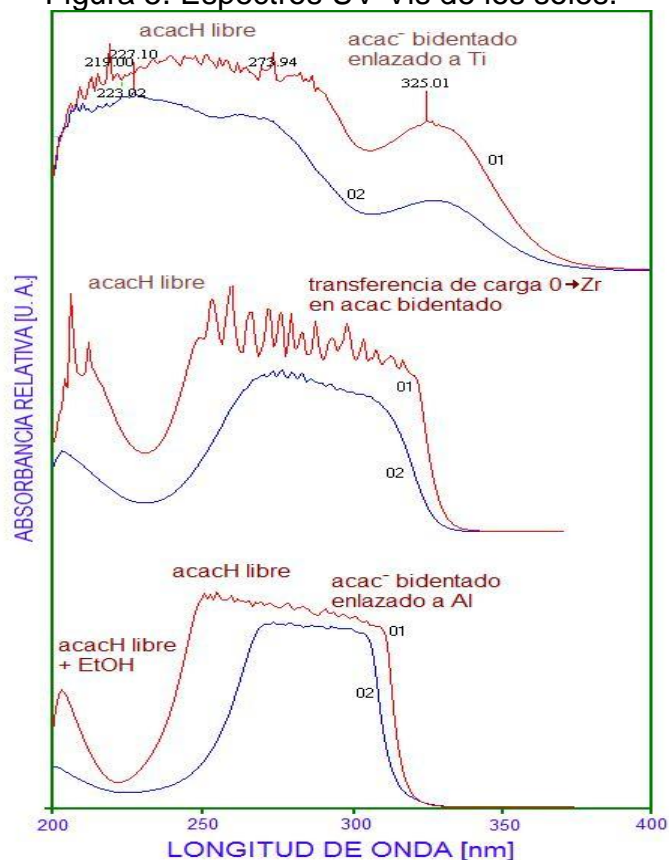


Tabla 2. Asignación de las bandas de UV-Vis.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
Si-Ti(acac)	223 273	acacH libre
	300 - 350	acac- enlazado a Ti como ligante bidentado [13]. Transición $\pi^* \leftarrow \pi$
Si-Zr(acac)	260	acacH libre
	320 340	Transferencia de carga $0 \rightarrow \text{Zr}$ en acac-bidentado
Si-Al(acac)	235	acacH libre + EtOH
	260	acacH libre
	300 325	acac- bidentado enlazado a Al

7.3. Caracterización De Propiedades Texturales.

El estudio de la textura de los materiales producidos se determinó por adsorción de nitrógeno. La forma de la isoterma y del ciclo de histéresis permite hacer una evaluación de la estructura del sólido poroso y obtener parámetros como la superficie específica y el tamaño promedio de los poros.

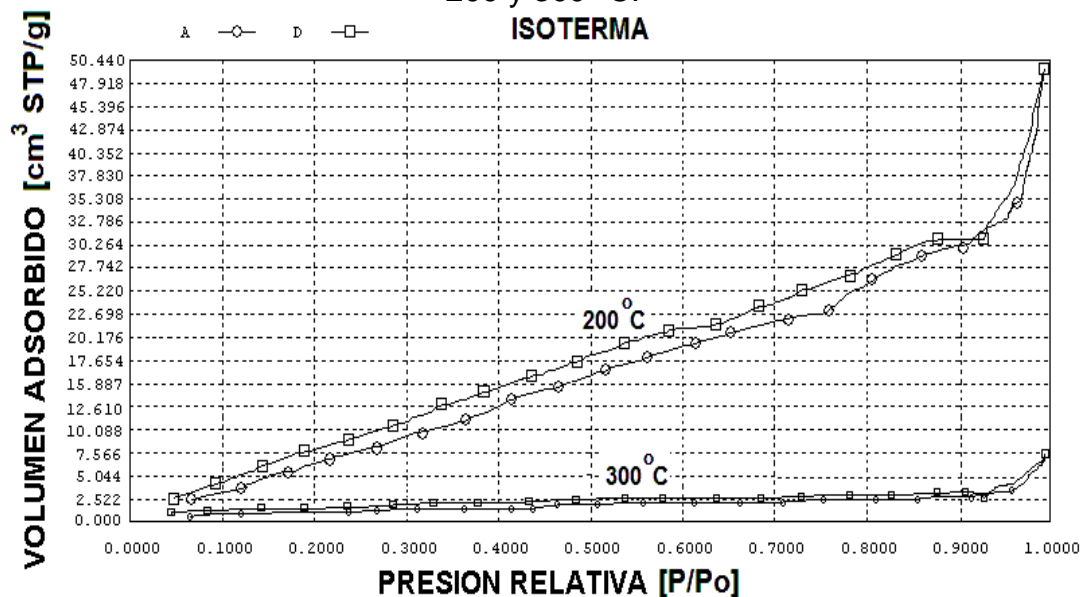
Según la clasificación de las isotermas de la IUPAC, estas curvas pueden englobarse en las del tipo IV y los ciclos de histéresis son de tipo A, que corresponden a materiales mesoporosos en los que la adsorción se produce primero debido a la formación de multicapas y finalmente a la condensación capilar [13].

Sobre la forma del ciclo de histéresis, se observo que se presentan ciclos H1 y H2. El tipo H1 se asocia a poros generados en estructuras de partículas casi esféricas empaquetadas. Por otro lado, los ciclos de tipo H2 se asocian a poros con formas cilíndricas y con formas de tipo tintero (*ink bottle*).

7.4. Isotermas de adsorción.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas, la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes de hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) al igual que los polvos muy finos. En la figura 5, se pueden observar las isotermas de adsorción/desorción.

Figura 6. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 del sistemas híbrido $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a 200 y 300 °C.



Para determinar la distribución del tamaño de microporos y mesoporos se utilizaron los métodos DA y HK [14], en los sólidos secados a 200 y 300 °C respectivamente, Figuras 6 y 7.

Figura 7. Diámetro de poro por el método DA, a 200 °C.

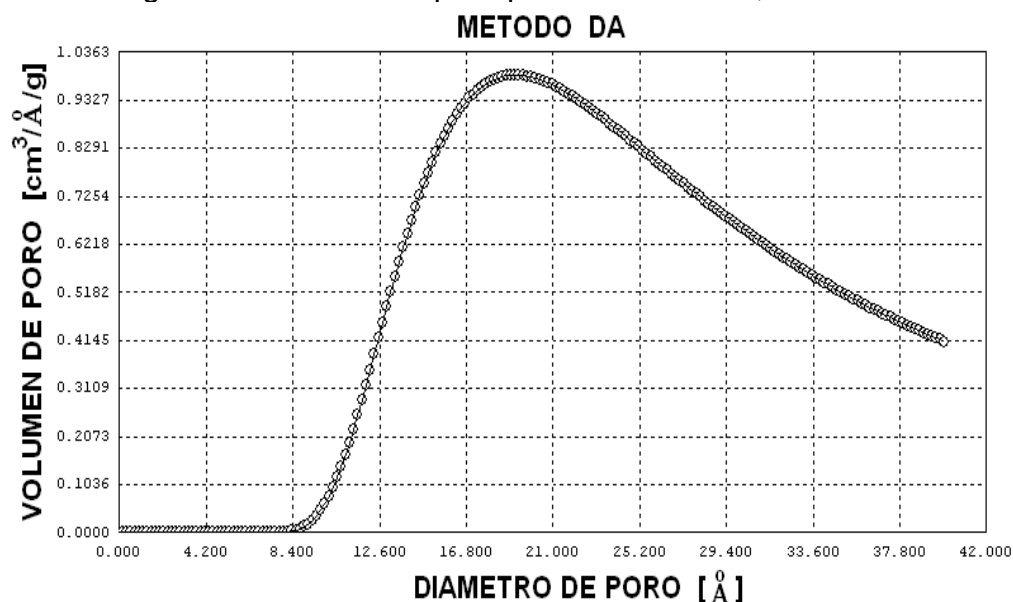
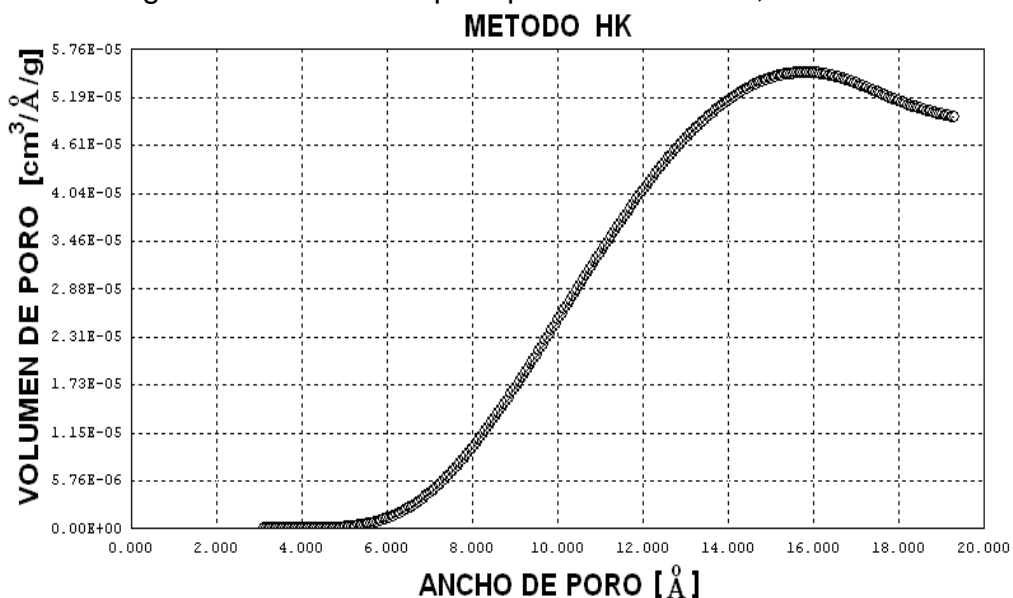


Figura 8. Diámetro de poro por el método HK, a 300 °C.



En la tabla 3, se observan algunas de las propiedades del sistema híbrido $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, las cuales se calcinaron a 200 y 300 °C.

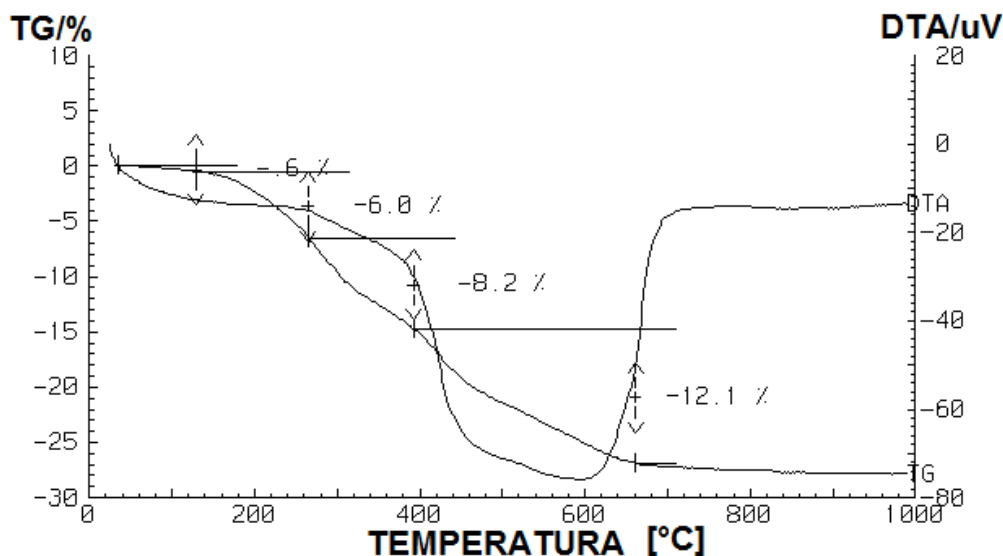
Tabla 3. Propiedades del sistema híbrido SiO₂-TiO₂, las cuales se calcinaron a 200 y 300 °C.

	Temperatura °C	
	200	300
Area Superficial (BET)	4.87E+01	2.63E+00
Volumen Microporo (cc/g)	1.76E-02	1.16E-03
Area Superficial Microporo (m ² /g)	4.94E+01	3.27E+00
Langmuir surface area (m ² /g)	7.59E+02	7.81E+00
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area (m ² /g)	7.86E+01	6.36E+00
DH Method Cumulative Desorption Surface Area (m ² /g)	8.04E+01	7.02E+00
t-Method External Surface Area (m ² /g)	4.87E+01	2.63E+00
t-Method Micro Pore Surface Area (m ² /g)	0.00E+00	0.00E+00
DR Method Micro Pore Area (m ² /g)	4.94E+01	3.27E+00

7.5. Estudio Termogravimétrico.

A la muestra secada a 100 °C (Figura 9), se le realizó este estudio y se observó que a 200 °C la muestra presenta una pérdida de masa de 5% debido a la eliminación del disolvente y H₂O [15], a 300 °C la muestra únicamente perdió el 10 % de su masa total, es decir, que la gran mayoría del componente orgánico está fuertemente unido a la matriz y que su calcinación ocurre a una temperatura entre 400 y 650 °C.

Figura 9. Estudio TG y DTA de la muestra híbrida Si-Ti secada a 100 °C.



Al comparar los espectros de UV-Vis a diferentes tiempos de envejecimiento, con el sol recién preparado, se observó que la banda entre 300 – 350 nm disminuye considerablemente de intensidad. Esto se puede interpretar como una disminución de la cantidad de iones acac^- unidos a Ti debido a la hidrólisis y un incremento de acacH libre cuando ocurre la polimerización del sol. Todos los espectros de FTIR (sol y sólidos), indican que la banda asignada al enlace Si—O—Ti permanece, por lo tanto, se consideró que al quelar el precursor de Ti con acacH , se logró disminuir la homocondensación del Si y se favoreció la heterocondensación. Se observaron cambios importantes en las propiedades texturales en los sólidos a 200 y 300 °C, el área superficial BET disminuyó significativamente de un valor de 48.7 a 2.63 m^2/g y si bien es cierto, que en esas condiciones los sólidos son en su mayoría mesoporosos, también tienen microporos cuyo diámetro de poro promedio es de 1.8 nm de acuerdo al método DA para el sólido a 200 °C, y de 1.58 nm por HK para el sólido a 300 °C. Mediante el estudio termogravimétrico fue posible cuantificar la pérdida de masa total que sufre el sólido secado a 100 °C, es del 27 % y termina a 650 °C, ésta pérdida correspondió a H_2O , disolvente, acacH y PDMS.

7.6. Referencias.

- [1] Velasco, M.J., J. Rubio y J.L. Oteo. "Estudio por espectroscopia infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEOS en presencia de PDMS", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 40, 37-42, 2001.
- [2] García-Perulero, J., S. Murcia-Mascarós, J. Rubio, J.L. Oteo. "Síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de APS/PDMS", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 42, 389-396, 2003.
- [3] Yabuta, T., K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka. "Synthesis of Blood Compatible PDMS-Based Organic-Inorganic Hybrid Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 31, 273-276, 2004.
- [4] Fukushima, M., E. Yasuda, H. Kita, M. Shimizu, Y. Hoshikawa, Y. Tanabe. "The Bioactivity of PDMS-Ca-SiO₂ based hybrid materials prepared by the addition of transition metal alkoxides", *Journal of American Ceramic Society. Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 26, Issue 6. Proceedings of the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites-Advances in Bioceramics and Biocomposites. Editor: Mineo Misuno. Chapter: Biomaterials, Performance and Testing, 103-109, 2005.
- [5] R. Mendoza-Serna, J. Méndez- Vivar, E. Loyo-Arnaud, J.A. Moreno Rodríguez, P. Bosch, V.H. Lara. *J. Porous Mater.*, 10, Number 1/March, 31-39, (2003).
- [6] J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara and R. Mendoza-Serna. *J. Porous Mater.*, 9, Number 3/October, 231-235 (2002).
- [7] M. Fukushima, E. Yasuda, H. Kita, M. Shimizu, Y. Hoshikawa and Y. Tanabe, In "Proceedings of the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites- Advances in Bioceramics and Biocomposites", edited by M. Misuno (2005) p. 103.
- [8] J. Méndez-Vivar and C. J. Brinker, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 2, 393-397, (1994).
- [9] Jung, H.Y.; R.K. Gupta, E.O. Oh, Y.H. Kim, C.M. Whang. "Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, 372-379, 2005.
- [10] Ref. [3].
- [11] Chen, Q., N. Miyata, T. Kokubo, T. Nakamura. "Effect of heat treatment on bioactivity and mechanical properties of PDMS-modified CaO-SiO₂-TiO₂ hybrids via sol-gel process". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 12, 515-522, 2001.
- [12] Ref. [4].
- [13] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 13, 3169-3183, (2001).
- [14] Horvát, G. and K. Kawazoe, "Method for the calculation of effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 16, 470-475, 1983.
- [15] Ji-Jian, C. and W. Doug-Wei, "Structural Transformation of the TiO₂-SiO₂ System Gel during Heat-Treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, 288-291, 1988.

Capítulo 8. Conclusiones.

- 1.- Se cumplieron los objetivos de esta Tesis ya que se logró establecer una estrategia experimental para sintetizar sistemas híbridos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir del proceso sol-gel.
- 2.- A lo largo de éste trabajo se logró sintetizar soles híbridos homogéneos a escala macroscópica de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, incorporando diversas concentraciones de componente orgánico (PDMS).
- 3.- A partir de los estudios de UV-Vis, se logró determinar la influencia del agente modificador acetilacetona, que inhibe la velocidad de hidrólisis de los precursores de Ti, Zr y Al, así como el avance de la polimerización.
- 4.- Con espectroscopía Infrarroja se comprobó la existencia de las bandas características a los enlaces Si—O—Ti, Si—O—Zr y Si—O—Al, lo cual demuestra la homogeneidad de los sistemas a escala microscópica.
- 5.- Los estudios de Adsorción-Desorción de N_2 , permitieron determinar las propiedades texturales del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, a 200 y 300 C, a partir de los resultados obtenidos se pueden observar los cambios de área específica y tamaño de poro como consecuencia del cambio de temperatura.
- 6.- A partir del estudio termogravimétrico del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se observa que la matriz híbrida formada, es estable térmicamente ya que el sólido sigue perdiendo peso aún a la temperatura de 400 °C y superiores.
- 7.- Con base a los resultados obtenidos es posible utilizar la estrategia experimental aquí diseñada en futuras investigaciones, donde se desee utilizar sistemas híbridos, ya sea, para la fabricación de membranas para la separación de gases, ya que los materiales tienen un diámetro de poro adecuado, ó para catalizadores ya que los materiales obtenidos son susceptibles de agregarle un principio activo para realizar la transformación deseada.

Apéndice A

Los cálculos para cada una de las síntesis se realizaron en un programa desarrollado en Excel, en la figura 1, se muestra parte del programa.

Figura 1. Fragmento de los cálculos realizados en Excel.

Si(OEt) ₄	0.278762011	Mol
EtOH	1.03939657	Mol
H ₂ O	0.270555556	Mol
HCl	0.0002384	Mol

Sistema de Relacion

Si(OEt) ₄	EtOH	H ₂ O	HCl
0.278762011	1.03939657	0.270555556	0.0002384
1	3.72861627	0.970561069	0.00085521

TEOS = 95%
PDMS = 5%

$\text{SiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{TiO}_2 \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

R. M. 10 1

2.389446639	ml Ti(OPr) ₄
3.890555975	ml Zr(OBu) ₄
2.096164148	gr. Al(OBu) ₃

acacH 2

TiO₂, ZrO₂
Al₂O₃ 1

ρ SOL A2 = 0.86821113 gr/ml

61.95560394	ml EtOH	→	TiO ₂
65.14967686	ml EtOH	→	ZrO ₂
64.17389989	ml EtOH	→	Al ₂ O ₃

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 $0.2 \mu m$ (0.2×10^{-4} cm), y el límite inferior como aproximadamente $3.5 \mu m$ (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 más 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 (c) y la frecuencia (ν), esto es:

$$c = \nu\lambda$$

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.

Peptización: Es un proceso generalmente indeseado, en el que un precipitado cristalino al entrar en contacto con el disolvente frío, retorna a su primitiva forma coloidal. Al suceder esto la sustancia puede pasar por el lecho filtrante. Ello lleva al proceso de redispersión de una sustancia recién precipitada, que da lugar a la formación de un coloide, que se lleva a cabo mediante agentes adecuados, generalmente suele ser una sustancia que tenga un ión común con el precipitado.

Pervaporación: Es un proceso de separación con membranas, aplicado a mezclas líquidas de compuestos miscibles, en el que a partir de una corriente de alimentación se obtienen dos corrientes líquidas, cada una de ellas más concentrada en sus componentes que la alimentación inicial. Las membranas utilizadas son no porosas. La separación se consigue mediante la aplicación de vacío en el lado de la membrana donde se recoge el permeado en forma de vapor, mientras por el otro lado circula el líquido de alimentación cuya separación se busca. Posteriormente se procede a condensar este vapor, generando como producto un líquido permeado.

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 wolframio— 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.

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.