



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**AISLANTES TÉRMICOS SINTETIZADOS POR EL PROCESO SOL-  
GEL.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**JUAN PABLO FLORES RAMÍREZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. ROBERTO MENDOZA SERNA**



**2015**

México, D. F.



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.

## AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en específico a la Facultad De Estudios Superiores Zaragoza por darme la oportunidad de formar parte de su élite y realizarme como profesionista. Agradezco por todas las amistades y anécdotas que, de no haber pertenecido a tan singular institución, no hubiesen llegado a ser. Estar en esta gran facultad fue de lo mejor que me pudo haber pasado en la vida.

A todos los académicos por todo el conocimiento transmitido, por todas sus enseñanzas, atenciones y algunas amistades, pero en especial al Dr. Roberto Mendoza Serna por brindarme sus conocimientos, por todo su apoyo a lo largo del servicio social y la realización del presente trabajo, ya que sin sus conocimientos y experiencia, esto no hubiese sido posible.

## DEDICATORIAS.

A mis padres Pablo y Eulalia por su valioso apoyo en todo momento, no solo en mi formación académica, sino a lo largo de toda mi vida, porque siempre han estado conmigo en todo momento y nunca me han dejado a la deriva, sin su apoyo nunca hubiera llegado tan lejos. Doy gracias por haber tenido la dicha de ser hijo de tan excepcionales personas, siempre se han esmerado por darme lo mejor aunque a veces ni siquiera lo merezca. Mis dos amados pilares que han hecho de mí un buen hombre con valores y principios. Quisiera recompensarlos por la crianza que me dieron, pero sé que no me alcanzaría la vida. Sé que ya están cansados de trabajar, ahora con gusto me toca ayudarlos, por ustedes mis viejos, hasta el fin. Les dedico este trabajo que es fruto de su esfuerzo, amor y dedicación, gracias por creer en mí.

A mis hermanas Ivonne e Ivett por su gran apoyo, a ellas que cuando me vieron derrotado nunca me dejaron tirado y cuando llegué a caer, me tendieron la mano para ponerme de pie y seguir adelante. Por la enseñanza de vida que me han brindado, y esa es, que a pesar de las peleas y disgustos, primero debe estar la unión y el apoyo familiar.

Al resto de mi familia y a todas aquellas valiosísimas personas, que son las más importantes de mi vida, y que sin duda han servido de inspiración y motivación para seguir adelante y ser una mejor persona día con día.

A todos ustedes muchísimas gracias.

# ÍNCIDE.

<b>RESUMEN.</b> .....	<b>5</b>
<b>OBJETIVO.</b> .....	<b>6</b>
<b>HIPÓTESIS.</b> .....	<b>7</b>
<b>1. CONCEPTOS GENERALES.</b> .....	<b>8</b>
1.1 TIPOS DE AISLANTES TÉRMICOS. ....	8
1.2 INTRODUCCIÓN AL PROCESO SOL-GEL. ....	12
1.3 ANTECEDENTES. ....	14
<b>2. GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL.</b> .....	<b>20</b>
2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ALCOHÓXIDOS METÁLICOS. ....	20
2.2 SÍNTESIS DE LOS AEROGEL. ....	22
2.3 ETAPAS Y PRUEBAS DEL PROCESO SOL-GEL. ....	24
2.4 HIDROLISIS Y POLICONDENSACIÓN DE ALCOHÓXIDOS DE SILICIO. ....	25
2.4.1 TENDENCIAS GENERALES. ....	25
2.4.1.1 HIDRÓLISIS. ....	26
2.4.1.2 GELIFICACIÓN. ....	28
2.4.1.3 PRECURSORES. ....	29
2.4.1.4 CATALIZADORES. ....	30
2.4.1.5 ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS. ....	31
2.4.1.6 ESPECTROMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE. ....	32
2.4.1.7 ESFERA DE COORDINACIÓN. ....	33
2.4.1.8 USOS Y APLICACIONES. ....	34
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b> .....	<b>36</b>
3.1 PREPARACIÓN DE LOS DISTINTOS SOLES. ....	36
3.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS DE SILICATO. ....	39
3.3 PRUEBA FINAL. ....	39
<b>4. RESULTADOS.</b> .....	<b>40</b>
4.1 PRUEBAS REALIZADAS EN FASE LIQUIDA. ....	40
4.1.1 PRUEBAS INFRARROJO. ....	40
4.1.2 ESPECTROMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE. ....	40
4.2 DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS OBTENIDAS. ....	41
<b>ANEXO 1.</b> .....	<b>45</b>
<b>ANEXO 2.</b> .....	<b>49</b>
<b>CONCLUSIONES.</b> .....	<b>52</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.</b> .....	<b>53</b>
<b>NOMENCLATURA Y SIMBOLOS.</b> .....	<b>57</b>

## RESUMEN.

En este trabajo se realizó una síntesis mediante el proceso sol-gel de materiales conformados por  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , con diferentes composiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  para comparar sus propiedades como aislantes térmicos. El proceso consistió en realizar estudios con respecto a las propiedades de los correspondientes óxidos para hacer una propuesta experimental que permitiese obtener soles homogéneos y caracterizarlos por espectroscopías Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojo (FTIR o Fourier Transform Infrared Spectroscopy), durante su gelificación. Los geles obtenidos se secaron y trituraron para obtener los correspondientes xerogeles. Posteriormente para poder determinar sus propiedades como aislantes, utilizamos placas metálicas recubiertas con los xerogeles a una temperatura determinada y demostramos la diferencia de temperaturas que existen entre las placas con y sin el recubrimiento de xerogel.



## **OBJETIVO.**

Obtener soles y geles transparentes y homogéneos de los sistemas poliméricos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  a partir de los cuales puedan obtenerse xerogeles para poder cuantificar mediante técnicas de caracterización y comparar su uso como aislantes térmicos.

## **HIPÓTESIS.**

El Proceso sol-gel permite obtener materiales homogéneos a escala molecular, por tanto, considero que los sistemas poliméricos sintetizados en éste trabajo permitirán obtener aislantes térmicos cuyo gradiente de temperatura estará en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .



## 1. CONCEPTOS GENERALES.

### 1.1 TIPOS DE AISLANTES TÉRMICOS.

Existen en esencia tres tipos de materiales aislantes:

1.- Fibrosos: los materiales fibrosos se componen de filamentos con partículas de diámetro pequeño de baja densidad que pueden colocarse en una abertura como “relleno de suelo” o en forma de tablas, bloques o mantas. Los materiales fibrosos tienen una porosidad muy alta (90% aprox.). La lana mineral es un material fibroso común para aplicaciones a temperaturas por debajo de los 700°C y con frecuencia se utiliza fibra de vidrio por debajo de los 200°C. Para protección térmica a temperaturas entre 700 y 1700°C se pueden utilizar fibras refractarias tales como alúmina ( $Al_2O_3$ ) o sílice ( $SiO_2$ ).

2.- Celulares: los aislantes celulares son materiales que se encuentran en celdas cerradas o abiertas que suelen tener la forma de tableros extendidos flexibles o rígidos. Sin embargo, también es posible darles forma o rociarlos en ese lugar para lograr las formas geométricas deseadas. El aislamiento celular tiene la ventaja de su baja densidad, baja capacidad de calentamiento, y una resistencia a la compresión relativamente buena. Algunos ejemplos son el poliuretano y la espuma de poliestireno expandida.

3.- Granulares: El aislamiento granular consiste en pequeñas escamas o partículas de materiales inorgánicos aglomerados en formas prefabricadas o utilizadas como polvo. Algunos ejemplos son polvo de perlita, sílice diatomácea y vermiculita.

Para temperaturas criogénicas, los gases presentes en los materiales celulares pueden condensarse o congelarse y crear un vacío parcial, lo que mejora la eficiencia del material aislante. Es posible aplicar vacío a los aislamientos fibrosos y granulares para eliminar la convección y conducción, con lo que disminuye la conductividad efectiva de una manera aplicable.

Solo por mencionar algunos aislantes se muestran los siguientes:

- Aluminio
- Corcho
- Algodón
- Arlita
- Cascara de trigo
- Lino
- Pellas de cereales
- Cáñamo
- Virutas de madera
- Celulosa
- Fibra de madera
- Lana de madera
- Coquillas
- Lana de vidrio
- Lana natural de oveja
- Vidrio expandido
- Poliestireno expandido (EPS)
- Espuma celulósica
- Espuma de polietileno
- Espuma de poliuretano
- Espuma elastomérica
- Aerogel



A continuación se presenta una tabla que proporciona la información en términos de su aplicación y los intervalos de temperatura permitida la cual se tomó como referencia para la selección de materiales aislantes.

TIPO	INTERVALO DE TEMPERATURA °C	CONDUCTIVIDAD TERMICA mW/M°C	Densidad Kg/m <sup>3</sup>	APLICACIONES
Súper aislante linde evacuado	-240-1100	0.0015-0.72	Variable	MUCHAS
Espuma de poliuretano	-180-150	16-20	25-48	TUBERIA CALIENTE Y FRIA
Espuma de poliuretano	-170-110	16-20	32	TANQUES
Bloques de vidrio celular	-200-200	29-108	110-150	TANQUES Y TUBERIA
Hojas de fibra de vidrio para envolver	-80-290	22-78	10-50	TUBERIA Y ACCESORIOS
Hojas de fibra de vidrio	-170-230	25-86	10-50	TANQUES Y EQUIPO
Fibra de vidrio premoldeada	-50-230	32-55	10-50	TUBERIA
Hojas elastoméricas	-40-100	3629	70-100	TANQUES
Paneles de fibra de vidrio	-60-370	30-55	10-50	TUBERIA Y ACCESORIOS
Elastómero pre moldeado	-40-100	36-39	70-100	TUBERIA Y ACCESORIOS

Fibra de vidrio con revestimiento de barrera de vapor	-5-70	29-45	10-32	LINEAS DE REFRIGERACION
Fibra de vidrio sin chaqueta de barrera de vapor	a 250	29-45	24-48	TUBERIAS CALIENTES
Tablero de fibra de vidrio	20-450	33-52	25-100	CALDERAS, TANQUES, CAMBIADORES DE CALOR
Bloques y tableros de fibra celular	20-150	29-108	110-150	TUBERIA CALIENTE
Bloques y tableros de fibra de poliuretano	100-150	16-20	24-65	TUBERIA
Fibra mineral premoldeada	a 650	35-91	125-160	TUBERIA CALIENTE
Hojas de fibra mineral	a 750	37-81	125	TUBERIA CALIENTE
Bloques de lana mineral	450-1000	52-130	175-290	TUBERIA CALIENTE
Bloques y tableros de silicato de calcio	230-1000	32-85	100-160	CALDERAS, REVESTIMIENTOS DE CHIMENEAS
Bloques de fibra mineral	a 1100	52-130	210	CALDERAS Y TANQUES

Tabla 1 Tipos de aislantes y algunas características. [1]



Aparte de estos tres tipos de materiales aislantes, también es posible lograr el aislamiento por medio de hojas reflejantes.

La propiedad más importante a considerar para elegir un aislante es la conductividad térmica, aunque la densidad, el límite superior de temperatura, la rigidez estructural, la degradación, la estabilidad química y el costo, desde luego, también son factores importantes. Las propiedades físicas de los materiales aislantes en general los indica el fabricante del producto o es posible obtenerlas en manuales. Por desgracia, los datos a menudo son muy limitados, sobre todo para temperaturas elevadas. En esos casos es necesario extrapolar la información disponible y luego utilizar un factor de seguridad para el diseño final.

En general, todos los materiales ofrecen resistencia al paso del calor, es decir, son aislantes térmicos. La diferencia es que de los que se trata, tienen una resistencia muy grande, de modo, que espesores pequeños de material presentan una resistencia suficiente al uso que quiere dársele. Uno de estos materiales que cumple con estas características son los aerogeles. [1].

## 1.2 INTRODUCCIÓN AL PROCESO SOL-GEL.

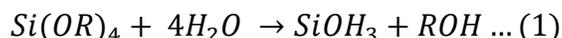
Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeño (1 - 1000 nm) como las fuerzas gravitatorias, tales como la atracción de Van Der Waals y las cargas superficiales. La inercia dispersa es lo suficientemente pequeña que presenta un movimiento browniano (o difusión browniano) pequeño.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión se puede llamar una niebla si las partículas son líquidos y un humo si son sólidos) y una emulsión es una suspensión de gotitas de líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides se pueden utilizar para generar polímeros o partículas, a partir del cual se pueden hacer materiales cerámicos. Una cerámica es generalmente definida por lo que no es: no es metálico e inorgánico; algunos también dirían que no es un halogenuro. Por lo tanto se incluyen todos los óxidos metálicos, nitruros, carburos y materiales tanto cristalinos como no cristalinos. En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos de partida) para la preparación de un coloide consisten en un elemento de metal o metaloide rodeado por diversos ligandos (apéndices no incluyendo otro átomo de metal o metaloide). Por ejemplo, los precursores comunes para óxido de aluminio incluyen sales inorgánicas (que no contiene carbono) tales como  $Al(NO_3)_3$  y compuestos orgánicos tales como  $Al(OC_4H_9)_3$ . El último es un ejemplo de un alcóxido, es una molécula que contiene sólo carbono e

hidrógeno unido exclusivamente por enlaces sencillos, como en el metano ( $CH_4$ ); la fórmula general es  $C_nH_{2n+2}$ . Un alquilo es un ligando formado por la eliminación de un hidrógeno (protón) a partir de una molécula de alcano, como por ejemplo la producción de metilo( $CH_3$ ) o etilo ( $C_2H_5$ ). Un alcohol es una molécula formada por la adición de un grupo hidroxilo (OH) a una molécula de alquilo (u otro), como en metanol ( $CH_3OH$ ) o etanol ( $C_2H_5OH$ ). Un alcóxi es un ligando formado por la eliminación de un hidrógeno (protón) del hidroxilo en un alcohol, como el metoxi ( $OCH_3$ ) o etoxi( $OC_2H_5$ ).

Los alcóxidos de metales son miembros de la familia de compuestos metalorgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo de metal o metaloide. El ejemplo más estudiado a fondo es el tetraetóxido de silicio (tetraetoxisilano, tetraetilortosilicato o TEOS)

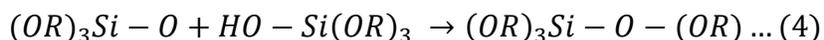
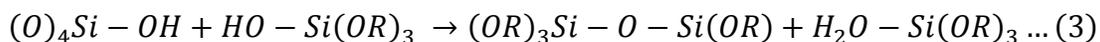
Los alcóxidos metálicos son precursores populares, ya que reaccionan fácilmente con el agua. La reacción se llama la hidrólisis, porque un ion hidroxilo se une al átomo de metal, como en la siguiente reacción:



La R representa un protón u otro ligando (si R es un alquilo, a continuación, OR es un grupo alcóxi), y ROH es un alcohol; la barra (-) se utiliza a veces para indicar un enlace químico. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ir hasta su finalización (de modo que todos los grupos OR son sustituidos por OH).



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ligarse juntos en una reacción de condensación, tales como:



Por definición, la condensación libera pequeñas moléculas, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir moléculas que contengan silicio más y más grandes por el proceso de polimerización. Un polímero es una molécula enorme (también llamada una macromolécula) formado a partir de cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. Un oligómero es una molécula de tamaño intermedio - mucho más grande que "mono", pero mucho menos que "macro". El número de enlaces que puede formar un monómero se llama su funcionalidad, f; monómeros de óxido típicos son bifuncionales (f = 2), trifuncional (f = 3), o



tetrafuncional ( $f = 4$ ), cualquiera pueden ser llamados polifuncional ( $f$  arbitraria). Considerar un átomo de un metal,  $M$ , con cuatro ligandos,  $MR_2(OH)_2$ . Dicho compuesto se polimeriza sólo en cadenas lineales o anillos. Si una unidad polifuncional con  $F > 2$  está presente, las cadenas pueden ser unidas por enlaces cruzados para formar una estructura tridimensional. La polimerización de alcóxido de silicio, por ejemplo, puede conducir a la compleja ramificación del polímero, debido a que un monómero totalmente hidrolizado ( $Si(OH)_4$ ) es tetrafuncional. Por otra parte, en ciertas condiciones menos de cuatro ligandos serán capaces de condensarse, por lo que se producen relativamente poca ramificación. [2].

### 1.3 ANTECEDENTES.

Desde el inicio de los tiempos el hombre siempre ha buscado facilitar sus necesidades cotidianas con la ayuda de su razonamiento aplicado en diversas ramas.

Una de las cosas que ha ayudado a resolver los problemas de sus necesidades, industrialmente hablando, es la aplicación de su conocimiento adquirido en base a la experiencia de muchos años. El objetivo del hombre en este campo siempre se ha caracterizado por la búsqueda en la mejora de algún proceso con el menor costo para su realización generando los mismos o mejores resultados. Una de las grandes ideas que tuvo para llevar a cabo esto fue la aplicación de aislantes térmicos en procesos que requerían mayor o menor concentración de energía calorífica para realizar su proceso con mayor eficiencia ahorrando energía, y por ende menor gasto económico.

Existen muchas situaciones en el diseño ingenieril donde el objetivo es reducir el flujo de calor. Ejemplos de casos como esos incluyen el aislamiento de edificios para reducir la pérdida de calor en invierno, una botella térmica para conservar caliente el té o café y una chaqueta de esquiar para impedir que el esquiador pierda calor en exceso. Todos estos ejemplos necesitan utilizar el aislamiento térmico.

Los materiales aislantes deben de tener una baja conductividad térmica. En la mayoría de los casos esto se logra atrapando aire o algún otro gas en el interior de pequeñas cavidades de algún sólido, aunque en ocasiones se obtiene el mismo efecto rellenando el espacio a través del cual se tiene que reducir el flujo de calor con pequeñas partículas sólidas atrapando aire entre ellas. Estos materiales aislantes térmicos utilizan la baja conductividad inherente de un gas para inhibir el flujo de calor. Sin embargo, como los gases son fluidos, el calor también puede

transferirse por convección natural en el interior de bolsas de gas y por radiación entre las paredes sólidas del recinto. Por lo tanto la conductividad de los materiales aislantes no es en realidad una propiedad del material, sino del resultado de una combinación de mecanismos de flujo de calor.

En 1931 era sabido que al secar un gel por evaporación de la fase líquida, los poros se encogían, reduciendo así el tamaño del gel, normalmente acompañado este proceso por la fractura del gel. Steven S. Kistler del Colegio del Pacífico en Stockton, California, mostró que extrayendo el líquido de un gel húmedo, sin dañar la fase sólida, el gel seco consiste en una red sólida y continua del mismo tamaño y forma que la del gel húmedo. Es decir, éste está formado por una red sólida sumergida en un líquido.

Kistler supuso que la estructura del componente sólido del gel era microporosa, y que en la interfaz líquido-vapor aparecían grandes fuerzas de tensión superficial, a causa de los gradientes de presión capilar, que colapsan los poros. Entonces propuso la eliminación de la interfaz líquido vapor para la extracción de la fase líquida sin daño de la estructura porosa. Esta es la base de la síntesis de los aerogeles. El término aerogel fue acuñado por Kistler.

*“Obviamente, para producir un aerogel, hay que reemplazar de algún modo el líquido por aire, sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel. Si mantenemos el líquido a una presión siempre superior a la presión del vapor y aumentamos la temperatura, dicho líquido se convertirá, al alcanzar la temperatura crítica, en un fluido sin que existan las dos fases de manera simultánea”.*

Este proceso se denominó *secado supercrítico*.

Kistler razonó acertadamente que un gel estaba compuesto de una fase sólida y líquida, las cuales eran independientes una de la otra. En otras palabras, si la fase líquida era removida del gel de una manera no destructiva de un material sólido poroso, se quedaría con aproximadamente la misma forma y el volumen que el gel original. Sin embargo, en la práctica, esto era difícil de lograr. La evaporación de los líquidos de los geles resultaba en grandes presiones capilares dentro de los poros, y una tensión superficial causada por el retroceso del menisco líquido que lleva a, en el mejor de los casos, una gran porosidad reducida (es decir, aproximadamente 50 nm), y en el peor, resquebrajamiento del frágil esqueleto del sólido.

Los primeros geles que estudió Kistler eran geles de sílice preparados mediante la condensación ácida de silicato de sodio acuoso. Sin embargo, los intentos de



preparar aerogeles mediante la conversión del agua de estos geles en un fluido supercrítico no tuvieron éxito. En vez de formarse un aerogel de sílice, el agua supercrítica redisolvió la sílice, que después precipitó mientras se evaporaba el agua. Entonces se sabía que el agua de los geles acuosos se podía sustituir con líquidos orgánicos miscibles. Kistler lo intentó de nuevo, lavando bien los geles de sílice con agua (para retirar las sales del gel) y sustituyendo el agua por alcohol. Al convertir el alcohol en un fluido supercrítico y permitir su evaporación, se formaron los primeros verdaderos aerogeles.

Los aerogeles de Kistler eran muy similares a los aerogeles de sílice que se preparan en la actualidad. Eran materiales transparentes, de baja densidad y muy porosos que despertaban un gran interés académico. Durante los años siguientes, Kistler caracterizó completamente los aerogeles de sílice y preparó aerogeles con muchos otros materiales, incluyendo alúmina, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de estaño, tartrato de níquel, celulosa, nitrato de celulosa, gelatina, agar-agar, albúmina de huevo y caucho.

Kistler continuó con el estudio de las propiedades de los aerogeles y en la década de los 50's consultando con Monsanto sobre la producción de aerogeles de sílice, utilizando su proceso de extracción supercrítica bajo el nombre comercial Santocel Milled, en el cual se utilizaban los aerogeles como agentes espesantes en los pantalones y algunos mercados de aislamiento térmico. [3].

Un proceso de menor costo fue el de la pirolisis de la sílice utilizando tetracloruro de silicio que llevó la producción de aerogeles de Monsanto a su fin. De hecho, esta lección de economía se mantiene fiel hasta estos días, ya que el alto costo de la producción de los aerogeles hasta ahora ha limitado su extendida explotación comercial.

Durante los años siguientes, a pesar de los continuos estudios de Kistler, esta técnica quedó relativamente abandonada. Fue durante los años setenta cuando comenzó de nuevo a desarrollarse esta tecnología, simplificando y acelerando el proceso.

En los años sesenta, Nicolaon y Teichner aplicaron la técnica de Kistler a geles obtenidos a partir de metalorgánicos. En Montpellier (Francia) llevaron a cabo una investigación con el objetivo de optimizar las condiciones de extracción del disolvente en condiciones supercríticas para producir aerogeles monolíticos.

Hay dos formas de rebasar el punto crítico:

- Añadir un volumen extra de líquido en la autoclave y calentar;
- Aplicar presión usando un gas inerte antes de calentar.

Se han publicado una serie de actas de congresos dedicadas exclusivamente a estos materiales inusuales.

Fricke ha investigado y revisado aerogeles como materiales para la ingeniería. Se han probado con éxito como aislantes térmicos transparentes en arquitectura solar por su baja conductividad térmica y alta transparencia óptica.

Por otra parte, el pequeño índice de refracción que muestran permite su uso en contadores Čerenkov para la detección de partículas relativistas.

Por otro lado, se utilizan aerogeles mesoporosos como trampas para partículas en el espacio; así, se embarcaron aerogeles de sílice preparados en el Jet Propulsion Laboratory en el Transbordador Espacial para ser utilizados como trampas de partículas, y capturar polvo cósmico del espacio gracias a su estructura y traerlo a la Tierra. También son útiles para ajustar las propiedades acústicas de materiales por sus particulares propiedades mecánicas.

Los aerogeles de sílice son los sólidos inorgánicos en los que la velocidad del sonido es más lenta, lo que junto con su baja densidad hacen de los aerogeles de sílice los sólidos con menor impedancia acústica.

Además, son el medio con mayor capacidad de aislamiento térmico, después del vacío, por lo que esta es una de sus más populares aplicaciones. Por ejemplo, para aislar detectores de infrarrojos de radiación térmica indeseada o para aislamientos térmicos traslúcidos en ventanas.

La NASA utilizó aerogeles para el aislamiento del Mars Rover, compañero del Mars Pathfinder que aterrizó en la superficie marciana. Pero también están siendo utilizados como aislantes ópticos en las células solares, debido a su bajo índice de refracción, aumentando de este modo su eficiencia.

También, es interesante destacar una de las aplicaciones de los aerogeles dedicada a la limpieza de los desechos nucleares. En este caso, Woignier y su grupo utilizan los aerogeles de sílice para filtrar las aguas residuales de las centrales nucleares de sales radiactivas.

Hacia el final de los años ochenta, dos avances sintéticos salieron del Laboratorio Nacional Lawrence Livermore, Pekala, trabajando en los objetivos de fusión por confinamiento inercial para NOVA láser, preparó los primeros aerogeles orgánicos por medio de la policondensación de resorcinol con formaldehído [4]. De las mediciones realizadas en Wuerzburg se demostró que los aerogeles tienen la conductividad térmica más baja que la de cualquier sólido jamás probado,  $0.012 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Promover la pirolisis de estos aerogeles orgánicos, en un ambiente inerte, produce un aerogel de carbono eléctricamente conductor [5].



Otro avance sintético ocurrió cuando Tillotson y Hrubesh modificaron “dos pasos” del método sol-gel, descrito por Brinker, [6] para la preparación de aerogeles de sílice de ultra baja densidad. Por destilación del alcohol de reacción-generado y su sustitución por un disolvente aprotico (para evitar reacciones reversibles de equilibrio) fueron producidos aerogeles monolíticos con densidades tan bajas como  $3 \text{ kgm}^{-3}$  (99,8% porosos) [7]. Esos aerogeles están siendo usados actualmente por la NASA para los vuelos de transbordadores espaciales [8].

En específico los aerogeles fueron una curiosidad científica desde que se comenzaron a preparar en la década de los años 30, en la actualidad la investigación se ha centrado en las posibles aplicaciones y las rutas de producción más económicas.

Si un material de aerogel se le da a un químico, un físico o a un científico, cada uno de ellos descubrirá propiedades interesantes que, individualmente, se observan también en otros materiales. Por ejemplo, los aerogeles de  $\text{SiO}_2$  tienen una alta transparencia que está cerca a la del vidrio, una conductividad térmica correspondiente a la de espumas de poliestireno o poliuretano, o muy altas y específicas áreas de superficie, que también se encuentran en el carbón vegetal.

La única característica de los aerogeles es la combinación de estas propiedades físicas en un material que puede tener diferentes composiciones químicas.

Los aspectos importantes para las distintas aplicaciones son dicha combinación, por ejemplo, para el aislamiento térmico, para aplicaciones ópticas, como sensores, catalizadores, o soportes de catalizadores. [3]

Entre toda la gran gama de aerogeles que se pueden obtener con las distintas polimerizaciones de los distintos metales, existen algunos con propiedades particulares como la superconducción térmica. Algunos otros sirven como aislantes térmicos, en este proyecto se trataron en particular dos polimerizaciones con titanio y aluminio. Se realizaron dos propuestas a diferentes proporciones para elegir entre una de ellas cuál sería el mejor aislante térmico. Se eligió el aluminio por ser un elemento de uso comercial y el titanio porque al polimerizarse con un silicato éste da una propiedad de alta dureza independientemente de también servir como aislante térmico. Estos dos elementos no son los mejores aislantes térmicos, pero se eligieron por dar una propiedad de alta translucidez.

El aerogel tiene varias aplicaciones comerciales, aunque principalmente ha sido utilizado como aislante térmico en las ventanas de los edificios de oficinas, en las que sus propiedades son utilizadas para evitar la pérdida de calor o el aumento de

éste. Tiene una resistencia extraordinaria, puesto que soporta más de 1.000 veces su peso. Un ladrillo de 2.5 kg podría ser soportado por tan solo 2 g de aerogel.

El uso más obvio de los aerogeles es como aislante térmico ultraligero para estructuras aéreas, lo que en teoría permitiría a estas flotar indefinidamente en el aire.

El aerogel también puede servir como parachoques en automóviles, pues amortigua los golpes en un 89% de intensidad.

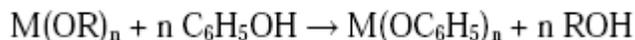


## 2. GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL.

### 2.1 MÉTODOS DE SINTESIS DE ALCOHÓXIDOS METÁLICOS.

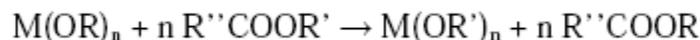
- *Síntesis mediante transferencia del grupo alcohol*

Los alcóxidos procedentes de alcoholes de alto peso molecular pueden prepararse de forma sencilla mediante una reacción de transferencia del grupo alcohol:



- *Síntesis mediante reacciones de transesterificación*

La transesterificación de ésteres con alcóxidos es un método muy empleado:



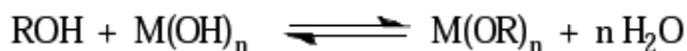
- *Síntesis a partir de metales y alcoholes*

Esta vía de síntesis está limitada a los metales alcalinos, aluminio y magnesio.

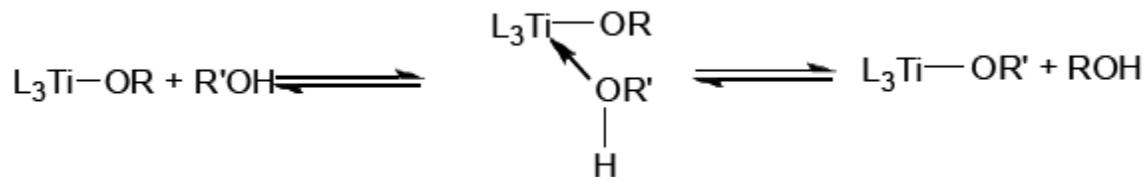


- *Síntesis de alcoholes con hidróxidos metálicos*

La reacción entre un alcohol y el hidróxido metálico es reversible, pero la reacción se puede desplazar hacia la obtención del alcóxido mediante la destilación azeotrópica de la mezcla de reacción con tolueno o con el propio alcohol. Este método es válido sólo para metales altamente electropositivos.

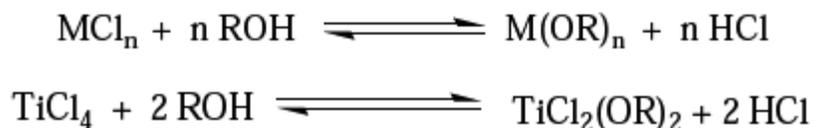


La reacción transcurre según el siguiente esquema:



- *Reacción de alcoholes con derivados halogenados*

Este método es óptimo para la síntesis de derivados alcóxido de elementos poco electropositivos (Ti, Ge y Sb). Al igual que en el método anterior, la reacción de alcoholes con derivados halogenados es reversible.



Para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado, suelen emplearse bases, como por ejemplo, el amoníaco.



Los alcóxidos de metales alcalinos y también de magnesio, aluminio, titanio, zirconio y antimonio actúan como agentes de condensación, reductores y aditivos. Los alcóxidos metálicos pueden también combinarse entre sí dando lugar a los denominados multialcóxidos  $[M (N_xP_{1-x}) O_z]$  que presentan aplicaciones muy específicas, como por ejemplo, los compuestos  $[Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3]$  utilizados para la formación de películas delgadas ferroeléctricas empleadas en la fabricación de memorias permanentes para ordenadores. [9].



## 2.2 SÍNTESIS DE LOS AEROGELÉS.

Pekala y sus colaboradores han desarrollado dos rutas de síntesis de aerogeles orgánicos. En una síntesis, los aerogeles transparentes son producidos de la policondensación de la melamina con formaldehído [10]. Estos aerogeles tienen de las más bajas conductividades térmicas y comparable transparencia con sus contrapartes inorgánicas.

A diferencia de las previas reacciones sol-gel la segunda síntesis podría ser llevada a cabo con alcohol en lugar de agua [11]. Esto elimina la necesidad del intercambio del disolvente por los geles acuosos.

Catalizados por bases, los aerogeles de sílice consisten en grandes espacios vacíos (mesoporos ~50 nm de diámetro) en un "collar de perlas" una red de microporos, las llamadas partículas *secundarias* [12]. Estas partículas están conectadas por "cuellos" formados por la disolución y re-precipitación de sílice durante el envejecimiento [13]. Razonablemente, la fuerza de los aerogeles monolíticos podría ser mejorada haciendo los cuellos más amplios. Para lograr esto con adición mínima de un material nuevo, el contorno de la superficie de sílice tiene que ser utilizada como una plantilla para la deposición y el crecimiento de partículas reticuladoras.

La sílice es la superficie terminada con silanoles (-SiOH). El poliuretano, (-CONH-R-NHCOOR'-O)<sub>n</sub>, es formado por la reacción de un di-isocianato (OCN-R-NCO) y un diol (HO-R'-OH) [12]. Una reacción similar de un isocianato con vidrio-silanoles superficiales (-Si-OH) modifican la fibra de vidrio, [14] los absorbentes cromatográficos de sílice, [15] y partículas derivadas del sol-gel [16].

En un procedimiento típico, un di-isocianato reticulador es introducido en la estructura del aerogel de la siguiente manera: los hidrogeles (1cm de diámetro, de 3-4 cm de largo) se preparan a partir de tetrametoxisilano a través de una ruta de un catalizador básico [17-18], y se envejecen durante 2 días a temperatura ambiente. Posteriormente, de acuerdo con el protocolo de dopaje post-gelación, [19-20] los poros se llenan con una solución de di-isocianato (di-ISO) mediante el lavado sucesivamente con metanol, carbonato de propileno (PC), y el PC/di-ISO.

Los aerogeles di-ISO modificados son translúcidos, con propiedades que dependen de su densidad, misma que a su vez depende de la concentración del di-ISO en el baño PC/di-ISO. Relativos a la sílice natural, los aerogeles compuestos encogen hasta un 10-12% y se vuelven aproximadamente 3 veces más densos de acuerdo como la concentración de di-ISO. Ambos, tamaño y nivel de densidad de las soluciones de baño más concentradas que alrededor de 40% p/p, pero incluso los monolitos más densos caen en el rango de densidad de los

aerogeles. La disminución se asocia probablemente a la reticulación. El análisis de IR muestra que a medida que aumenta la densidad, el tramo de uretano C=O ( $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ ) es comparable, e incluso más fuerte que el tramo de Si-O en  $1078\text{ cm}^{-1}$ . Nótese también que mientras el tramo de uretano C=O está presente en di-ISO, [21] el estiramiento dominante en  $\sim 2272\text{ cm}^{-1}$  viene del isocianato (N=C=O) [22]. Sin embargo en todos los materiales compuestos la absorción de este último es consistentemente muy débil o ausente.

Lo más extensamente estudiado de óxidos mezclados con sistemas de aerogeles son silicatos de alúmina incluyendo la composición de mullita [23-26].

Yoldas fue el pionero del uso de alcóxidos de aluminio para la preparación de los xerogeles de aluminio (50% porosos) en 1975 [27-28]. Él hidrolizó sec-butoxido de aluminio bajo condiciones acidas en un exceso molar de agua de 100 para preparar un sol de bohemita. Hoy los químicos están mezclando este sol con TMOS para preparar aerogeles de silicato de alúmina con una composición variada.

El interés en silicatos de alúmina surge de la mejor estabilidad de temperatura de esos materiales comparada con aerogeles de sílice puro. Mezclar dos alcóxidos metálicos juntos para formar una composición binaria se está convirtiendo en una práctica común.

En el primer paso, una cantidad sub-estequiométrica de agua es añadida a la solución de TMOS/metanol la cual se somete a reflujo bajo condiciones acidas. La hidrólisis del TMOS y subsecuentemente las reacciones de condensación resultan en el crecimiento de especies de silicio oligomérico con algunos grupos no condensados de Si-OH todavía presentes [14-33]. Una vez añadidos los alcóxidos de zirconio reaccionan con los grupos Silanol que no condensaron y forman enlaces -Zi-O-Si- y alcohol como subproducto.

En el segundo paso, el agua completa las reacciones de hidrólisis/condensación con un catalizador ácido o básico y es añadido un alcohol parcialmente para controlar la densidad de la hidrólisis/condensación para inducir la gelificación del sol. El secado súper crítico completa el proceso.

Otro ejemplo de distintas mezclas de alcóxidos es el trabajo de Schwertfeger y Schubert [34]. Ellos mezclaron TMOS con metil-trimetoxisilanos (MeTMOS). Controlando cuidadosamente las condiciones de la reacción fueron capaces de hidrolizar y condensar preferentemente primero el TMOS y después el MeTMOS. Los aerogeles preparados por este proceso demostraron una hidrofobicidad permanente debido a los sustituyentes metilo que cubren la mayor parte de la superficie.



Los compuestos de aerogeles es otra área de investigación donde se han hecho trabajos considerables. Para sistemas de alcóxidos cualquier componente soluble en alcohol (tales como los acetatos, nitratos, cloruros de Ni, Cu, Co, etc.) se pueden añadir al sol antes de la gelificación.

Aerogeles de sílice opacificados han sido elaborados dopando el sol con carbón negro justo antes de la gelación [35]. A pesar de una pérdida en la transparencia, el carbón negro, tiene la más baja conductividad térmica.

Colorantes fosforescentes han sido añadidos a los aerogeles de sílice de baja densidad para el realce de las luces detectoras en Cerenkov [36]. Fósforos han sido también dopados en aerogeles de sílice para mejorar la salida de fuentes de luces de radio luminiscentes [37].

Recientemente se están preparando también aerogeles de  $PbTiO_3$  mezclando triacetato de plomo con alcóxidos de titanio. Estos aerogeles podrían potencialmente ser utilizados como capas de impedancia acústica en transductores ultrasónicos que operan en el aire.

### **2.3 ETAPAS Y PRUEBAS DEL PROCESO SOL-GEL.**

Por lo general, la formación de aerogeles comprende dos pasos principales: la formación de un gel húmedo y el secado del gel húmedo para formar un aerogel. En un principio, los geles húmedos se preparaban mediante la condensación acuosa del silicato de sodio o de un material similar.

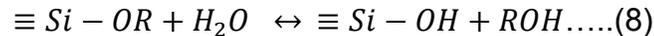
A pesar del buen funcionamiento de este proceso, la reacción formaba sales dentro del gel que sólo se podían extraer lavando el gel una y otra vez (procedimiento largo y laborioso). Gracias al rápido desarrollo de la química sol-gel durante las últimas décadas, la gran mayoría de los aerogeles de sílice que se preparan en la actualidad utilizan precursores de alcóxido de silicona. Los más utilizados son el tetrametilortosilicato (TMOS,  $Si(OCH_3)_4$ ) y el ortosilicatotetraetilo (TEOS,  $Si(OCH_2CH_3)_4$ ). Sin embargo, se pueden utilizar muchos otros alcóxidos que contengan varios grupos funcionales orgánicos para que el gel adquiriera propiedades diferentes.

La química sol-gel basada en alcóxidos evita la formación de los poco deseados productos derivados de la sal, además de posibilitar un control mucho mayor sobre el producto final.

El proceso sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. En cada una de estas etapas hay muchos factores físicos y químicos que hacen de cada una un capítulo fascinante.

Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pero pueden resumirse en:

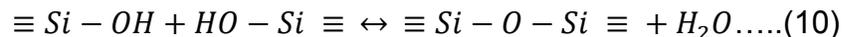
❖ Hidrólisis



❖ Condensación de alcohol



❖ La condensación de agua



## 2.4 HIDROLISIS Y POLICONDENSACIÓN DE ALCOHÓXIDOS DE SILICIO.

### 2.4.1 TENDENCIAS GENERALES.

Los geles de silicato son generalmente sintetizados por hidrólisis de precursores monoméricos, alcóxidos tetrafuncionales que emplean un ácido mineral (por ejemplo, HCl) o una base (por ejemplo,  $NH_3$ ) como catalizador.

La posibilidad de diseñar materiales únicos es uno de los aspectos del proceso sol-gel que se consideran más importantes, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metalorgánico para formar un gel polimérico. La clave consiste en diseñar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Los alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  - donde M es el metal y R un radical alquilo - cumplen este requisito. Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice son tetrametoxisilano -  $Si(OCH_3)_4$  - y tetraetoxisilano -  $Si(OC_2H_5)_4$  - , conocidos respectivamente por TMOS y TEOS. El precursor de



alcóxido de sílice líquido  $\text{Si}(\text{OR})_4$  reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación, en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles.

Estas reacciones se producen simultáneamente y generalmente quedan incompletas, pero el óxido que se desea se consigue. El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que forman finalmente una red tridimensional enredada del óxido inorgánico correspondiente.

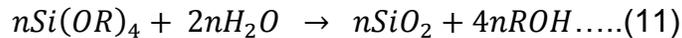
La Hidrólisis y la Policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. En el caso de que se utilicen diversos cationes para formar redes de óxidos mezclados, es necesario un paso inicial para formar el complejo mixto. Cuando los precursores alcóxidos tienen diferentes velocidades de hidrólisis (ej. Al o Ti con respecto al Si), es preferible una pre-hidrólisis del alcoxilano [7,13]. Después de la compleja operación de polimerización, formación del sol, y gelificación, se forma un gel microporoso de alta superficie específica constituido por partículas muy pequeñas (aprox. 2 nm).

#### 2.4.1.1 HIDRÓLISIS.

Cuando R es un grupo alquilo,  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$  la reacción de hidrólisis (Ec. 8) sustituye los grupos alcóxido (OR) con grupos hidroxilo (OH). Reacciones de condensación posteriores relativa a los grupos silanol producen enlaces siloxano (Si - O - Si) más el alcohol de los subproductos (ROH) (Ec. 9) o agua (Ec. 10). Bajo la mayoría de condiciones, la condensación comienza antes que la hidrólisis (Ec. 8) sea completada. Sin embargo, los geles se pueden preparar a partir de mezclas de agua - alcóxido de silicio sin disolvente añadido, ya que el alcohol producido es suficiente para homogeneizar la fase inicial del sistema separando los bi - productos de la reacción de hidrólisis. Cabe señalar que el alcohol no es simplemente un disolvente, en las ec. 8 y 9, se indica que puede participar en la esterificación o reacciones de alcoholisis.

La razón molar  $H_2O:Si$  ( $r$ ) en la ec. 8, se ha variado de menos de uno a más de 50, y las concentraciones de ácidos o bases se han variado de menos de 0.01, dependiendo del producto final deseado.

Dado que el agua se produce como un subproducto de la reacción de condensación, un valor de  $r$  de 2 es teóricamente suficiente para la hidrólisis completa y la condensación para producir sílice anhídrica como se muestra por la reacción siguiente:



Sin embargo, incluso en exceso de agua ( $r > 2$ ), la reacción no llega hasta el final. Es evidente que la reacción para formar sílice anhídrica no ha llegado a completarse como lo demuestra la compleja distribución de  $Q^0$  hasta  $Q^4$  especies determinadas por Resonancia Magnética Nuclear, incluso en tiempos muy largos.

Numerosas investigaciones han demostrado que las variaciones en las condiciones de síntesis (por ejemplo, el valor de  $r$ , el tipo y la concentración de catalizador, el disolvente, la temperatura y la presión) provocan modificaciones en la estructura y propiedades de los productos de polisilicato. Por ejemplo, Sakka y compañeros de trabajo observaron que en la hidrólisis de TEOS, la utilización de valores de  $r$  de 1 a 2 y HCl 0.01M como catalizador, se obtiene un sol viscoso hilable (capaz de ser aplicado en una fibra) cuando se envejece en recipientes abiertos expuestos a la atmósfera.

Por comparación, se hidroliza la utilización de valores de  $r > 2$  y/o soluciones de catálisis básicas producidas que no son hilables a viscosidades equivalentes. Los valores de  $\alpha$  en la ec. 12 igual a 0.1-0.5, lo que indica esfera o partículas en forma de disco. Los últimos resultados son consistentes con las estructuras que emergen en las condiciones empleadas en el llamado "Proceso de Stober" para la preparación de polvos de  $SiO_2$ ; hidrólisis TEOS con valores de  $r$  que van desde 20 a más de 50 y las concentraciones de amoníaco que van desde  $\sim 1$  a 7 M resultados en partículas monodispersas, esféricas.

Basándose en los resultados de investigaciones en SAXS, Schaefer, Keefer, y colaboradores han demostrado que las variaciones en las condiciones de hidrólisis y de condensación afectan profundamente a las estructuras de silicatos de sol-gel en las escalas de longitud intermedia  $\sim 1$ -20 nm. Un procedimiento de hidrólisis de dos pasos ( $1 H_2O/Si$  si es en condiciones ácidas seguido después de 90 min por un adicional de  $\sim 3$  o  $4H_2O/Si$ , si es en condiciones ácidas o básicas) produciendo estructuras ramificadas débilmente, se caracterizan por una dimensión fractal de masa  $d_f$ . La hidrólisis catalizada por base de un solo paso y la condensación en condiciones acuosas producen partículas coloidales lisas.



La hidrólisis catalizada por un ácido con bajas proporciones de  $H_2O:Si$  con respecto al Si produce débilmente soles "poliméricos", mientras que la base de hidrólisis catalizada con grandes proporciones de  $H_2O:Si$  con respecto al Si produce altas concentraciones de soles "partículas". Condiciones intermedias producen estructuras intermedias a estos extremos.

Es evidente a partir de las ec. 8-10 que la estructura de los silicatos de sol-gel evoluciona secuencialmente como la hidrólisis del producto sucesivo (y reacciones de condensación y las reacciones inversas: esterificación y de despolimerización hidrolítica o alcohólica). Dado que las variaciones estructurales solamente pueden resultar de una secuencia diferente de estas reacciones básicas, las preguntas fundamentales que rodean la hidrólisis y la condensación en silicatos de factores químicos y físicos, determinan la secuencia precisa de estas reacciones bajo diferentes condiciones de procesamiento.

#### **2.4.1.2 GELIFICACIÓN.**

Con el tiempo, la policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico; a otra escala de tamaños, esto sería parecido a un plato de espaguetis. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice, a  $pH=1.7$ , donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se forma un gel coloidal; a modo de ejemplo visual, este gel es parecido a un bote de guisantes. Una consecuencia directa de todo lo planteado anteriormente, los geles coloidales serán de menor superficie específica y menor densidad.

El cambio drástico que se produce en el comportamiento reológico es lo que se utiliza para determinar el punto de gelificación del sol. De este modo, Saks y Sheu utilizan un método preciso para determinar el tiempo de gelificación. Miden el módulo complejo de cizalla, el cual consta de dos contribuciones: una por parte del módulo de pérdidas  $G''$  y una contribución elástica (módulo de almacenamiento

G'); el factor de pérdidas ( $\tan \delta = G''/G'$ ) muestra en el punto de gelificación, un máximo seguido de un descenso brusco. Utilizando RMN de Si, Vega y Scherer concluyen que la estructura en el punto de gelificación es muy variable, dependiendo de factores como la concentración, el pH la temperatura, lo que da lugar a diversas tendencias observadas, tales como racimos extensos, coloidal frente a polimérico, y fractal frente a una distribución homogénea de tamaños.

#### 2.4.1.3 PRECURSORES.

Inicialmente, los geles de sílice se obtenían a partir de tetrametiloxisilano (TMOS). Más adelante, en 1983, Arlon Hunt y el *Microstructured Materials Group*, del laboratorio de Berkeley, descubrieron que el compuesto TMOS; muy tóxico, podría reemplazarse por tetraetoxisilano (TEOS).

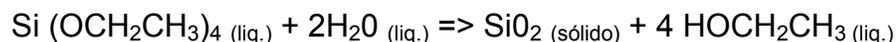
La gran mayoría de los aerogeles de sílice preparados hoy en día utilizan los precursores de alcóxido de silicio. Los más comunes de estos son:

- Tetrametilortosilicato (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ).
- Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ).

Sin embargo, muchos otros alcóxidos, que contienen varios grupos funcionales orgánicos, se pueden utilizar para conferir propiedades diferentes al gel.

Los alcóxidos basados en la química sol-gel evitan la formación de sales como subproductos indeseables, y permite un grado de control mucho mayor sobre el producto final.

La ecuación química balanceada para la formación de un gel de sílice a partir de TEOS es:



La reacción anterior se realiza típicamente en etanol, con la densidad final del aerogel dependiendo de la concentración de monómeros de alcóxidos de silicio en la solución.

Cabe destacar que la estequiometría de la reacción precisa dos moles de agua por cada mol de TEOS. En la práctica, esta cantidad de agua tiene como consecuencia una reacción incompleta y unos aerogeles débiles y empañados. La mayoría de las fórmulas para preparar aerogeles utiliza por tanto un mayor



porcentaje de agua del que aconseja la ecuación equilibrada (entre 4 y 30 equivalentes).

Después de la gelificación, el gel se deja inalterado en el disolvente durante un largo período de tiempo (al menos 48 horas) debido a que la columna vertebral del gel de sílice todavía contiene un número significativo de grupos alcóxidos que no han reaccionado. De hecho, la hidrólisis y la condensación pueden continuar durante varias veces el tiempo necesario para la gelificación.

El alcogel es después sometido al secado supercrítico.

La técnica Sol-Gel se ha utilizado para sintetizar una serie de sistemas multicomponentes, entre ellos  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ . El mayor problema en la obtención de geles multicomponentes estables es la desigual de velocidad de hidrólisis y condensación que presentan los alcóxidos precursores de los cationes de interés. Pero con la adición de acetilacetona,  $\text{acacH}$ , al sistema  $\text{TEOS} - \text{Ti}(\text{OBU})_4 - \text{H}_2\text{O}$  se puede obtener un sol estable.

#### **2.4.1.4 CATALIZADORES.**

La cinética de reacción para obtener los aerogeles es poco práctica por su lentitud a temperatura ambiente, por lo que a menudo se necesitan varios días para llevarla a cabo totalmente. Para acortar el proceso se añaden catalizadores ácidos o básicos a la fórmula.

Las propiedades microestructurales, físicas y ópticas del producto de aerogel final dependerán de la cantidad y el tipo de catalizador que se emplee.

Los catalizadores ácidos pueden consistir en un ácido prótico cualquiera, como el HCl. Los catalizadores básicos por lo general utilizan amoníaco o amoníaco amortiguado con fluoruro amónico.

Los aerogeles preparados con catalizadores ácidos normalmente encogen más durante el secado supercrítico y pueden ser menos transparentes que los aerogeles preparados con un catalizador básico.

La descripción precisa de los efectos microestructurales de varios catalizadores es bastante compleja, ya que la subestructura de las partículas primarias de los aerogeles puede ser difícil de distinguir con un microscopio electrónico. Todos contienen unas partículas pequeñas (2 - 5nm de diámetro), normalmente esféricas o con forma de huevo.

Por el contrario, en el caso de los catalizadores ácidos, estas partículas pueden resultar «menos sólidas» (con la apariencia de una bola de cuerda) que las obtenidas en los geles preparados con catalizadores básicos.

A medida que progresan las reacciones de condensación, el sol se convertirá en un gel rígido. Es en este punto cuando normalmente se extrae el gel del molde, aunque hay que mantener cubierto el gel con alcohol para evitar que evapore el líquido contenido dentro de los poros del gel.

La evaporación puede dañar seriamente el gel y disminuir la calidad del aerogel resultante.

#### **2.4.1.5 ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS.**

La espectrometría de infrarrojo es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una mezcla.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo.

Con el fin de analizar una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida.



Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas. [38].

#### **2.4.1.6 ESPECTROMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE.**

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.

Espectrofotómetro ultravioleta-visible.

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión:

$$A = - \log (\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector.

Un espectrofotómetro puede ser de uno o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la celda muestra. La lo debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta,  $L$ , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles. [39].

#### **2.4.1.7 ESFERA DE COORDINACIÓN.**

La esfera de coordinación primaria en un complejo está formada por los ligandos que se encuentran directamente unidos al centro metálico. El número de ligandos de la esfera de coordinación primaria se conoce como número de coordinación. A diferencia de los sólidos metálicos o iónicos, los complejos de los metales de transición presentan números de coordinación menores. Los más frecuentes son 2, 4 ó 6. Los factores que determinan el número de coordinación en un complejo son tres:

- El tamaño del átomo central o ion.
- Las interacciones estéricas (de tamaño) entre los ligandos.



- Las interacciones electrónicas (densidad de carga eléctrica transferida desde los ligandos al metal).

En general, el gran tamaño de los átomos o iones de los periodos 5 y 6 favorecen los números de coordinación mayores para estos elementos. Por las mismas razones, los ligandos muy voluminosos originan, por lo general, complejos con bajo número de coordinación. Altos números de coordinación son más comunes en la parte izquierda de las series de transición, donde los átomos presentan radios mayores y poseen pocos electrones en los orbitales *d*, de forma que el ion metálico es capaz de aceptar más electrones de las bases de Lewis. Los números de coordinación bajos se encuentran en complejos de metales de la parte derecha de las series *d* porque estos iones metálicos son muy ricos en electrones *d*.

#### 2.4.1.8 USOS Y APLICACIONES.

Algunas de las aplicaciones en las cuales el enlace Si-OR queda intacto incluyen: lubricantes, transferencia de calor en fluidos, fluidos hidráulicos dieléctricos y fluidos que se difunden al ser bombeados. En general, los alcóxidos de silicio tienen bajo peso molecular y por esto se les asocia con propiedades mecánicas. Las aplicaciones en la cual el enlace Si-OR se hidroliza incluye: moldes de fundición de arenas utilizados en investigación y vaciado de capas delgadas utilizados para envolturas, para unir refractarios, resinas, recubrimientos, cristales Sol-Gel, agentes aglutinantes, promotores de adhesión, cementos, cerámicas, componentes microeléctricos y restauración de monumentos de piedra. En el desarrollo de esta última aplicación se ha enfocado en gran parte el Grupo de investigación en Química y Tecnología del Silicio (GIQyTS) de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato.

En la actualidad se han dado muchas más aplicaciones de estos compuestos lo que abre más rutas de investigación y fortalece los esfuerzos que se han realizado para consolidar el proceso de producción dentro de esta institución. Una de estas aplicaciones es en cromatografía de Gases de Alta Resolución (HRGC). Mediante la tecnología Sol-Gel se obtienen fases estacionarias para las columnas cromatográficas. A partir de la hidrólisis y posterior condensación del

Tetraetoxisilano que actúa como precursor, se deposita la fase estacionaria deseada. El tubo capilar de sílice fundida se desactiva, evitando los problemas tradicionales inherentes a una superficie interior altamente activa. Este procedimiento tiene la ventaja de evitar posibles contaminantes que puedan dañar o limitar la vida útil de la fase. Otro ejemplo de aplicación reciente son los recubrimientos para madera depositados mediante el procedimiento Sol-Gel utilizando una mezcla de Hexadeciltrimetoxisilano y Metiltrimetoxisilano. Esta nueva tecnología es usada en sustitución del cromo que es muy tóxico y que era aplicado a la madera en forma de sales para mejorar sus propiedades, tales como la resistencia a la intemperización debida sobre todo a la luz solar y a la humedad. La madera recubierta con la combinación de estos dos alcoxisilanos exhibe buena resistencia a la absorción de agua y a la degradación fotoquímica. Mediante el proceso sol-gel se forma una película de redes de polisiloxano sobre la superficie de madera.

Finalmente, otra aplicación es la formación de películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas mediante plasma a presión atmosférica y bajas temperaturas sobre sustratos de silicio. El TEOS ha llegado a ser el reactivo preferido para la deposición química de vapor de  $\text{SiO}_2$  mediante plasma en la manufactura de circuitos integrados de última generación debido al tipo de cubierta que forma. Lo que hace un dispositivo de plasma es generar un flujo de gas ionizado con alta concentración de átomos o radicales dependiendo del gas alimentado al dispositivo proporcionando un método de limpieza, remoción, modificación y de depósito de materiales a temperaturas mucho más bajas (desde  $75^\circ\text{C}$  hasta  $350^\circ\text{C}$ ) que si se hiciera mediante una simple reacción solamente: oxidación térmica del silicio sería a  $900^\circ\text{C}$ .

Dentro del GIQyTS a lo largo de varios años se ha venido desarrollando el proceso para la producción de alcoxisilanos (mayormente para TEOS) comenzando por la investigación en el laboratorio pasando por una serie de etapas hasta llegar al nivel de planta piloto, etapa por la que atraviesa actualmente.



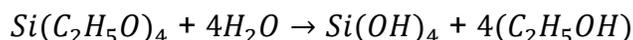
### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se detalla la forma en que fue llevado a cabo el proceso para la obtención de los xerogeles de  $SiO_2 - Al_2O_3$  y  $SiO_2 - TiO_2$ , así como las diferentes pruebas a las que fueron sometidos para observar el progreso de los compuestos formados conforme el paso del tiempo.

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LOS DISTINTOS SOLES.

Para la preparación de ambos soles (Stock y A2) primero se preparó la solución de silicio (Sol Stock), éste consta de una mezcla de TEOS,  $C_2H_5OH$ ,  $H_2O$  y un catalizador ácido, en este caso se eligió una disolución de HCl. Se sometió a calentamiento con agitación a temperatura constante durante un largo periodo, esto para facilitar el rompimiento y sustitución de los enlaces en las moléculas de los distintos componentes que conforman la mezcla anteriormente mencionada, y así llevar a cabo la hidrólisis. La mezcla final se repartió en 3 porciones iguales y se mantuvo igualmente en agitación.

La reacción que se llevó a cabo en esta parte del proceso fue la hidrólisis o pre hidrólisis como se muestra a continuación:



El TEOS al ponerse en contacto con el agua y el etanol, sufre de una hidrogenación perdiendo así el grupo etóxi  $.OC_2H_5$  (el punto indica un electrón que está disponible para formar un enlace).

Por otra parte, se preparó el Sol de Al o sol A2. Este se hizo con la mezcla de  $[C_2H_3CH(CH_3)O]_3Al$ ,  $C_2H_5OH$  y  $C_5H_8O_2$  (ACACH) como estabilizador, y para satisfacer la esfera de coordinación del Al previamente hidrolizado y sustituidas sus moléculas de  $[C_2H_3CH(CH_3)O]_3$  por  $C_2H_5O$ . Esto es, que el ACACH ocupa las vacancias del Al como lo muestra la imagen 1:

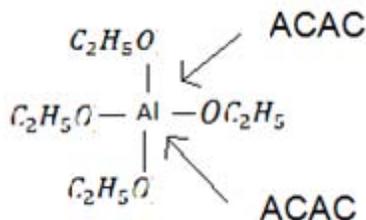


Imagen 1. policondensación de la molécula del Aluminio.

A este proceso se le conoce como policondensación.

Este Sol se mantuvo en mezclado constante por un largo periodo de tiempo hasta que se disolviera por completo el  $[C_2H_3CH(CH_3)O]_3Al$  puesto que se tenía en fase sólida.

Estas mezclas se hicieron a diferentes relaciones molares para ambos sistemas poliméricos como se muestra en la tabla 2 (solo se muestra caso Al):

Muestra (A)		Muestra (B)		Muestra (C)	
mol $SiO_2$	90%	mol $SiO_2$	80%	mol $SiO_2$	70%
mol $Al_2O_3$	10%	mol $Al_2O_3$	20%	mol $Al_2O_3$	30%

Tabla 2. Proporciones molares de sistema polimérico Al.

Finalmente se agregó el Sol A2 al Sol Stock lentamente y con agitación constante, se dejó en agitación durante largo periodo de tiempo y se almacenaron las muestras en frascos cerrados. En esta mezcla se llevaron a cabo infinidad de reacciones simultáneas que duraron un lapso prolongado de tiempo, para ejemplificar una de las tantas reacciones, se muestra la imagen 2:

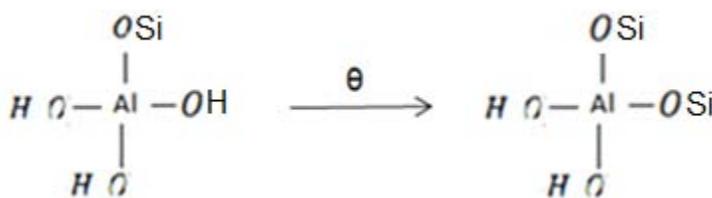


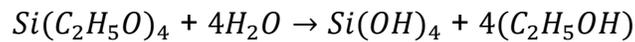
Imagen 2. Formación de enlaces Al-O-Si.

Con el transcurso del tiempo las moléculas de Al fueron perdiendo sus grupos  $C_2H_3CH(CH_3)O$  para ser sustituidos por grupos hidroxilo, al mismo tiempo que el ACACH sale de la molécula del Al dejando así la molécula expuesta para que otros grupos hidroxilo y silanoles formen enlaces con la molécula central haciendo así una estructura en forma de red.



Para la obtención de los Soles de silicato de titanio se realizó el mismo procedimiento para el Sol Stock, utilizando los mismos compuestos en las mismas proporciones e igualmente el mismo procedimiento para el A2, solo que para este se realizó una mezcla de  $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ,  $C_2H_5OH$  y  $C_5H_8O_2$  igualmente utilizado como estabilizador y satisfacer así la esfera de coordinación del Ti. Sus respectivas reacciones en el mismo orden que el proceso anterior se presentan en el siguiente listado:

#### 1.- Hidrólisis y pre-hidrólisis.



#### 2.- Policondensación.

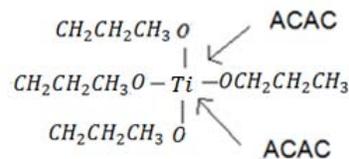


Imagen 3. Policondensación del Titanio.

#### 3.- Formación de los distintos enlaces y gelación.

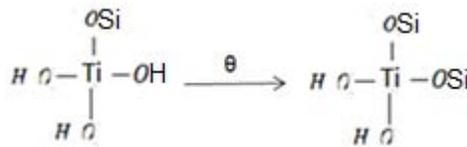
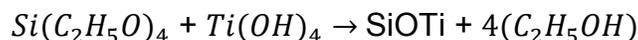


Imagen 4. Formación de enlaces Ti-O-Si.

#### 4.- Formación del producto final.



Con el paso del tiempo las moléculas de Ti van perdiendo sus grupos propóxi, esto ocurre porque la molécula es hidrolizada, y posteriormente forma enlaces con las moléculas Si-O a este proceso se le llama gelación. Por otra parte y al mismo tiempo van saliendo de la molécula de Ti los grupos ACACH dejando así la molécula expuesta para formar nuevos enlaces.

Por ser compuestos en fase líquida, solo se dejó en agitación durante corto periodo de tiempo y de igual forma se añadió respectivamente a las 3 muestras diferentes de Sol Stock, las cuales tenían las mismas proporciones de concentración como las de la tabla 2.

### **3.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS DE SILICATO.**

Para su obtención en su presentación final en forma de polvo, se metieron los geles a la mufla a una temperatura constante de 38°C hasta evaporar parcialmente el etanol y el agua para así formar los cristales de silicato. Finalmente se trituraron los cristales en un mortero y se almacenaron los polvos obtenidos.

### **3.3 PRUEBA FINAL.**

Para comprobar que los xerogeles obtenidos verdaderamente servían como aislantes térmicos, se probaron en 4 placas de metal de 10x4 cm calibre 18, las cuales se calentaron a una temperatura de 200°C, una de ellas sin xerogeles y a las otras 3 se les hizo un recubrimiento de las distintas muestras de xerogeles (A, B y C) de silicato de aluminio y silicato de titanio. Las temperaturas se midieron con ayuda de un termómetro de rayos láser y se obtuvieron los  $\Delta T$ .



## **4. RESULTADOS.**

### **4.1 PRUEBAS REALIZADAS EN FASE LIQUIDA.**

Los sles se analizaron hasta su gelificación por espectroscopias UV-Vis e IR con el fin de observar el progreso de éstos, arrojando como resultado las gráficas que se muestran en los anexos 1 y 2. Estas gráficas fueron interpretadas para realizar la caracterización de los distintos compuestos.

#### **4.1.1 PRUEBAS INFRARROJO.**

La prueba de infrarrojo fue llevada a cabo de la siguiente manera, con la ayuda del espectrómetro y un software se obtuvieron gráficas que mostraban el progreso de la gelificación de las distintas muestras, esto se hizo colocando una pequeña porción de cada muestra en la lente de lectura del equipo limpiando muy bien la parte utilizada de este para evitar errores en la toma de lectura entre una muestra y otra, se hizo funcionar el software y se obtuvieron las gráficas que se presentan en el anexo 1.

#### **4.1.2 ESPECTROMETRÍA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE.**

Esta prueba consistió en colocar una micro gota de muestra de cada una de las distintas muestras en una celda y se colocó en el espectrómetro, al colocar ésta se debía de obtener una gráfica en forma de campana. Se realizaron las mediciones y se obtuvieron las gráficas, las cuales se muestran en el anexo 2.

## 4.2 DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS OBTENIDAS.

Se realizaron 3 distintas pruebas térmicas de los dos silicatos, las cuales se muestran en las tablas 4 y 5 (todos los datos están dados en grados Celsius):

SILICATO DE ALUMINIO				
PLACA (MUESTRA)	A	B	C	SIN RECUBRIMIENTO
PRUEBA 1	32	31	28	24
PRUEBA 2	56	50	51	39
PRUEBA 3	58	56	54	38

Tabla 4. Pruebas térmicas del recubrimiento de Aluminio.

SILICATO DE TITANIO				
PLACA (MUESTRA)	A	B	C	SIN RECUBRIMIENTO
PRUEBA 1	64	67	72	49
PRUEBA 2	58	59	64	36
PRUEBA 3	66	69	72	48

Tabla 5. Pruebas térmicas del recubrimiento de Titanio.

Se determinaron los  $\Delta T$  de cada una de las muestras con respecto a la temperatura de la placa sin recubrimiento, dando los siguientes resultados (tablas 6 y 7):

SILICATO DE ALUMINIO			
PLACA (MUESTRA)	A	B	C
PRUEBA 1	8	7	4
PRUEBA 2	17	11	12
PRUEBA 3	20	18	16

Tabla 6.  $\Delta T$  del recubrimiento de Aluminio.

SILICATO DE TITANIO			
PLACA (MUESTRA)	A	B	C
PRUEBA 1	15	18	23
PRUEBA 2	22	23	28
PRUEBA 3	18	21	24

Tabla 7.  $\Delta T$  del recubrimiento de Titanio.



El resultado del mejor aislante térmico de cada compuesto se determinó por el mayor  $\Delta T$  dando como resultado la muestra A para el silicato de aluminio y la muestra C para el silicato de titanio. Finalmente se compararon los dos compuestos:

SILICATO DE ALUMINIO V.S. SILICATO DE TITANIO			
PLACA (MUESTRA)	SILICATO DE ALUMINO (A)	SILICATO DE TITANIO (C)	SIN RECUBRIMIENTO
PRUEBA 1	66	68	41
PRUEBA 2	63	67	46
PRUEBA 3	47	49	34

Tabla 8. Pruebas térmicas del recubrimiento de Al v.s. Ti.

En cuanto a los  $\Delta T$  se obtuvieron los siguientes resultados:

SILICATO DE ALUMINIO V.S. SILICATO DE TITANIO		
PLACA (MUESTRA)	SILICATO DE ALUMINO (A)	SILICATO DE TITANIO (C)
PRUEBA 1	25	27
PRUEBA 2	23	27
PRUEBA 3	13	15

Tabla 9.  $\Delta T$  del recubrimiento de Al v.s. Ti.

Con los datos anteriores se pudo determinar que el mejor aislante térmico fue el silicato de titanio al 30% mol de  $TiO_2$  (muestra C).

## Pruebas de $\text{Al}_2\text{O}_3$

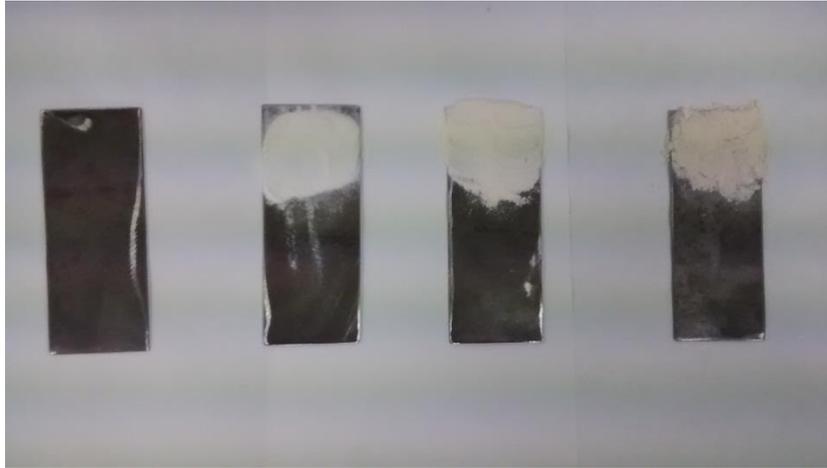


Imagen 5. Placas con recubrimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Pruebas de $\text{TiO}_2$



Imagen 6. Placas con recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ .



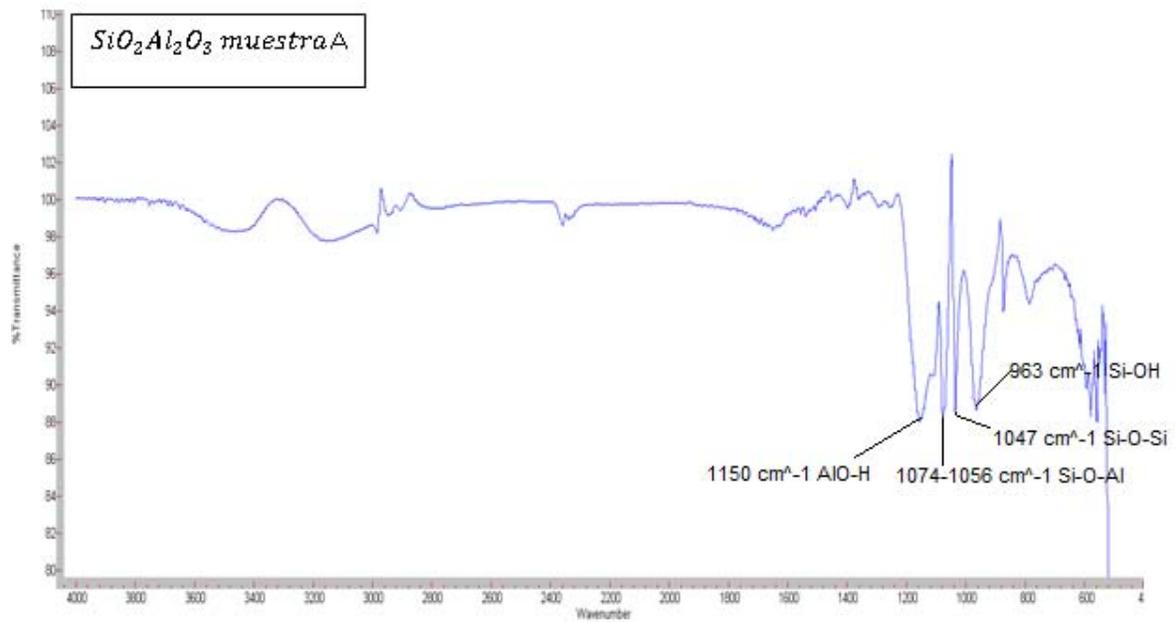
Prueba final de  $\text{TiO}_2$  v.s  $\text{Al}_2\text{O}_3$



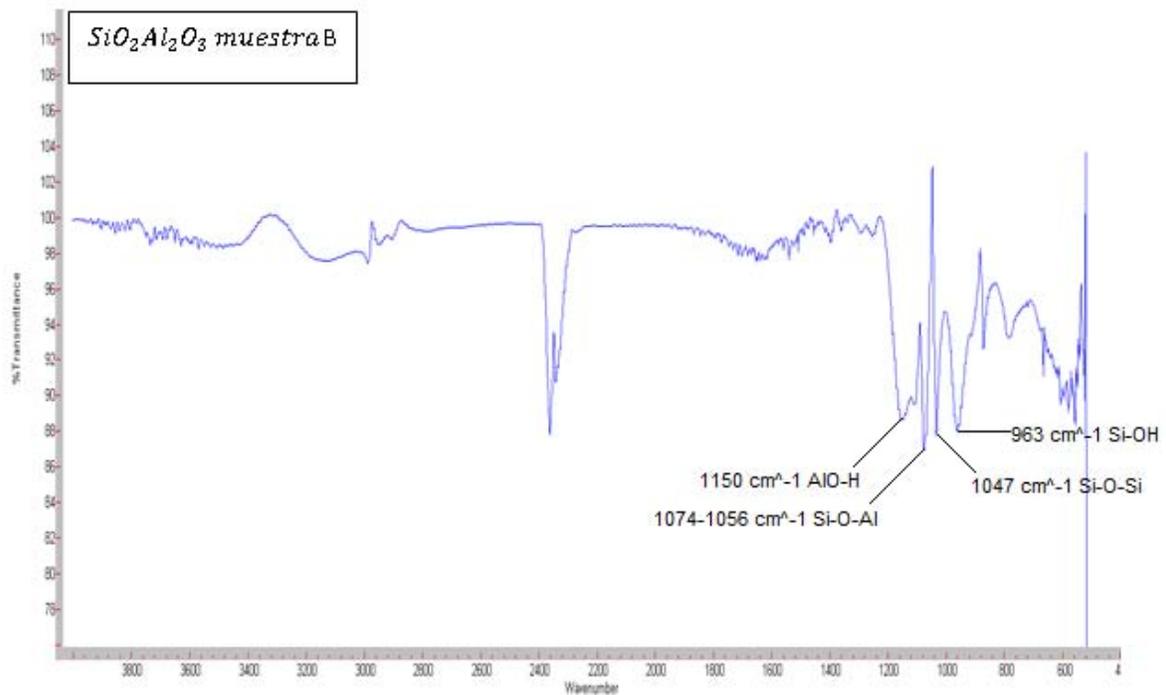
Imagen 7. Placas con recubrimiento  $\text{TiO}_2$  v.s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ANEXO 1.

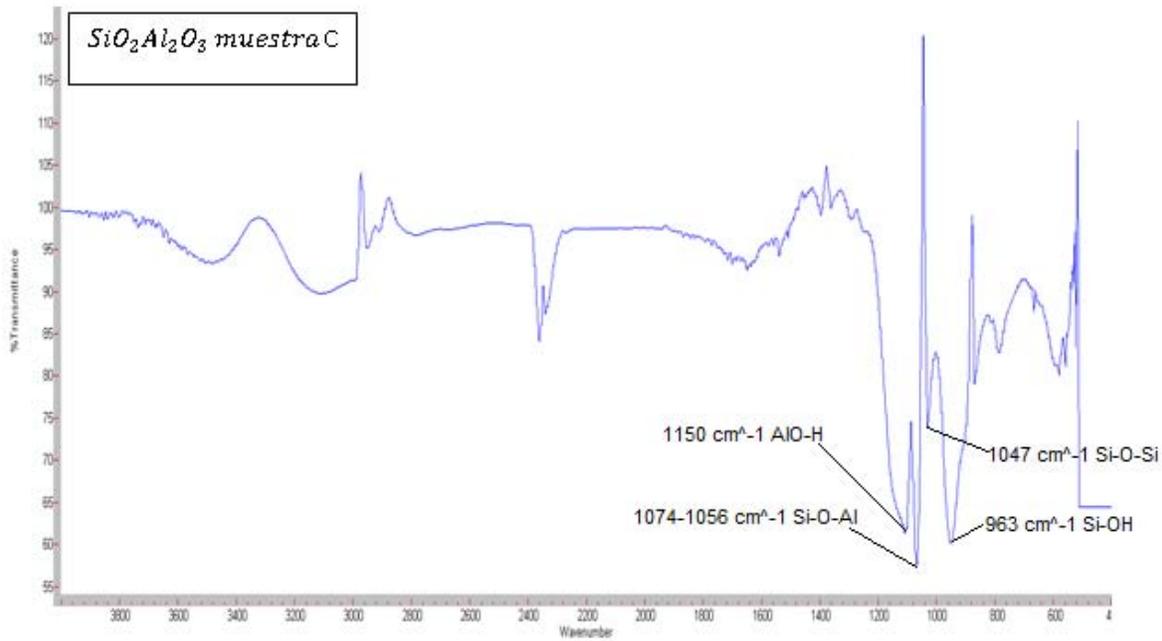
### ESPECTROS INFRARROJO $Al_2O_3$



Gráfica 1. Espectroscopia infrarrojo del sistema  $Al_2O_3$  muestra A.



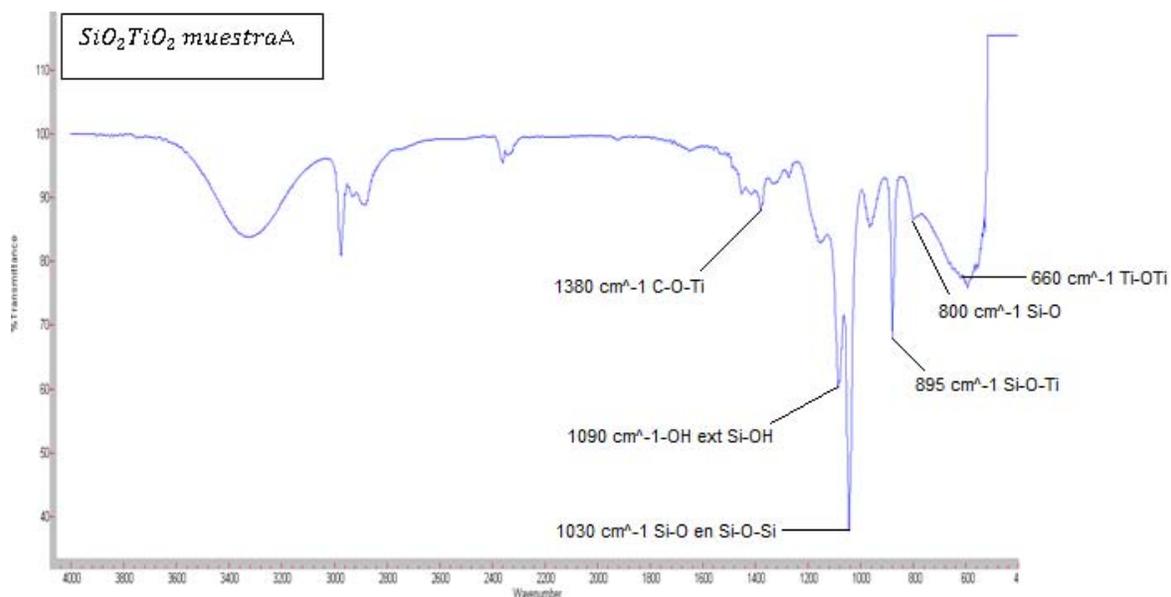
Gráfica 2. Espectroscopia infrarrojo del sistema  $Al_2O_3$  muestra B.



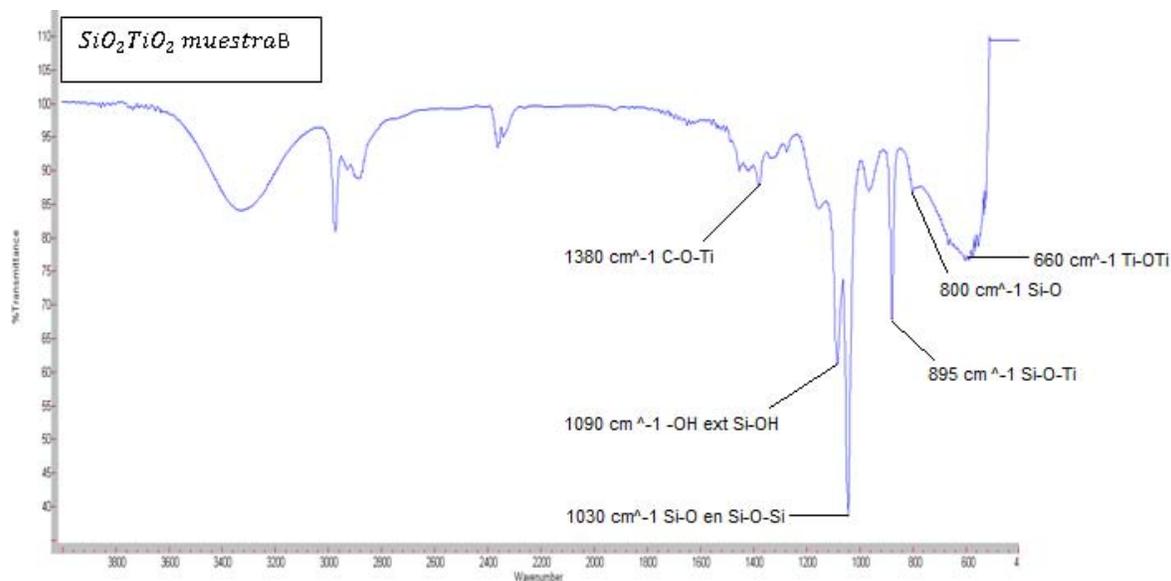
Grafica 3. Espectroscopia infrarrojo del sistema  $Al_2O_3$  muestra C.

En las figuras se muestran los espectros de FTIR de las tres muestras del sistema  $SiO_2-Al_2O_3$ : A, B y C. Aún cuando se hizo un seguimiento de espectros de FTIR durante todo el proceso de gelificación, estos tres espectros son representativos. Se observa la banda correspondiente a la vibración de la deformación asimétrica del  $AlO-H$  [40] a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , las bandas características de enlaces  $Si-O-Al$  en la región  $1074 - 1056\text{ cm}^{-1}$  [41-42] la banda característica de enlace  $Si-O-Si$  a  $1047\text{ cm}^{-1}$  [41] y la banda a  $963\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $Si-OH$  [43].

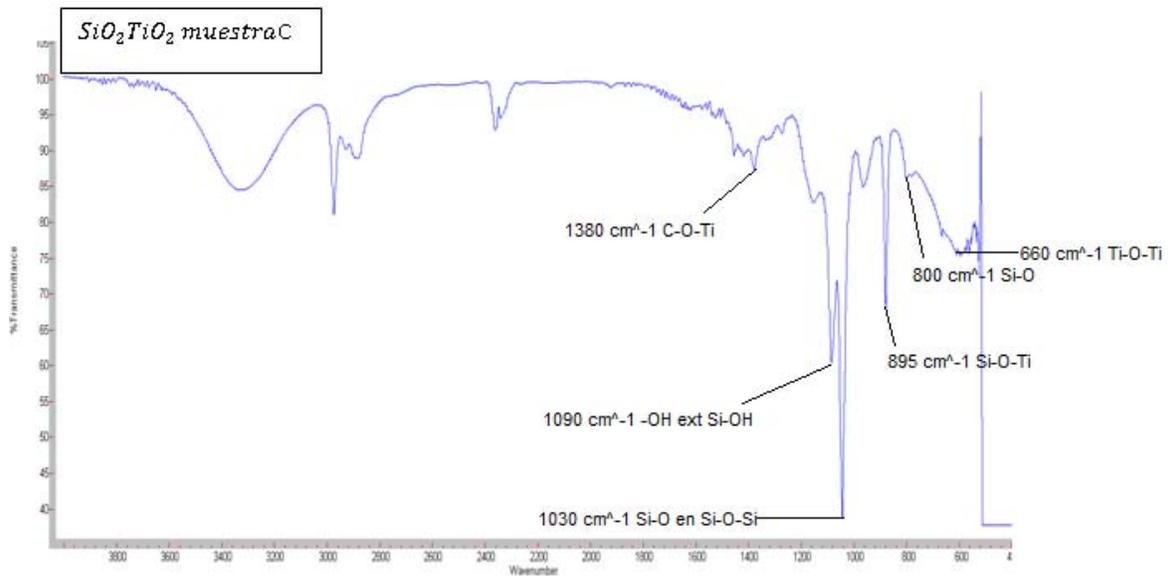
### ESPECTROS INFRARROJO TiO<sub>2</sub>.



Grafica 4. Espectroscopia infrarrojo del sistema TiO<sub>2</sub> muestra A.



Grafica 5. Espectroscopia infrarrojo del sistema TiO<sub>2</sub> muestra B.

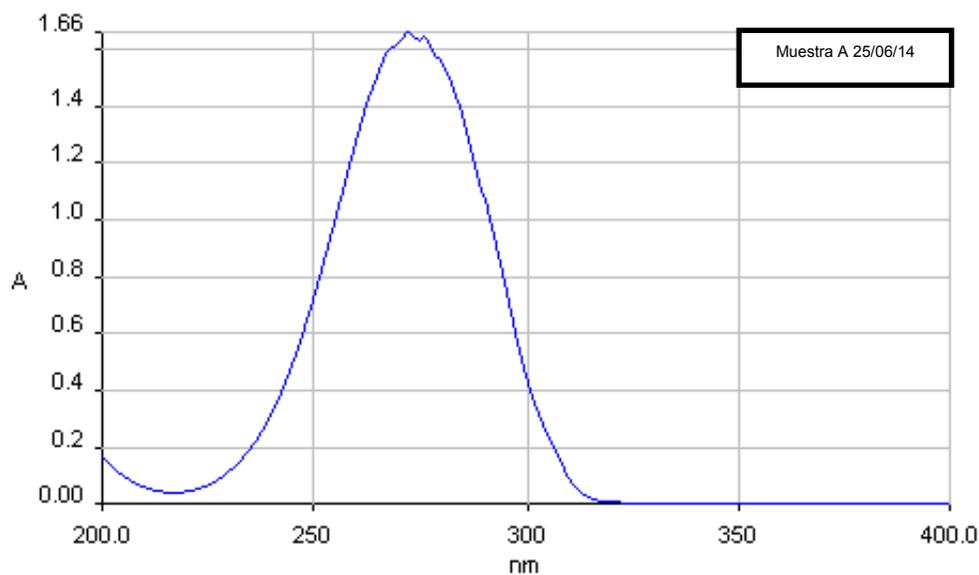


Grafica 6. Espectroscopia infrarrojo del sistema TiO<sub>2</sub> muestra C.

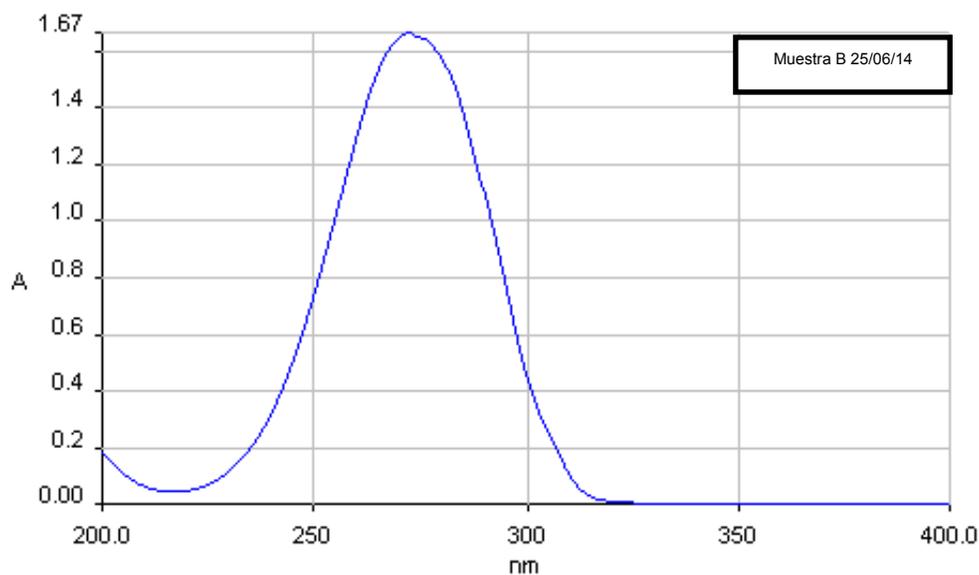
En las figuras se muestran los espectros de FTIR de las tres muestras del sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: A, B y C. Aún cuando se hizo un seguimiento de espectros de FTIR durante todo el proceso de gelificación, estos tres espectros son representativos. Las bandas características al sistema polimérico son: Las bandas a 1380 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [44]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [45-46]. Las bandas muy agudas a 1030 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [44]. Las bandas a 895 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [47]. Las bandas agudas a 800 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [48]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [49].

## ANEXO 2.

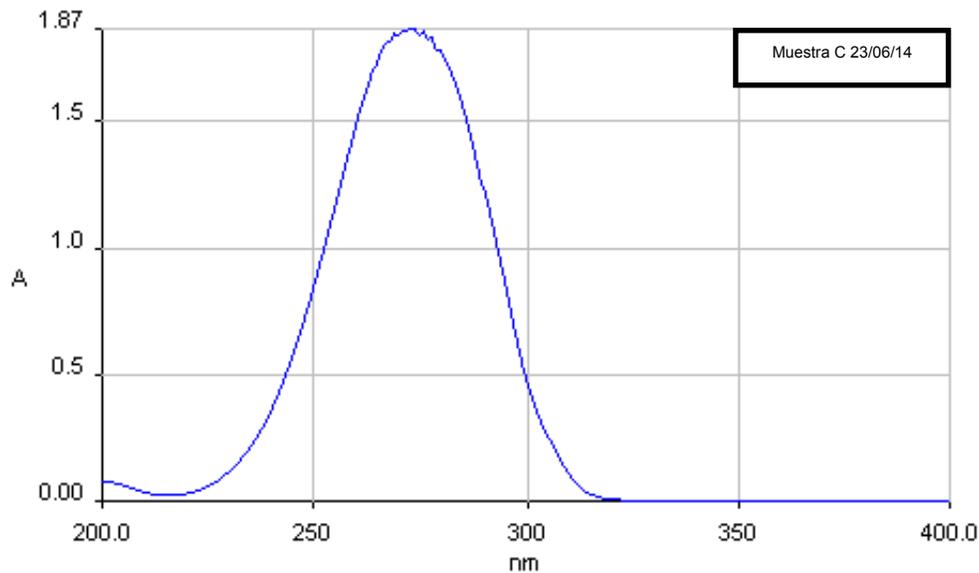
### ESPECTROS UV-VIS $\text{Al}_2\text{O}_3$



Grafica 7. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra A.



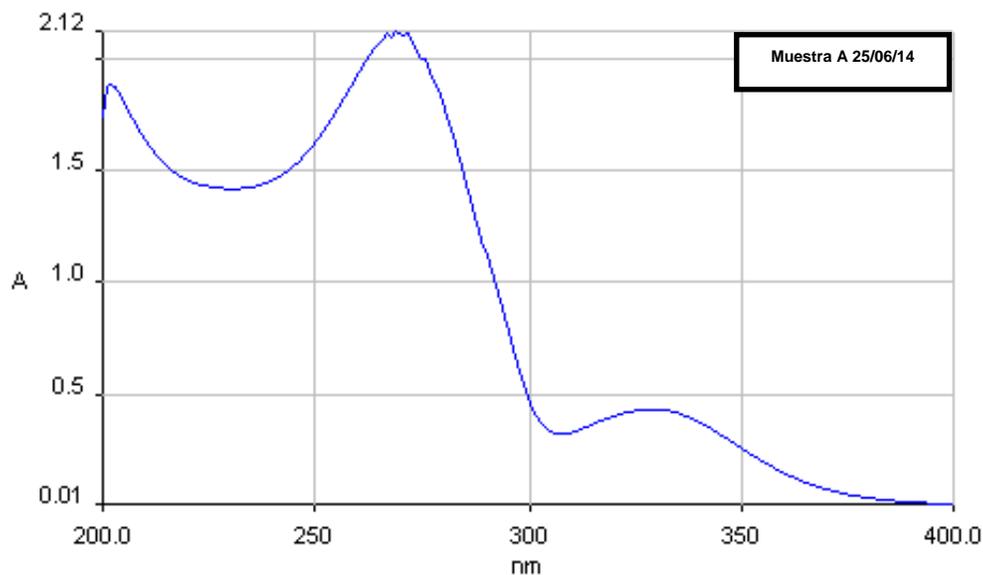
Grafica 8. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra B.



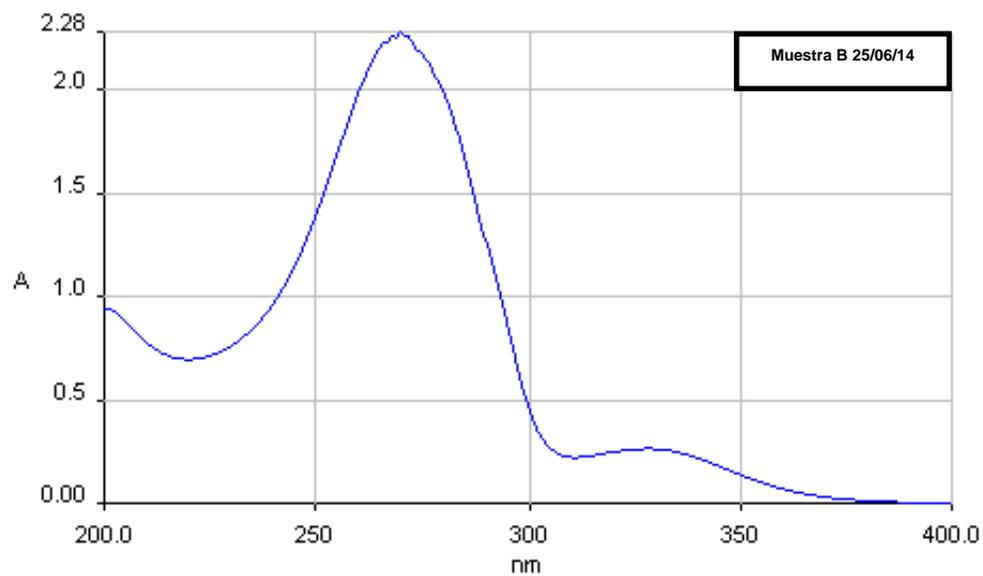
Grafica 9. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra C.

Después de hacer una revisión bibliográfica se encontró muy poca información en la literatura relativa a la caracterización UV-Vis de estos sistemas, aquí se incluyen espectros representativos de los tres sistemas de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y no se aprecian cambios como consecuencia del cambio de concentración del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en los tres sistemas solo aparece una banda intensa a 275 nm que es el resultado de transiciones electrónicas  $\pi^* \leftarrow \pi$  (excitación de electrones de un orbital  $\pi$  ligante de energía más baja a otro orbital  $\pi^*$  antiligante de energía superior) [50,51].

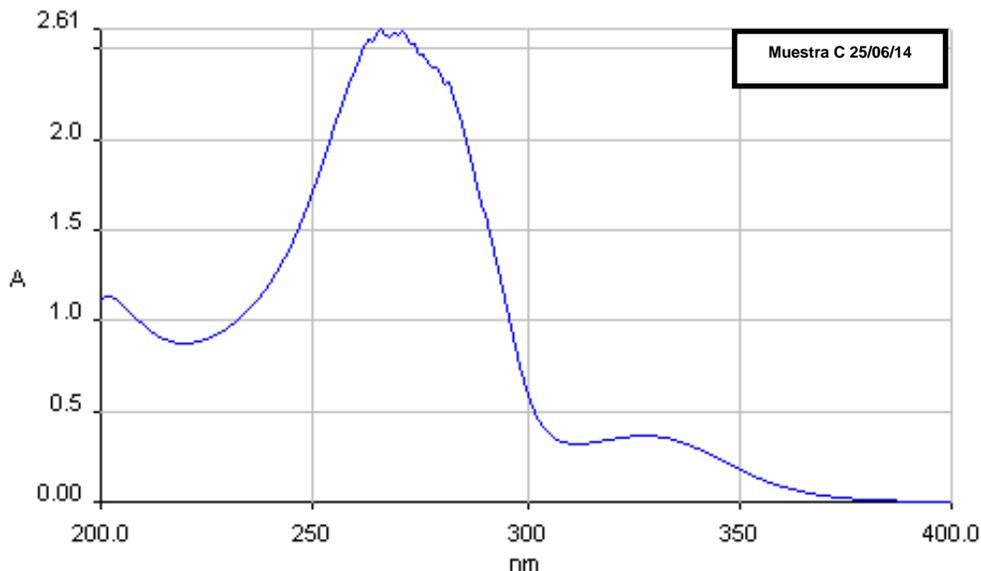
## ESPECTROS UV-VIS $\text{TiO}_2$



Grafica 10. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{TiO}_2$  muestra A.



Grafica 11. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{TiO}_2$  muestra B.



Grafica 12. Espectroscopia Ultravioleta Visible del sistema  $\text{TiO}_2$  muestra C.

En los tres espectros del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se observa en 275 nm la banda intensa característica del  $\text{acac}^-$  enlazado a Ti como ligante bidentado [52] correspondiente a una transición electrónica  $\pi^* \leftarrow \pi$ . En 325 nm se observa en los tres espectros la banda correspondiente al  $\text{acac}^-$  monodentado enlazado a Ti.

## CONCLUSIONES.

Se cumplió el objetivo de éste trabajo ya que se sintetizaron en el laboratorio soles y geles transparentes y homogéneos de los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  a diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Se analizaron los soles hasta su gelificación por espectroscopías FTIR y UV-Vis. Se demostró la homogeneidad de los sistemas con la existencia de los enlaces característicos para cada sistema por FTIR. Los xerogeles obtenidos se aplicaron sobre placas metálicas para determinar su poder aislante y se demostró que el mejor aislante corresponde al sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con una mayor concentración de  $\text{TiO}_2$ .

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] J.P. Holman "Transferencia de calor" Decima reimpresión, México 1999, Mc Graw Hill.
- [2] C. J. Brinker y G. W. Scherer, "Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press, San Diego, 1990.
- [3] R.W. Pekala, S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter and F.M. Kong, in Y.A. Attia (ed), *Sol-Gel Science and Applications*, Plenum, New York, 1994.
- [4] R.W. Pelaka and C.T. Alviso, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3221.
- [5] R.W. Pekala, S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter and F.M. Kong, in Y.A. Attia (ed), *Sol-Gel Science and Applications*, Plenum, New York, 1994, p.369.
- [6] C.J. Brinker, K.D. Keefer and C.S. Ashley, *JNCS*, 48 (1982) 47.
- [7] T.M. Tillotson and L.W. Hrubesh, *JNCS* 145 (1992) 44.
- [8] P. Tsou, *JNCS*, 186 (1995) 415.
- [9] <http://quimica.ugto.mx/revista/6/alcoxidos.htm>
- [10] R.W. Pekala, C.T. Alviso, F.M. Kong and S.S. Hulsey, *JNCS*, 145 (1992) 90.
- [11] R.W. Pekala, C.T. Alviso, X. Lu, J. Gross and J. Fricke, *JNCS*, 188 (1995) 34.
- [12] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: New York, 1990: (a) pp 531-536; (b) p 362, p 391; (c) pp 465-468.
- [13] Woignier, T.; Phalippou, J. *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 100, 404- 408.
- [14] Smith, M. B.; March, J. *March's AdVanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism and Structure*; John Wiley and Sons: New York, 2001; (a) pp 1182-1183, (b) p 24.
- [15] Yosomiya, R.; Morimoto, K.; Suzuki, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 671-679.
- [16] Kang, S.; Il Hong, S.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. *Polymer* 2001, 42, 879-887.
- [17] Leventis, N.; Elder, I. A.; Rolison, D. R.; Anderson, M. L.; Merzbacher, C. *Chem. Mater.* 1999, 11, 2837-2845.
- [18] Leventis, N.; Elder, I. A.; Long, G. J.; Rolison, D. R. *Nano Lett.* 2002, 2, 63-67.



- [19] Morris, C. A.; Rolison, D. R.; Swider-Lyons, K. E.; Osburn-Atkinson, E. J.; Merzbacher, C. I. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, **285**, 29-36.
- [20] Di-ISO product specifications: monomer < 0.5% w/w; isocyanate (NCO) group content 23.1%. Theoretical NCO content for the dimer  $\text{OCNCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}(\text{CO})\text{O}(\text{CO})\text{NH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NCO}$ , 23.7%.
- [21] Husing, N.; Schubert, U.; Misof, K.; Fratzl, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3024-3032.
- [22] M.N. Rahaman, L.C. DeJonghe, S.L. Shinde and P.H. Tewari, *J. Am. Ceram. Soc.*, *71* (1988) C-338.
- [23] S. Komarneni, R. Roy. U. Selvaraj, P. Malla and E. Breval, *J. Mater, Res.*, *8* (12) (1993) 3163.
- [24] T. Heinrich, F. Raether, W. Tappert and J. Fricke, *JNCS*, *145* (1992) 55.
- [25] R. Saligar, T. Heinrich, T. Gleissner and J. Fricke, *JNCS* *186* (1995) 113.
- [26] B.E. Yoldas, *Am, Ceram. Soc. Bull.*, *54* (1975) 286.
- [27] B.E. Yoldas, *J. Mater, Sci.*, *10* (1975) 1856.
- [28] D.A. Ward and E.I. Ko. *Chem. Mater.*, *5* (1993) 956.
- [29] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, *18* (1988) 259.
- [30] L.W. Kelts and N.J. Armstrong, *J. Mater, Res.*, *4* (1989) 423.
- [31] H.C. Marsmann, E. Meyer, M. Vongehr and E. Weber, *Makromol, Chem.*, *184* (1983) 1817.
- [32] T.M. Tillotson and L.W. Hrubesh, in B.J.J. Zelinski, C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (eds.), *Better ceramics through chemistry IV*, *Mater. Res. Soc. Proc.*, *180* (1990) 309.
- [33] F. Schwertfeger, W. Glaubitt and U. Schubert, *JNCS* *145* (1992) 85.
- [34] X. Lu, P. Wang. D. Buettner, U. Heinemann, O. Nilsson, J. Kuhn and J. Fricke, Presented at the XII European Conf. on Thermophysical Properties, Vienna, Austria, September 24-28, 1990.
- [35] M. Bockhorst, K. Heinloth, G.M. Pajonk, R. Begag and E. Ealoui, *JNCS*, *186* (1995) 388.

- [36] C.S. Ashley, S.T. Reed, C.J. Brinker, R.J. Walko, R.E. Ellefson and J.T. Gill, in L.L. Hench and J.K. West (eds), *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, New York, 1992, p. 989.
- [37] G.A. Nicolaon and S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France*, (1906) 1990; U.S. patent # 3,672,833 (1972).
- [38] *Infrared Spectroscopy*, W. O. George & P. S. McIntyre, Editorial Board, Britain 1987.
- [39] *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, Michael Thomas, Second Edition, Editorial John Wiley & Sons, USA 1996.
- [40] Jaconosits, U., Günter Ziegler, Scharf, U. and Wokaum, A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 1-13 (1997).
- [41] Abe, Y., Sugimoto, N., Nagao, Y. and Misono, T. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108, 150-156, (1989).
- [42] Sheng, T.-C., Lang, S., Morrow, B.A. and Gay, I.D. *Journal Catal.*, 148, 341-347, (1994).
- [43] Harrison, C. C. and Luo, Z. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2, 73-79, (1994).
- [44] C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3<sup>rd</sup> ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p. 252.
- [45] T. López, J. Méndez-Vivar, T. Zamudio, and M. Villa, *Mater. Chem. Phys.* 30, 161(1992).
- [46] C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3<sup>rd</sup> ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p. 246.
- [47] Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288, 200 (2001).
- [48] J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, R. Mendoza-Serna, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 25, 249-254 (2002).
- [49] A. Pirson, A. Mohsire, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort and J.P. Pirard, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 179-185 (1995).
- [50] C. F. Bell, *Principles and applications of metal chelation*. (Oxford University Press, UK 1977). p. 13.
- [51] D. Sutton, *Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*, Editorial Reverté, S. A., primera edición española, (1975), p. 1-19.



[52] W. C. Lacourse, S. Kim, Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Materials, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 8 (1987) 1128-1134.

## NOMENCLATURA Y SIMBOLOS.

TEOS. Tetraetoxisilano, tetraetilortosilicato o tetraetóxido de silicio.

TMOS. Tetrametilortosilicato.

FT-IR. Espectro infrarrojo.

P. Presión.

T. Temperatura.

A. Absorbancia.

$\lambda$ . Longitud de onda.

nm. Nanómetros.

R. Grupo alquilo.

Kg. Kilogramos

m. metros.

°C. Grados Celsius.

Q. Distribución de partículas.

r. Razón molar.

$\eta$ . Viscosidad.

$\Theta$ . Tiempo.

p/p. (m/m) hace referencia al masa de soluto /masa de una solución, de una sustancia en una mezcla o de un elemento en un compuesto químico.

SAXS. Small-angle X-ray scattering.