



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“OBTENCIÓN DEL SISTEMA MIXTO
INORGANICO E HIBRIDO EN BASE A
PRECURSORES DE SILICIO Y NIQUEL A TRAVES
DEL PROCESO SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN
COMO MEMBRANA DE SEPARACIÓN ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

COLMENARES RAMIREZ JORGE ARTURO



**DIRECTORA DE TESIS:
I.Q. ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO**

**ASESOR DE TESIS:
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA**

CIUDAD DE MEXICO

FEBRERO 2019



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.

Quiero agradecer con todo el corazón y mucho cariño a mi Madre Monserrat, por fomentar en mi la educación y los valores como persona, por siempre impulsarme a pesar de todas las adversidades, sé que estarías orgullosa de mi, y sabes que cumplí mi promesa.

Con amor a mi esposa Dania y a mis hijos Emiliano y Axel, por el apoyo y los sacrificios que tuvimos que hacer para llegar a este escalafón.

Agradezco a toda mi familia en especial a mis hermanos Miguel y Ricardo, a mi Padre, a mis amigos y a todas las personas que creyeron en mí.

Y sobre todo doy las gracias a Cristina Nájera y Ramiro Jasso, por todo el apoyo, cariño y confianza que me brindaron, por terminarme de formar como hombre, e inculcarme el amor a Dios.

Gracias a Conchita y Chelita Nájera y Don Víctor Novelo.

Por ultimo quiero agradecer a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza de la Universidad Autónoma de México, por permitirme ser parte de su comunidad, y que me brindó la oportunidad de desarrollarme como persona y a nivel profesional, a todos los docentes que estuvieron en mi camino y por haberme compartido sus conocimientos, en especial al Dr. Roberto Mendoza Serna y a la Ing. Química Atenea J. Chong Santiago, por el tiempo brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación, así como también su enseñanza y asesoría.



**Se quiere dar un especial agradecimiento al apoyo brindado
para la realización de este proyecto de investigación
que se realizó bajo el auspicio del proyecto del
Programa de Apoyo a Proyectos para la Investigación e Innovación
Tecnológica (PAPIIT), con clave IN114516 de la
Dirección General de Asuntos del Personal Académico
(DGAPA) de la UNAM.**

“Por mi raza hablará el espíritu “

José Vasconcelos



INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
RESUMEN DEL PROYECTO.....	4
OBJETIVO GENERAL.....	8
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	8
HIPOTESIS.....	9
JUSTIFICACION.....	10
ALCANCES.....	11
CAPÍTULO I:	13
GENERALIDADES DE LAS MEMBRANAS.....	13
1.3 CLASIFICACION SEGÚN LA ESTRUCTURA	18
1.4 MEMBRANAS DE SEPARACIÓN DE GASES	19
1.5 PROCESOS DE SEPARACION CON MEMBRANA.....	22
CAPÍTULO II:.....	14
EL PROCESO.....	14
SOL-GEL.....	14
2.1 ANTECEDENTES DEL PROCESO SOL-GEL.....	27
2.3 CONCEPTOS GENERALES.....	32
2.4 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.....	33



2.5 MECANISMOS QUE GOBIERNAN LA PREPARACIÓN DE SiO_2 POR EL PROCESO DE SOL-GEL.	37
2.6 APLICACIONES DEL PROCESO SOL GEL.	43
2.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.	44
CAPÍTULO III:	46
TÉCNICAS.	46
DE CARACTERIZACIÓN.	46
3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)	47
3.2 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA.	48
3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).	51
3.4 PROPIEDADES TEXTURALES	53
3.6 ECUACION DE DUBININ –ASTHAKHOV	60
3.7 METODO HK (HORVATH AND KAWASOME)	65
CAPÍTULO IV:	66
SINTESIS EXPERIMENTAL DE MEMBRANAS EN EL LABORATORIO.	66
4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	67
4.2 METODOLOGÍA DE SINTESIS.	70
CAPÍTULO V:	70



CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO.....	70
5.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV- Vis).....	79
5.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 10.	80
5.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL UV Vis.	80
5.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	85
5.4 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.	85
5.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA FT-IR	86
5.6 CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MEMBRANAS.....	95
5.7 ANALISIS DE RESULTADOS.....	102
5.8 CONCLUSIONES	105
BIBLIOGRAFÍA.	106
GLOSARIO	109
NOMECLATURA Y SIMBOLOS.....	111
LISTA DE FIGURAS.....	112
LISTA DE GRAFICAS.	113
LISTA DE TABLAS.	114
CURSO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO Y RAMAN.....	110



INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, las Industrias se rigen bajo las Operaciones Unitarias que están inmersas en el proceso de obtención del producto final, y casi siempre es seguro que en ellos se encontraran procesos de separación convencionales. Sin embargo, para que estos procesos puedan ser llevados a cabo se necesita de una gran cantidad de energía, particularmente en la separación y purificación de gases ya que son obtenidos principalmente a partir de procesos criogénicos, y debido a los elevados costos de operación que se generan, muchos gases que pueden se recuperables son descargados a la atmósfera o quemados lo cual resulta en una pérdida económica importante.

De acuerdo con esto, el poder implementar una nueva estrategia en los procesos químicos a través de membranas de separación donde sean utilizadas mezclas gaseosas como reactivos y productos, puede permitir una viabilidad desde el punto de vista energético y que también pueda ser potencialmente eficiente con el propósito de que los gases reciclados sean separados y purificados por simples y económicas operaciones de separación.

El impacto de las membranas en la industria es evidente en muchas tecnologías. Su uso se ha establecido en áreas como procesamiento de hidrocarburos, purificaciones químicas, desalinización del agua, procesamiento de desechos líquidos y en la industria farmacéutica y de biotecnología ^[1].



La separación de gases basada en membranas se ha incrementado en la industria petroquímica. En la actualidad, investigadores e ingenieros de producción en refinerías o en la industria farmacéutica han implementado a las membranas como tecnología de separación, destacando que hay más de 100 plantas en Estados Unidos de América, así como también en Europa y Japón. La mayoría de estas plantas enfocan la aplicabilidad de las membranas en la separación del hidrogeno, también en corrientes gaseosas industriales en procesos tales como la síntesis de amoniaco y metanol, en la refinación del petróleo y en procesos petroquímicos.

Los procesos químicos que son llevados a cabo a través de membranas cuentan con la gran ventaja de que la temperatura de operación es cercana a la del medio ambiente, lo que resulta en costos de operación menores ^[1].

Las membranas son barreras delgadas o filtros (con un tamaño de poro menor de 50 nm ^[2]), que permiten preferentemente el paso de ciertas sustancias mediante procesos físicos y químicos ^[3]. Las membranas orgánicas presentan algunas desventajas con respecto a las membranas inorgánicas y estas últimas son una opción para enfrentar los retos que los procesos de separación actuales plantean y que pueden requerir menos energía y menores gastos de instalación que muchas otras tecnologías de separación como destilación, absorción y extracción y cristalización ^[4].



El desarrollo de membranas inorgánicas por métodos tradicionales ha sido frenado por problemas con respecto a la estructura tales como la baja resistencia a la fractura y complicados procesos de preparación ^[3]. Los procesos tradicionales aplicados a la síntesis de membranas cerámicas no son adecuados para la preparación de materiales micro-porosos.

De acuerdo a esto, el proceso Sol-Gel se presenta como una de las mejores alternativas para la preparación de membranas ya que se pueden obtener materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con diámetros de poro a nano-escala, así como también una estrecha distribución de tamaño de poro.

Además, una característica importante de este proceso es que permite una manipulación a nivel molecular en las diversas etapas de la reacción de síntesis, así como también el uso de bajas temperaturas en el proceso lo que resulta en la homogeneidad de la solución final que se obtiene a escala molecular ^[6].

La metodología de síntesis por Sol-Gel, está incluida dentro de los métodos de química para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología obteniendo así sólidos amorfos a bajas temperaturas, en sistemas en que son difíciles preparar mezclas homogéneas como por ejemplo el método de fusión, el cual requiere de alta temperatura para la obtención de óxidos.

Debido a esto, el desarrollar una investigación que pueda aportar nuevos conocimientos en esta área de estudio permitirá abrir nuevas opciones en la industria que mejoren la calidad de vida de las personas, promover el empleo y fomentar el avance económico y social.



RESUMEN DEL PROYECTO.

El presente trabajo de investigación experimental empleado en esta Tesis, tiene como principal propósito obtener una membrana inorgánica e híbrida que pueda ser funcional para la separación y purificación de mezclas gaseosas basadas en polímeros de sílice y níquel, y que trabaje bajo condiciones ambientales combinando las ventajas de estabilidad térmica, química y mecánica del material donde la resultante sea un material de superficies porosas que favorezca la separación.

Aunque el enfoque de este trabajo de investigación de Tesis es de tipo experimental, fue necesaria la revisión de los temas teóricos que respaldan la operación unitaria de separación para dar coherencia y soporte al fenómeno estudiado.

Para llevar a cabo esto, en el Capítulo I se hace una breve introducción al tema donde se llevó a cabo una investigación bibliográfica a detalle sobre los conceptos más representativos acerca de las membranas y como estas son clasificadas, así como también los principales materiales poliméricos que actualmente son empleados en las industrias y con ello se planteó la propuesta de que el sistema a desarrollar fuera sintetizado en base a los alcóxidos de sílice y níquel, ya que de acuerdo a la información consultada en la literatura, los materiales sintetizados en base a los precursores de estos metales pueden resultar en óxidos inorgánicos con superficies porosas ^[7-8], lo cual es una de las principales características que debe contener un material para que pueda favorecer a la separación de las mezclas gaseosas.



A continuación, en el Capítulo II, se mencionan las generalidades del método de síntesis a utilizar ya que, de acuerdo a la teoría, debe ser empleada la metodología de síntesis por el proceso Sol-Gel por tener ventaja con respecto a las propiedades de los materiales sobre otros métodos como lo son la precipitación, impregnación húmeda o fusión.

En el Capítulo III, se describe la teoría con respecto a las técnicas de caracterización por las cuales un material puede ser evaluado, para poder entender el fenómeno físico que ocurre a nivel molecular al momento que las muestras son sometidas bajo un estudio de análisis.

Una vez definido el objetivo de la investigación, en el Capítulo IV se diseñó una estrategia experimental para la síntesis del sistema mixto inorgánico e híbrido a través de la metodología más adecuada para la preparación de membranas, definiendo al proceso Sol-Gel como el método a implementar debido a la baja temperatura que es utilizada durante el proceso de síntesis y a la manipulación de las variables de pH y concentración que se tienen en las reacciones involucradas, obteniendo así materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con una estrecha distribución de tamaño de poro.

Como parte del proyecto de investigación, en el Capítulo V se menciona como se validaron las propiedades de los materiales obtenidos a partir de técnicas de caracterización como lo son espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y por Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) que permiten predecir las propiedades químicas del sistema sintetizado; y con un equipo estático volumétrico se obtuvieron las isothermas de adsorción usando nitrógeno como adsorbato



para realizar el estudio de propiedades texturales, determinando los parámetros más representativos de área superficial, volumen total de poro y distribución de diámetro de poro.

En este estudio fue fundamental este análisis, ya que una vez conociendo los diámetros de poro de la membrana, podremos determinar que mezclas gaseosas pueden separarse conociendo el tamaño de partícula de estas.

En el diseño experimental, se propuso la obtención de un sistema inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y uno híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, destacando que el alcóxido de níquel contiene en su estructura Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH) que actúa en la reacción como agente quelante, con el propósito de poder asegurar la estabilidad de la molécula aplicando el modelo de carga parcial.

Como parte final en la preparación de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, fueron aplicados Ultrasonidos de Alta Frecuencia a los materiales, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para la obtención de los Xerogeles correspondientes.

La variación con respecto a la obtención de un sistema inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y uno híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$ permitió realizar un análisis comparativo de los sistemas mixtos sintetizados conforme a los tiempos de gelificación de las muestras obtenidas, así como también de las propiedades físicas y químicas que estos contenían, consiguiendo de esta manera sistemas homogéneos y transparentes a escala micro lo cual es una particularidad del proceso de síntesis empleado.



Una vez obtenidos el sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y el sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, se procedió a realizar la correspondiente caracterización de los materiales sintetizados por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) con el propósito de poder apreciar la polimerización de los sistemas y con ello medir el tiempo exacto de gelificación así como también por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) para comprobar las especies químicas contenidas en cada sistema.

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio más a detalle para poder obtener las principales propiedades texturales de los materiales sintetizados, tomando como base de investigación la colocación de la isoterma por arriba o por debajo de la recta $y=x$ ^[9] para poder determinar el área BET ^[10], el volumen total de poro de las muestras y la distribución de diámetro de poro calculado a través del método de Barrett ^[11], el cual considera desorción por capas de espesor continuo, determinando así el radio promedio, de cada una de las muestras.

En el mismo Capítulo, se analizaron los gráficos que fueron obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización determinando así el comportamiento de los sistemas con respecto a sus propiedades, y de esta manera conocer su aplicabilidad en función a la separación de mezclas gaseosas en cuanto a su tamaño de partícula.

Finalmente, se presentan las conclusiones a las que esta investigación experimental ha llegado, tomando en consideración que cualquier material que quiera ser aplicado como membrana, va a determinar su funcionalidad en base al tamaño de partículas que se tengan, tanto en la membrana como el de la mezcla gaseosa que quiere separarse.



OBJETIVO GENERAL.

Obtener sistemas mixtos inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, empleando como método de preparación al Proceso Sol-Gel y cuya funcionalidad pueda resultar en una membrana para la recuperación, separación y purificación de mezclas gaseosas industriales, analizando las diferencias que tienen estos sistemas inorgánicos e híbridos con respecto a los tiempos de gelificación, propiedades físicas y químicas, y principalmente en las propiedades texturales contenidas en cada uno de ellos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- 1.- Sintetizar un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, aplicando el Proceso Sol-Gel así como también Ultrasonidos de Alta Frecuencia y haciendo uso de los conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Fisicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química.
- 2.- Caracterizar por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) los soles de los sistemas obtenidos para observar el avance de la polimerización de cada una de las muestras.
- 3.- Caracterizar los soles y xerogeles de los sistemas obtenidos por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) para determinar los enlaces químicos que aseguren la homogeneidad a escala molecular de cada una de las muestras.



4.- Determinar las Propiedades Texturales más representativas de los Xerogeles para observar las diferencias que se generan en cuanto al área y distribución de tamaño de poro.

5.- Realizar la interpretación de los gráficos generados por el software de cada uno de los equipos donde se analizaron las muestras, lo cual nos permitirá tener un conocimiento más amplio en el área tanto como en el manejo de los equipos Perkin Elmer Lambda 10, Varían 640-IR, Bell Japan y Bell Sorb Mini II, así como en la observación sobre el comportamiento de los materiales sintetizados, con respecto a su concentración y tiempos de gelificación.

6.- Realizar un estudio comparativo de acuerdo a los resultados obtenidos tanto en la preparación del sistema mixto inorgánico como en el sistema mixto híbrido, y determinar cómo pueden ser aplicados cada uno de ellos a diferentes mezclas gaseosas con respecto al tamaño de partícula tanto de las membranas como en las mezclas gaseosas que desean ser separadas.

H I P O T E S I S.

Con respecto al diseño experimental propuesto, esperamos igualar las velocidades de hidrólisis de los precursores de Si y Ni, así como también obtener soles homogéneos y transparentes, a partir de los cuales se obtendrá un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, cuyas propiedades resultaran en óxidos inorgánicos con superficies porosas ^[7-8], que puedan ser aplicados como membranas para la separación de mezclas gaseosas industriales, de acuerdo a la investigación se espera que el sistema inorgánico favorezca mas la separación con respecto al del sistema híbrido.



J U S T I F I C A C I O N .

El proceso de separación en mezclas gaseosas aplicando la tecnología de membranas es ampliamente utilizado en la industria. Hoy en día, la separación de gases se utiliza para el tratamiento de gases de combustión, gas de síntesis, y el control de las emisiones de gases y captura de dióxido de carbono ^[10]. Otras aplicaciones industriales de las separaciones de gases incluyen la obtención de nitrógeno u oxígeno por separación del aire, la separación de dióxido de carbono para el control del efecto invernadero, la recuperación de compuestos orgánicos en corrientes de gases mixtos y deshidratación de gas natural.

De acuerdo a esto, el uso de membranas tiene un gran desarrollo ya sea en el ámbito industrial, petroquímico, farmacéutico o alimenticio por mencionar algunas, y el papel que debemos desarrollar como Ingenieros Químicos es el poder dar una solución favorable ante las problemáticas que puedan surgir en cualquier proceso dado, con el propósito de eficientarlos y mejorarlos a través de nuevas propuestas que cumplan con las necesidades que el mercado demanda.

Debido a esto, el desarrollo de este proyecto de investigación experimental pretende hacer uso de los conocimientos adquiridos a lo largo de nuestra carrera para que sean aplicados a la tecnología de las membranas y con ello proponer nuevos materiales de los que pueden estar conformadas, aportando nuevos estudios en esta área que beneficien a la industria en determinados procesos químicos donde puedan ser aplicados.



A L C A N C E S.

El desarrollo de esta investigación experimental de Tesis se enfocara a obtener materiales homogéneos y transparentes en base a los precursores de Sílice y Níquel aplicando Ultrasonidos de Alta Frecuencia, para que de acuerdo a las reacciones que intervengan en ellos se pueda obtener un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, cuyas propiedades en función del tamaño de partícula permitan tener la funcionalidad de membrana para la separación de mezclas gaseosas de acuerdo al tamaño de partícula de estas.

Con el desarrollo experimental realizado se llevará a cabo un estudio comparativo entre el sistema inorgánico y el híbrido con respecto a las variables que cada uno de ellos presenta a través de espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR). También se realizará un estudio de Propiedades Texturales que permita predecir el comportamiento de dichos materiales a través de su diámetro de poro, este último estudio permitirá determinar el diámetro de poro de ambas membranas, y con ello saber cuáles mezclas gaseosas son posibles de separarse en función de esta propiedad.

Se realizará la interpretación correcta de los gráficos obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas para poder deducir la funcionalidad de estos materiales en cuanto a los mejores resultados obtenidos de tiempo de gelificación, tamaño de poro y propiedades físicas y químicas.



Un alcance más a considerar en esta investigación de Tesis será el de aplicar la funcionalidad física de los equipos de caracterización, así como también el uso adecuado de operación de cada uno de ellos.



CAPÍTULO I:

GENERALIDADES

DE LAS

MEMBRANAS.

1.1 DEFINICIÓN.

Una membrana es una barrera física entre dos fluidos (uno de lado de la alimentación y otro de lado del producto) que permite, en forma selectiva, el paso de ciertos componentes del fluido alimentado. El fluido que pasa por la membrana se llama permeado y el que queda retenido en el lado de la alimentación es el retenido, (*Figura 1*).

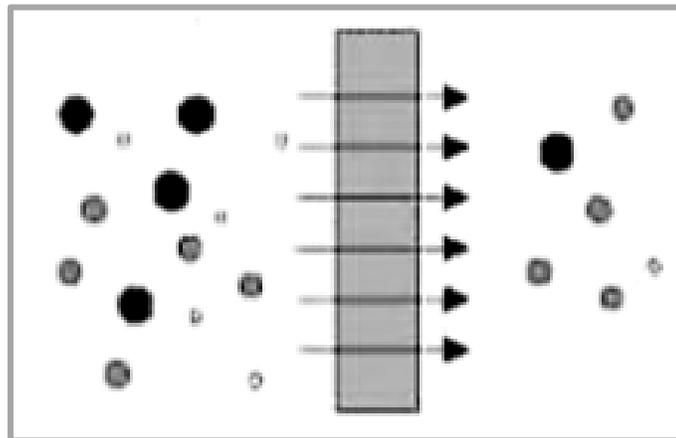


Figura 1.- Separación distintos Gases a través de una Membrana.

Esta barrera, puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en su estructura sólida o líquida, puede tener una carga positiva, negativa o neutral o bipolar. La fuerza directora puede ser un diferencial, ya sea de presión, potencial eléctrico o concentración.

La elección de una membrana se determina por el objetivo específico de su uso, ya sea retiro de partículas, reducción de la dureza o purificación del agua, retiro de gases de productos químicos específicos.



Comúnmente, se opta por escoger ciertos criterios de clasificación para establecer al máximo las características y propiedades de las membranas, como la selectividad de la separación deseada, dada por las diferentes permeabilidades de las membranas de los componentes.

1.2 CLASIFICACIÓN SEGUN NATURALEZA DE LA MEMBRANA

Las membranas, en función de su naturaleza, se pueden dividir en: membranas naturales o biológicas y membranas sintéticas. Esta es la distinción más clara posible, ya que los dos tipos de membranas difieren completamente en estructura y funcionalidad. Las membranas biológicas son esenciales para la vida en la tierra y las membranas sintéticas se pueden subdividir en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas.

1.2.1 MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

Las membranas orgánicas y poliméricas, constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación, como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles ^[11]. El principal interés de estas membranas, está relacionada con la versatilidad de estos compuestos, aspecto que se puede resumir en tres características básicas.

1. La posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, propiedad que incide en la permeabilidad y selectividad de las membranas.
2. Los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas, lo cual representa una ventaja en el plano tecnológico.



3. La gran variedad de polímeros existentes, permite escoger aquellos más interesantes para diseñar una membrana determinada.

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen clásicamente en dos grupos, haciendo referencia a su estructura interna: membranas porosas y no porosas (densas). El límite para pertenecer a una u otra categoría, viene dado por la resolución de las técnicas de caracterización de materiales porosos.

a) MEMBRANAS POROSAS.

Habitualmente se considera que una membrana es porosa si tiene poros con un diámetro entre 2 y 500nm. Clasificándolos en micro-poros para tamaños menores a 2 nm, meso-poros, para un rango entre 2 y 50 nm y macro-poros para tamaños mayores a 50 nm.

Para este tipo de membranas, es la estructura porosa y no la naturaleza del polímero lo que determina el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad. Los parámetros estructurales más importantes son: la medida de los poros, distribución y estructura.

Las moléculas conducidas por presión atraviesan la membrana, independiente del tamaño, forma o masa que posean. Aunque, el obstáculo esférico en la entrada de los poros y la resistencia friccional, desempeña un papel importante durante el proceso de separación, el transporte penetrante se etiqueta como Difusión de Knudsen, donde el que posee el tamaño más pequeño dentro de las moléculas tendrá el paso libre a través del poro de la membrana.



b) MEMBRANAS NO POROSAS.

Si no existe evidencia de poros, se considera que la membrana es densa. Las membranas no porosas consisten básicamente en membranas poliméricas ^[13]. La estructura no porosa se relaciona con los espacios no continuos presentes en la cadena del polímero (zona amorfa), pues a través del movimiento natural de las cadenas, se crean pasadizos y, por lo tanto, el transporte se basa en el flujo a través de estos.

De esta manera en las membranas densas, la naturaleza del polímero será de aspecto fundamental que regirá el transporte, ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente del material de la membrana.

El transporte del gas se basa en la sorción de esta membrana, seguida por la difusión a través del grueso de la membrana, bajo influencia de una fuerza impulsora aplicada, mecanismo llamado “solución-difusión”. Los índices relativos de sorción y difusión de gases, conducen la separación de mezcla de gases.

Algunos de los procesos aplicables a membranas densas son la per vaporación, separación de gases, osmosis inversa, electrodiálisis

La producción de gases industriales de pureza elevada como oxígeno, nitrógeno, entre otros son algunos de los muchos usos de este proceso

1.2.2 MEMBRANAS INORGANICAS

Los materiales inorgánicos generalmente poseen mayor estabilidad química y térmica que los poliméricos. Normalmente, los tres tipos de membranas inorgánicas que se utilizan son: membranas cerámicas, membranas vítreas y membranas metálicas. Las membranas cerámicas están formadas por la combinación de un metal (aluminio, titanio, zirconio etc.) con un no metal en forma de óxido, nitruro o carburo. Las membranas metálicas están principalmente fabricadas de tungsteno o molibdeno y las vítreas de óxido de silicio o sílice (SiO_2)^[13].

1.3 CLASIFICACION SEGÚN LA ESTRUCTURA

La estructura de una membrana determina su mecanismo de separación y por lo tanto la aplicación. Dentro de las membranas sintéticas (sólidas) se pueden distinguir dos tipos de membranas: simétricas y asimétricas. Las dos clases se pueden subdividir de nuevo como lo muestra la figura 2.

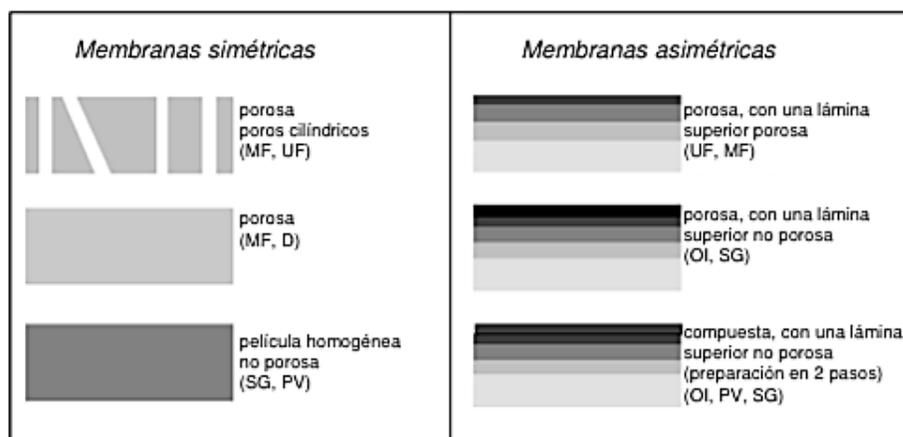


Figura 2. Clasificación de membranas según su estructura.



El grosor de las membranas simétricas porosas o no porosas está entre los 10 y 200 μm ; la resistencia a la transferencia de materia está determinada por el grosor total de la membrana. Un descenso en el grosor provoca una velocidad de permeación. El desarrollo de las membranas asimétricas fue un avance en las aplicaciones industriales. Estas consisten en una capa superior muy densa con un grosor de 0.1 a 0.5 μ del mismo material. Estas membranas combinan una alta selectividad de una membrana densa con una alta velocidad de permeación de una membrana muy delgada. La resistencia a la transferencia de materia está determinada por la capa superior en la mayoría de los casos ^[14].

Es posible obtener membranas compuestas que consisten en una capa delgada y densa (capa superior) que se deposita sobre una subcapa más o menos porosa (figura 2). La capa superior y la subcapa están hechas de materiales poliméricos diferentes.

La ventaja de las membranas compuestas es que cada capa se puede optimizar independientemente para obtener un comportamiento óptimo de la membrana. La selectividad real viene determinada por la capa delgada superior, mientras que la subcapa porosa solo sirve como soporte.

1.4 MEMBRANAS DE SEPARACIÓN DE GASES

Las membranas de separación de gases separan unos gases de otros gases. Algunos filtros de gas que eliminan líquidos o sólidos de los gases, son membranas de micro filtración. Las membranas de gas trabajan generalmente porque los gases individuales difieren en su solubilidad y difusividad a través de polímeros no porosos. Algunas membranas operan por tamizado. Por flujo Knudsen o por formación de complejos químicos.



La filtración selectiva de los gases se ha conocido durante generaciones, y el uso temprano de las membranas de aleación de plata-paladio logro un uso industrial esporádico. La separación de gases a escala masiva se usó para separar el U^{235} del U^{238} usando membranas porosas (flujo Knudsen). Una mejora de las membranas Oak Ridge costo \$1,5 Billones. Las membranas poliméricas se convirtieron en económicamente viables alrededor de 1980, introduciendo la era moderna de las membranas de separación de gases. La recuperación de H_2 fue la primera aplicación importante, seguida rápidamente por la separación de gases ácidos (CO_2/CH_4) y la producción de N_2 a partir del aire ^[15].

El componente más permeable se llama el gas rápido, de modo que éste el enriquecido en la corriente del filtrado. La permeabilidad a través de los polímeros es el producto de la difusividad y la solubilidad. La difusividad de un gas en una membrana es inversamente proporcional a su diámetro cinético, un valor determinado a partir de los datos de exclusión del comportamiento zeolita (ver Tabla 1).

Tabla 1.- Diámetros cinéticos para gases importantes.

Penetrante	He	H ₂	NO	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	Xe	C ₃ H ₈
Diámetro cinético, nm	0.27	0.289	0.317	0.33	0.34	0.346	0.364	0.376	0.38	0.39	0.396	0.43

Estas aplicaciones son comerciales, algunas a escala muy grande, y muestran al rango de aplicación de las membranas de separación de gases. A menos que se especifiquen lo contrario, todas usan membranas poliméricas.



1.4.1 Hidrogeno. - Las aplicaciones incluyen la recuperación de H_2 a partir de las corrientes del craqueo del petróleo. El hidrógeno una vez desviado para su uso como combustible de baja calidad, se recupera ahora para convertirlo en amoníaco, o se usa para desulfurizar al combustible, etc. El H_2 es el gas rápido.

1.4.2 Dióxido de carbono-metano. - Mucha cantidad del gas natural producido en el mundo se coproduce como un gas ácido, más comúnmente CO_2 y/o H_2S . Aunque hay muchos procesos con éxito para la separación de gases, la separación por membrana es un competidor comercial, especialmente para instalaciones pequeñas. La economía resulta mucho mejor en alimentaciones con un alto o muy bajo contenido de CH_4 . El metano es un gas lento, mientras que el CO_2 , H_2S y H_2O son gases rápidos^[15].

1.4.3 Oxígeno – Nitrógeno. - A causa de la solubilidad más alta en muchos polímeros, el O_2 es más rápido que el N_2 por un factor de 5. El agua es mucho más rápida. Una pureza moderada del N_2 (95-99.5 por 100) se pueden producir en bajas o moderadas cantidades de manera bastante económica mediante la separación por membranas, gracias a que los compresores industriales de aire de etapa simple suministran suficiente presión para manejar una membrana de separación de aire (El Argón se cuenta como parte del hidrogeno).

1.4.4 Helio. - El Helio es un gas muy rápido, y puede recuperarse del gas mediante el uso de membranas. Más comúnmente, las membranas se usan para recuperar He después de que éste se ha usado y transformado y diluido^[15].



1.5 PROCESOS DE SEPARACION CON MEMBRANA

Los procesos de separación con membrana, como la permeación de gas, la per vaporación, la osmosis inversa (RO, de reverse osmosis) y la ultrafiltración (UF) no se operan como procesos con etapas de equilibrio. En su lugar, estas separaciones se basan en la velocidad con la que se transfieren los solutos a través de una membrana semipermeable. La clave para comprender estos procesos de membrana es la velocidad de transferencia de masa no en equilibrio. Sin embargo, a pesar de esta diferencia, veremos semejanzas en los métodos de solución para distintas pautas de flujo con los métodos de solución desarrollados para separaciones con etapa de equilibrio. Como los análisis de estos procesos son análogos a los métodos que se usan los procesos de equilibrio, podemos aplicar nuestros conocimientos de los procesos de equilibrio para comprender los separadores con membrana ^[16].

En la permeación de gas, los componentes se transfieren en forma selectiva a través de la membrana. La permeación de gas compite con la destilación criogénica como método para producir nitrógeno gaseoso. La absorción y la permeación de gases son métodos que compiten para la eliminación de dióxido de carbono de corrientes gaseosas.

En la osmosis inversa, se usa una membrana hermética que rechaza la esencia a todos los componentes solubles. El agua se disuelve en la membrana y la atraviesa debido a la diferencia de presiones de hasta 6000Kpa. En muchos casos la osmosis inversa ha desplazado a la destilación como método de desalar el mar ^[16].

Las membranas de ultrafiltración se fabrican para que dejen pasar las moléculas de bajo peso molecular, reteniendo moléculas de alto peso molecular y partículas.



La diferencia de presión de 70 a 1,400 KPa (10 a 100 psi) es más modesta que en la osmosis inversa.

La ultrafiltración compite con la extracción como método de separación para compuestos bioquímicos.

La per vaporación se usa para romper azeotropos y con frecuencia se acopla con las columnas de destilación. Como las separaciones de membranas se basan en propiedades fisicoquímicas diferentes a las de las separaciones con etapas de equilibrio, con frecuencia los métodos de membrana pueden hacer separaciones. Como las mezclas azeotrópicas o las de componentes no volátiles, que no pueden hacer la destilación ni otras separaciones basadas en el equilibrio ^[16].

En la diálisis, las moléculas pequeñas en un líquido se difunden atravesando una membrana debido a la fuerza impulsora de concentración. La principal aplicación es la hemodiálisis, para el tratamiento de personas cuyos riñones no funcionan en forma correcta.

La electrodiálisis (ED) usa un campo eléctrico para hacer que los cationes atraviesen membranas de intercambio catiónico y que aniones atraviesen membranas de intercambio iónico. Las membranas se alternan en una pila y cada región alternada se concentra o se diluye. La electrodiálisis se usa para desalar agua salobre y también en la industria alimenticia.

La permeación de vapor se parece a la permeación de gas, pero se procesan vapores que se condensan con facilidad. Este proceso no ha llegado a su potencial debido a dificultades con la condensación de vapor ^[16].

Las membranas líquidas usan una capa de líquido en lugar de un polímero sólido para hacer la separación.



El sistema con membrana líquida puede operar como procesos a contracorriente y hasta cierto grado, compiten con la extracción.

La micro-filtración es similar a la ultrafiltración, pero se usan partículas entre los tamaños que procesan ultrafiltración y la filtración normal.

La nano-filtración elimina partículas de tamaño intermedio entre las que separan la osmosis inversa y la ultrafiltración y en esencia la membrana holgada de osmosis inversa. Los procedimientos de diseño que se desarrollan para la osmosis inversa y la ultrafiltración se pueden aplicar a la micro-filtración y nano-filtración.

En la Tabla 2 se resume todo el espectro de las separaciones con membrana. No aparece la nano-filtración por separado, pero es igual a la osmosis inversa, excepto que la ΔP es de 0.3 a 3MPa, y el tamaño aproximado retenido es de 0.8 A 5 nm ^[16].



	Permeación de gas	Pervaporación de vapor	Osmosis inversa	Ultrafiltración	Micro filtración	Per vaporación	Membranas líquidas	Diálisis	Electrodiálisis
Mecanismo de separación	Solución Difusión	Solución Difusión	Solución Difusión	Cribado	Cribado	Solubilidad y volatilidad	Solución Difusión	Solución difusión	Transferencia iónica
Fuerza impulsora	Presión parcial	Presión parcial	$\Delta p - \Delta \pi$	Δp	Δp	Presión par. Conc	Conc.	Conc	Potencial eléctrico
Flujo impulsado por Alim/prod	Δp 0.1-10 Mpa Gas/gas	Δp vapor/vapor or	Δp 1-10 Mpa Liq/líq	Δp 100 ^a 800 Kpa Liq/líq	Δp 100 a 500 Kpa Liq/líq	Δp y Δc Líq/vap	Δc Líq/líq	Δc Líq/líq	Pt. Elec. Líq/líq
Material eliminado	Moléculas	Moléculas	Iones moléculas	Macro moléculas	Partículas pequeña	Moléculas	moléculas	Moléculas iones	Iones
Tamaño aprox.	1-10 Á	3^a 20 Á	3 a 20 Á	30 a 1100 Á	400-20000 Á	3 a 20 Á	3 a 20 Á		3 a 10 Á
Aplicación	H2, N2, deshumidificar, CO2 Y H2S	Deshidratación	Desalación, ind. Química	Purificación de agua, procesos en alimentos	Purificación de agua, procesos en alimentos	Azeotropos, sustancias orgánicas	Procesos químicos	Hemodiálisis	Tratamiento de agua, desalación.
Materiales de las membranas	Polisulfona AC.	Polisulfona compuesto	AC. Poliamidas compuestas	Polisulfona AC. Acrilonitrilo	Polisulfona	Compuestos cerámicos, hule, silicona	Liquidosi nmisibles con portador	AC. Celulosa polisulfona	Membrana de intercambio iónico

Tabla 2.- Propiedades de Sistemas de Separación de Membranas.



CAPÍTULO II:

EL PROCESO

SOL-GEL.



2.1 ANTECEDENTES DEL PROCESO SOL-GEL.

Los científicos Ebelmen y Graham encontraron que un compuesto es gelificado, al exponerse a la atmosfera. En el cual observaron que la hidrólisis de tetra-etil-ortosilicato bajo condiciones acidas, produce un material parecido al vidrio. Sin embargo, se necesitaban periodos de secado iguales o mayores a un año, con el fin de evitar que el gel de sílice se fracturara y convirtiera en un fino polvo ^[17].

El primer alcóxido metálico se preparó a partir de SiCl_4 y alcohol por Ebelmen, quien descubrió que el compuesto se gelificaba al exponerse a la atmósfera. Sin embargo, estos materiales siguen siendo de interés solo para los químicos. Geffcken, finalmente reconoció en 1930 que los alcóxidos podían usarse en la preparación de películas de óxido. Este proceso fue desarrollado por Schott Glass (compañía en Alemania) y fue bien aceptado, como se explica en la excelente reseña de Schroeder ^[18].

Los geles inorgánicos obtenidos a partir de sales en solución acuosa han sido estudiados por un largo periodo de tiempo. Graham mostro que el agua en un gel de sílice podría intercambiarse por solventes orgánicos, lo que argumentaba en favor de la teoría de que el gel consistía de una red solida con porosidad continua.

Otras teorías de la estructura del gel consideraban al gel como un sol (partículas sólidas suspendidas en un líquido), con cada una de las partículas que lo rodeaba de una capa por iones hidroxilo o como una emulsión.



La estructura de red de los geles de sílice fue ampliamente aceptada en 1930, gracias al trabajo de Hurd, quien mostró que el gel debe de estar constituido de un esqueleto polimérico de ortosilicato que encierra una fase líquida continúa ^[19].

El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles fue inventado por Kistler en 1932, quien se interesó por demostrar la existencia de un esqueleto sólido del gel y estudiar esa estructura.

Al mismo tiempo, los mineralogistas se interesaron en el uso de soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para su uso en estudios de equilibrio de fases. Este método fue popularizado más tarde en la comunidad de cerámicos por Roy para la preparación de polvos homogéneos, y reconocieron el potencial de la técnica de Sol-Gel para alcanzar altos niveles de homogeneidad química en geles coloidales, utilizando así el método para sintetizar un gran número de novedosos óxidos cerámicos, tales como, Al, Si, Ti, Zr, etc.

En el mismo periodo, Iler, pionero en el desarrollo de sílice, condujo el desarrollo comercial de polvos coloidales de sílice. Stober, extendió el trabajo de Iler mostrando que al utilizar amoníaco como catalizador para la reacción de hidrólisis de TEOS podía controlar tanto la morfología como el tamaño del polvo, obteniendo los llamados polvos esféricos de Stober ^[19].



2.2 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL.

El Proceso Sol-Gel es un método adecuado para la producción de recubrimientos similares al vidrio en metales, que actúa como barrera contra la oxidación y proporciona una mayor resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos híbridos e inorgánicos de diferentes composiciones se han usado para recubrir varios metales usando técnicas como inmersión, recubrimiento por rotación y pulverización. Aunque estos métodos conducen a buenas propiedades, los recubrimientos finales están restringidos por el espesor delgado (hasta 2 μm), lo que limita el rango de aplicación. La deposición electroforética (EPD) se considera una técnica muy versátil para producir recubrimientos homogéneos más gruesos ^[19].

El Proceso Sol-Gel, es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (Sol), y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (Gel).

El solvente se le extrae al gel, simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual ^[20].

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable.

Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [20].

El Proceso Sol-Gel se esquematiza en la *Figura 3*.

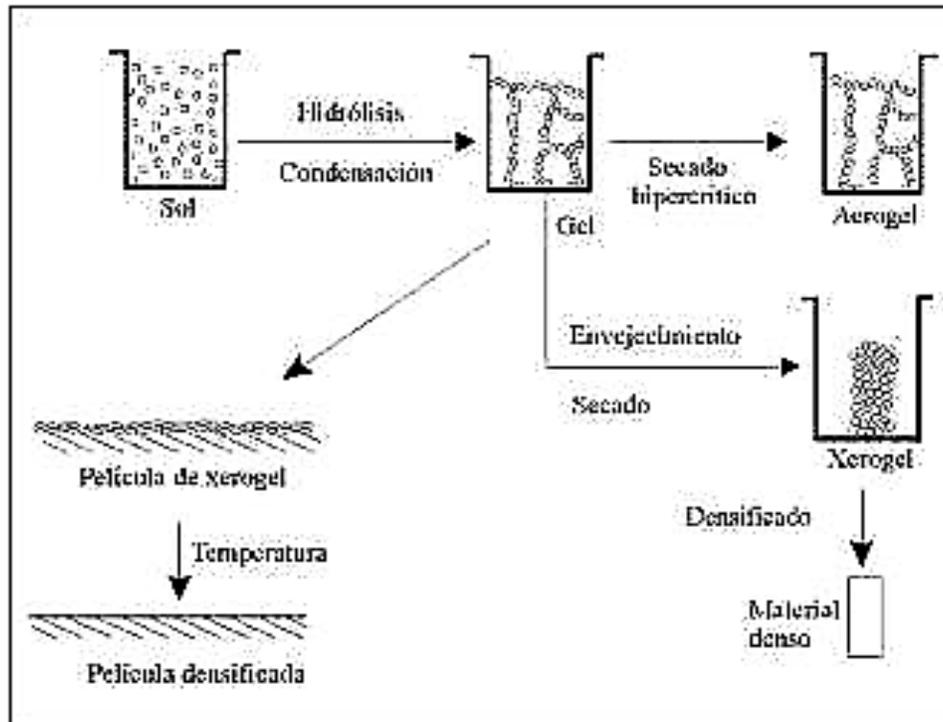


Figura 3.- Proceso Sol-Gel.

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación (*Figura 3*), éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final [20].



2.3 CONCEPTOS GENERALES.

Coloides. - Los coloides son partículas sólidas con diámetro de 1-100 nm donde la fuerza gravitacional es despreciable y la interacción es dominada por fuerzas de corto rango, tales como, atracción de Van der Waals y carga superficial.

Un Sol es una suspensión coloidal de partículas dispersas en un líquido y un aerosol es una suspensión coloidal de las partículas suspendidas en un gas (niebla si las partículas son líquidas o humo si las partículas son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotas de líquido en otro líquido.

Todos estos tipos de coloides se pueden usar para generar polímeros de partículas a partir de las cuales se pueden fabricar materiales cerámicos

Gel. - Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones menores a los micrómetros y cadenas poliméricas las cuales tienen longitud mucho mayor que un micrómetro [21].

Gel de Sílice. - Un gel de sílice puede ser formado por el crecimiento de una red debido a un arreglo discreto de partículas coloidales o por una red 3-D interconectada por hidrólisis y poli condensación simultánea de un precursor órgano metálico.

Se utilizan tres enfoques para realizar monolitos de sol gel:



1.- Cuando el líquido del poro es removido en fase gaseosa de la red bajo condiciones hipercríticas punto crítico desecado, la red no colapsa y un aerogel de baja densidad es producido.

2.- Cuando el líquido del poro es removido a presión y temperatura cercana a la ambiental ocurre contracción de la red, y el producto es conocido como un Xerogel.

3.- Una alternativa para el secado supercrítico es remplazar el fluido del poro con líquido de baja tensión superficial tal como un alqueno, seguido de evaporación a presión ambiente o reducida, lo cual da como resultado un ambigel ^[22]. Los aerogeles y ambigeles retienen la mayor cantidad de poros y la alta área superficial del gel poroso ^[21].

2.4 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

- a) Hidrólisis y Poli-condensación.
- b) Gelación.
- c) Añejamiento.
- d) Secado y Calcinación.

2.4.1 HIDRÓLISIS.

La estructura del gel la establece el tiempo de gelación. Los subsecuentes procesos como añejado, secado, estabilización y densificación dependen de la estructura del gel.



Debido a que la velocidad de hidrólisis y condensación son las que en realidad determinan la estructura del gel, es esencial comprender la cinética de la reacción de hidrólisis y condensación y la relación de esas velocidades.

Las variables de mayor importancia son la temperatura, naturaleza y concentración del electrolito (ácido, base), naturaleza del solvente y tipo de precursor alcóxido.

Existen algunos estudios, acerca de la influencia de la concentración del electrolito en la hidrólisis de TEOS en diferentes solventes, los cuales muestran que la cinética del hidrolisis incrementa linealmente con la concentración de iones, los cuales dependen del medio ácido o alcalino que se esté utilizando ^[23].

Como regla general, entre más largo y voluminoso es el grupo alcóxido, más lentas son las constantes. Resulta aparente, que el factor dominante para controlar la velocidad de hidrólisis es la concentración de electrolito.

NMR es una de las técnicas de análisis más utilizadas para seguir la hidrólisis y primera etapa de la polimerización, debido a que permite determinar la concentración de cada una de las diferentes especies y productos en una muestra dada con respecto al tiempo. Al variar la concentración de especies de interés de los datos obtenidos por NMR en función del tiempo se puede obtener la velocidad de hidrólisis.

La espectroscopia Raman es uno de los principales métodos para medir cualitativamente el tamaño de partícula o escala estructural cuando la gelación ocurre ^[24].



La forma y el tamaño de la estructura polimérica está determinada por los valores relativos de la velocidad de hidrólisis y poli-condensación. Una hidrólisis rápida y una condensación lenta favorecen la formación de polímeros lineales, de la misma forma, una hidrólisis lenta y una condensación rápida resultan en un largo, voluminoso y más ramificado polímero ^[25].

2.4.2 GELACIÓN.

El punto de gelación de cualquier sistema, incluido sílice por Sol-Gel, es fácil de observar cualitativamente y fácil de definir en términos abstractos, sin embargo, es extremadamente difícil de medir analíticamente.

Conforme las partículas del sol crecen y colisionan, la condensación ocurre y se forman macropartículas.

El sol llega a ser un gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. Este punto es definido típicamente como el punto de gelación o tiempo de gelación ^[19].

2.4.3 AÑEJAMIENTO.

Cuando un gel mantiene un líquido en sus poros, su estructura y propiedades continúan cambiando después del punto de gelación. A este proceso se le llama añejamiento.

Durante esta etapa pueden ocurrir de manera simultánea o por separado: la poli-condensación, sinéresis (concentración espontánea del gel como resultado de la expulsión del líquido de sus poros, esto contribuye a la formación de nuevos enlaces por reacciones de



condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución y reprecipitación, y cambios de fase ^[19].

Durante el añejamiento hay cambios en propiedades texturales del gel, tales como: tamaño del poro, porosidad y área superficial.

2.4.4 SECADO.

Existen 3 etapas de secado, las cuales se describen a continuación:

Etapa 1. Durante la primera etapa de secado el decrecimiento en el volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido por evaporación. La red porosa es deformada por fuerza capilar, lo cual causa contracción del gel.

En sistemas de poros grandes, la primera etapa de secado es llamado “periodo constante de tiempo” debido a que la velocidad de evaporación por unidad de área de superficie secada es independiente del tiempo.

Etapa 2. La etapa 2 comienza cuando el punto crítico es alcanzado. El punto crítico ocurre cuando la resistencia de la red incrementa debido al empaquetamiento denso de la red en su fase sólida. Eventualmente, en el punto crítico, el ángulo de contacto es casi cero y el radio de los meniscos es igual al radio de los poros del gel. Esta condición crea grandes presiones capilares, y el gel pierde la capacidad de compresión. En esta etapa el transporte del líquido ocurre por el flujo a través de superficie de la película, la cual cubre parcialmente los poros vacíos. El líquido fluye hacia la superficie donde la evaporación toma lugar.



Etapa 3. La tercera etapa comienza cuando los poros están casi vacíos y la película alrededor del poro no puede ser sostenida. El líquido restante solo puede escapar por evaporación desde los poros y seguido de difusión de vapor a la superficie.

Esta etapa es conocida como “periodo de segunda caída de velocidad” no hay cambios dimensionales, pero, existe una lenta pérdida de peso hasta que se alcanza el equilibrio ^[19].

2.5 MECANISMOS QUE GOBIERNAN LA PREPARACIÓN DE SiO₂ POR EL PROCESO DE SOL-GEL.

La polimerización inorgánica es un proceso similar al orgánico, aunque en el caso inorgánico la polimerización puede ocurrir en las 4 direcciones (relacionado con la tetra-valencia del Silicio), siendo de naturaleza más compleja.

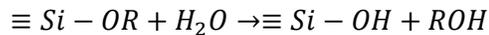
Como ejemplo ilustrativo del proceso de Sol-Gel, se revisará el caso conocido de la síntesis de SiO₂, por medio de hidrólisis de TEOS (tetra-alcoxilano: Si (OEt)₄).

Para que se pueda establecer la secuencia de enlaces Si–O –Si, es necesario que ocurra una reacción de hidrólisis seguida por una de condensación, en donde ambos requieren de un catalizador.

Las naturalezas de estos pueden ser de origen: ácida (protón), base (OH) o nucleofílica (F-, dimetilformamida, dimetilaminopiridina, etc.).

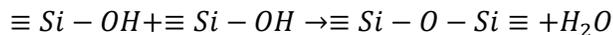


De acuerdo con la descripción dada por Corriu y Trong Anh ^[26], las reacciones de los primeros pasos de polimerización son conocidas, asumiendo que el radical R puede ser metil, etil, isopropil, etc., se obtiene un silanol a partir del hidrólisis de tetra-oxisilano (sin tomar en cuenta la participación del catalizador).

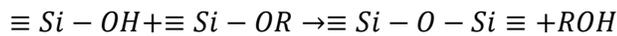


Hidrólisis

Las reacciones de poli-condensación son las siguientes:

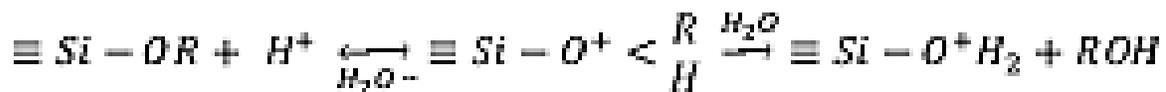


Homo-condensación



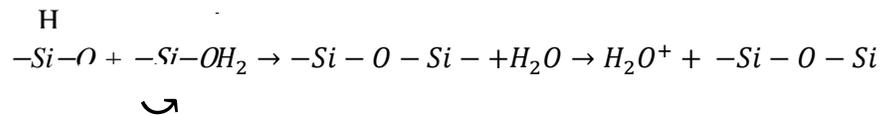
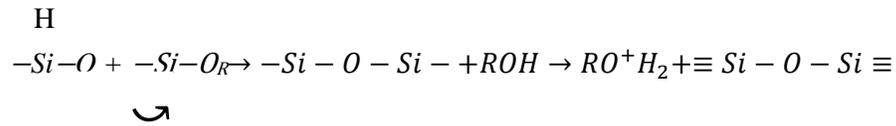
Hetero-condensación

Cuando se emplea catalizador ácido, la primera reacción ocurre de la siguiente forma:



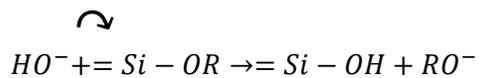
Hidrólisis ácida de alcoxisilano

La reacción consecuente involucra la reactividad del oxígeno del silanol con un ácido de alcoxisilano (Hetero-condensación ácida), o con un ácido de silanol (homo-condensación ácida):



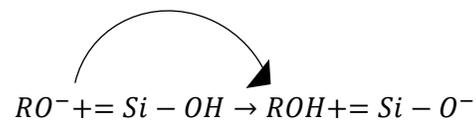
Homo-condensación

La catálisis por medio de una base se ha descrito como un ataque nucleofílico de ion OH sobre el átomo del silicio desplazando RO.



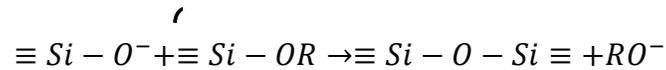
Hidrólisis básica

El silanol obtenido, al ser más ácido que un alcohol, es desprotonizado por RO, produciendo un silanolato:

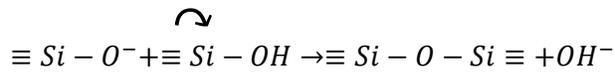




El silanolato puede atar una molécula de alcoxisilano (Hetero-condensación básica) o una molécula de silanol (homo-condensación básica), dando como producto el enlace Si - O - Sí.



Hetero-condensación básica



Homo-condensación básica

La catálisis por medio de agente nucleofílico opera bajo la química de coordinación del átomo de silicio, seguida por el ataque nucleofílico de H₂O en el complejo penta-coordinado.

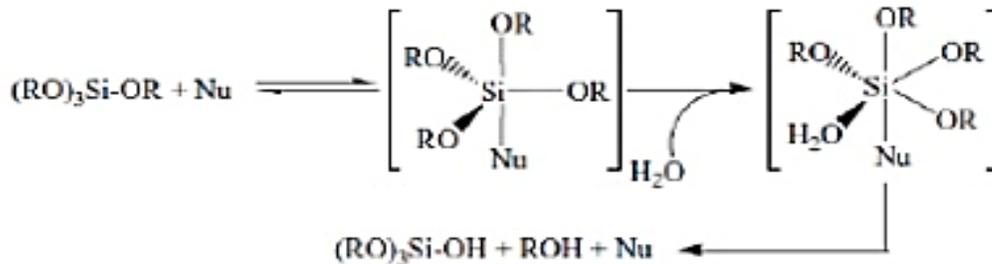
Las soluciones catalíticas afectan el mecanismo de poli condensación e hidrólisis, evidentemente esto afecta las propiedades del gel resultante, como ejemplo, la porosidad es una de las propiedades que dependen de la naturaleza del catalizador.

En la síntesis de aerogeles a base de zirconio-silicio, la condensación ácida conlleva partículas de menor tamaño sin una estructura meso-porosa, en cambio, en el caso del catalizador básico se obtienen poros de mayor tamaño con una distribución amplia de tamaño de estos ^[27].

Para aplicaciones electrónicas, los catalizadores ácidos son más convenientes, mientras que, en aplicaciones de aislamiento térmico, los básicos pueden ser la mejor elección.

Se ha descrito los pasos iniciales de transformación de TEOS en $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_3$ se percibe que el sistema se torna complejo debido a:

1. A que cada átomo de silicio puede reaccionar en 4 direcciones.
2. La reacción de hidrólisis compite con la poli-condensación.



Mecanismo de Hidrólisis activado por Ataque Nucleofilico.

En la siguiente imagen (*Figura 5*), se observan los primeros pasos del proceso de poli-condensación, que abren paso a reactivos intermedio A, B, C. Dichas reacciones, están acompañadas de otras de redistribución entre Si-OH y Si-OR como lo detona A-B-C, en donde puede ocurrir ciclos simultáneos.

Las reacciones dependen de las condiciones experimentales, en especial de la naturaleza y concentración del catalizador, como se mencionó con anterioridad. Desde la formación inicial de los oligomeros, la polimerización puede dar por resultado la formación de agregados, ciclos y cadenas. La cinética y termodinámica de la hidrólisis, condensación, separación de fases varían y se toman más complejos a medida que el proceso avanza.

Generalmente en los estudios se denotan las condiciones experimentales de la formación de cadenas, ciclos o agregados, pero no hay investigaciones que expliquen certeramente las rutas que lleven al producto.

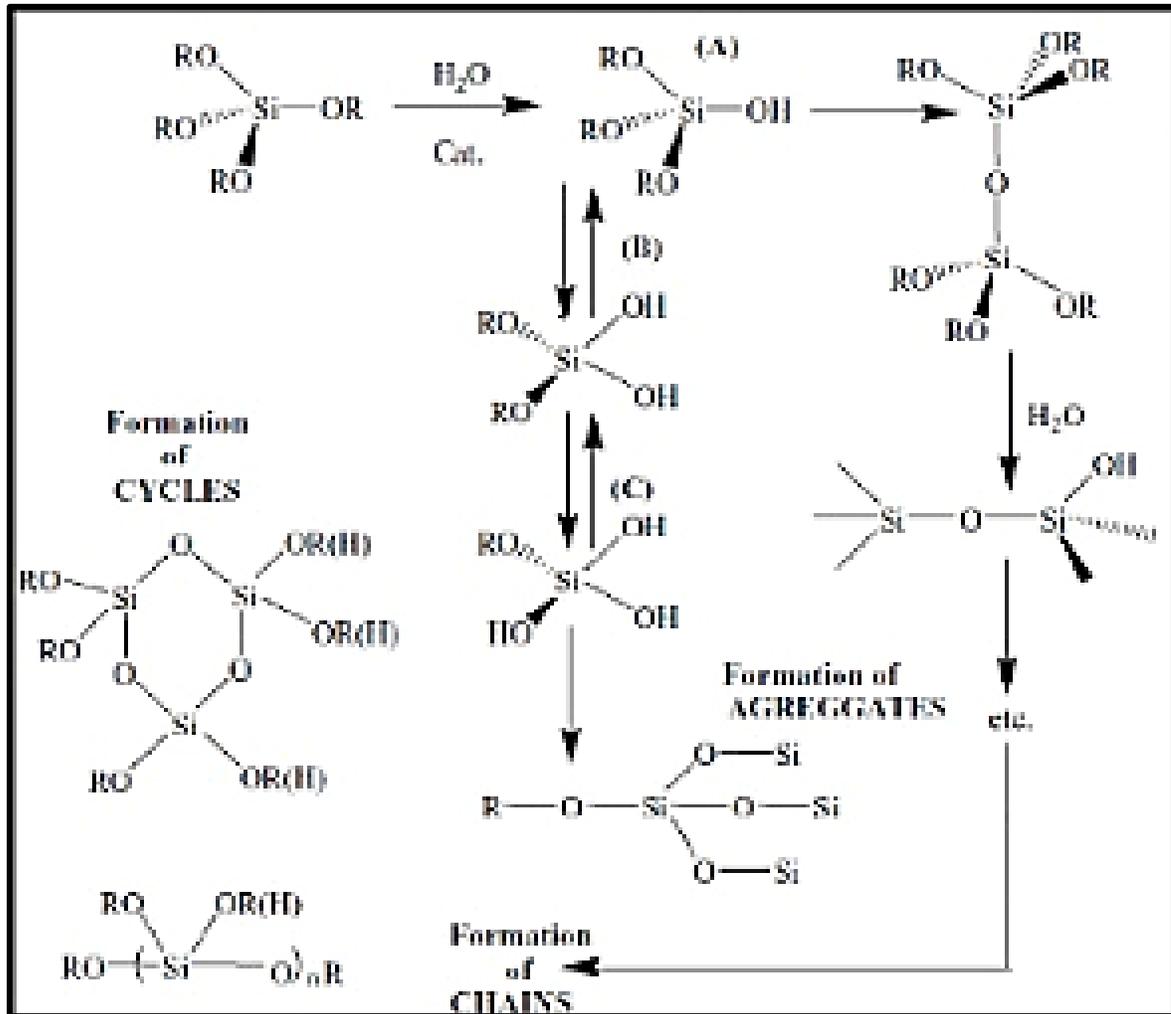


Figura 5. -Diagrama Esquemático de las Reacciones que pueden ocurrir en el Proceso de Polimerización.



2.6 APLICACIONES DEL PROCESO SOL GEL.

El método Sol Gel cuenta con muchas de aplicaciones gracias a su capacidad de llevarse a cabo a bajas temperaturas.

Esta peculiaridad del método le permite ser empleado en los depósitos de películas delgadas sobre sustratos que no son capaces de soportar altas temperaturas, por ejemplo, en sustratos poliméricos, la cual es una situación común en electrónica flexible, donde se pretende fabricar transistores y/o dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles.

Para el caso de los xerogeles, se han utilizado en la fabricación de sensores de glucosa. Pandey, Upadhyay y Pathak, fueron capaces de encapsular oxidasa de glucosa dentro de un cristal de Sol-Gel orgánicamente modificado, utilizando 3-aminopropiltrióxido de silano y 2-(3,4-epoxyciclohexyl)-etiltrimetoxisilano en presencia de agua destilada y HCl, resultando en un silano que proporciona una superficie muy lisa y con una estructura rígida y porosa.

En la escuela de Química e Ingeniería Química de la universidad del sur de china, se ha trabajado recientemente en superficies súper hidrofóbicas orgánicas e inorgánicas utilizando metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano derivados de materiales en emulsión ^[28].

La película se obtuvo por la pulverización de la emulsión híbrida, la cual se obtuvo a partir de hidrólisis alcalina catalizada y la condensación del TEOS, MTES y TIPVS en emulsión OSPA.



2.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Entre las mejores ventajas que tiene el proceso Sol-Gel, es que no demanda altas temperaturas de calentamiento, por lo que los costos por el método químico son menores. Además, en el área que se pueden recubrir en los métodos físicos, dependerá de las dimensiones de la cámara, que, a su vez, esto afecta directamente a las prestaciones requeridas de las bombas.

Las mayores ventajas de los recubrimientos por medio del método Sol-Gel son:

- a) Capacidad de cubrir grandes áreas.
- b) El proceso de control es relativamente sencillo.

Con respecto a ventajas de técnicas para la síntesis por mencionar algunas tenemos:

- a) Mayor pureza y homogeneidad de los materiales obtenidos.
- b) Obtención de estructuras inorgánicas que pueden ser generadas en la disolución.
- c) Distribución de tamaño de poro.
- d) Mejor estabilidad térmica de los metales soportados.
- e) Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- f) La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.



Entre las desventajas por medio del método Sol-Gel son:

- a) Alto costo de materias primas, esto debido al costo de los alcóxidos.
- b) Residuos de hidroxilo y carbón.
- c) Mayor tiempo de procesamiento.



CAPÍTULO III:

TÉCNICAS

DE

CARACTERIZACIÓN

3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectrofotometría ultravioleta visible es un método analítico que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración [29].

Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

En espectroscopia el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 200-380 nm) y el visible (380-780 nm). La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm (figura 6). Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano, así como quemadura común.

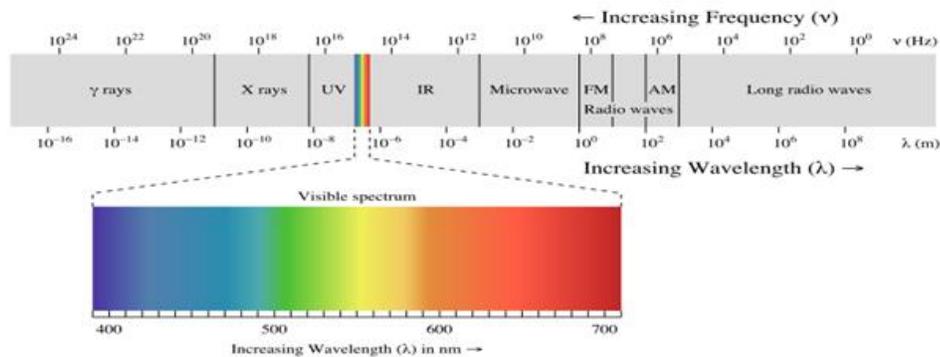


Figura 6.- Región UV cercano (200-380 nm) y Región Visible de 380-780 nm).



Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros hetero átomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. En la región visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda que transmite, no que absorbe, el color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada.

3.2 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA.

3.2.1 TRANSMITANCIA.

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo y otra fracción de ese haz de luz atraviesa el cuerpo^[30].

Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo, y el haz de luz restante atraviesa dicho cuerpo. A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo, y menor cantidad de luz será transmitida por dicho cuerpo. Como se ve, la absorbancia y la transmitancia son dos aspectos del mismo fenómeno.



3.2.2 ABSORTIVIDAD Y ABSORTIVIDAD MOLAR.

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud del camino b a través de la solución y la concentración c de la especie absorbente. Esas relaciones se dan como:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Siendo una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. La magnitud de a dependerá de las unidades empleadas para b y c . A menudo b es dada en términos de cm y c en gramos por litro, entonces la absorptividad tiene unidades de $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$. 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 mono-cromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector.

El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con mono-cromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector.



Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la célula muestra.

La I_0 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 célula 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 en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles ^[30].

3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia con absorción o emisión de energía radiante.

Las siglas FTIR significa infrarrojo de Fourier, el método preferido de espectroscopia infrarroja. Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la radiación absorbe un poco de radiación y otra pasa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una “huella digital molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia infrarroja surge debido a diferentes estructuras químicas (moléculas) que producen diferentes huellas digitales espectrales.

El espectro infrarrojo de una molécula poli-atómica es tan complejo que normalmente no resulta útil analizarlo completamente. Sin embargo, se puede obtener información acerca del tipo de grupo funcional presente en la molécula analizada, a partir de las bandas características de tensión y flexión de los enlaces de cada grupo funcional.



Un espectro infrarrojo

- Proporciona información preliminar de la identidad y estructura de la molécula.
- Es una gráfica que representa la cantidad de radiación que pasa a través de la molécula (%T) y que no fue absorbida por la muestra en un rango de números de onda (cm^{-1}).
- Puede ser usado como huella digital de la molécula.
- Está formado como consecuencia de absorciones de radiación electromagnética a frecuencias que correlacionan la vibración de enlaces químicos dentro de la molécula.

La región infrarrojo se conforma de tres regiones.

- Cercano infrarrojo IR
(780-3000 nm)
(15000-4000 cm^{-1})
- Mediano infrarrojo IR
(3000-25000 nm)
(4000-400 cm^{-1})
- Lejano IR
(25000-250000 nm)
(400-30 cm^{-1})



3.3.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL FTIR

Ventajas

- No destructivo
- Poca preparación de la muestra
- Versatilidad

Desventajas

- Sensibilidad
- Requiere librerías
- Requiere cierto nivel de conocimiento, por parte del usuario

3.4 PROPIEDADES TEXTURALES

Es conocido que la adsorción física actualmente se ha utilizado como un fenómeno asociado con la determinación del área específica de un material conocido, el área por gramo de material es a lo que se le da ese término, así podemos caracterizar los materiales en diversas categorías, a saber: los macroporosos, mesoporosos y los microporosos.

En general los estudios de adsorción física se han utilizado para la determinación de propiedades texturales y con ello abrigar la posibilidad de estudiar la porosidad de un material

[31].



3.4.1 MEDIO POROSO.

Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación ^[32].

3.4.2 PARÁMETROS MICROSCÓPICOS.

La estructura microscópica de un medio poroso es un tema extremadamente difícil de tratar debido a las enormes irregularidades que se encuentran en la geometría de los poros y en la forma en que se conectan entre sí. Los trabajos recientes en este campo están ayudando a explicar y correlacionar varios fenómenos en medios porosos, aunque los mismos a veces resultan imperfectos y semi-cuantitativos.

Hablar del diámetro de un poro o de su tamaño es una simplificación de que está muy lejos de la realidad, en donde los poros naturales de formas geométricas simples y regulares son la excepción.

En años recientes, y en contraste a esto último, se han logrado sintetizar nuevos materiales porosos de geometrías muy simples, en forma de cilindros, de esferas, etc. ^[33].

3.4.3 PARÁMETROS MACROSCÓPICOS.

3.4.3.1 POROSIDAD.

Quizá la propiedad más simple de un sistema poroso sea su porosidad ϕ , la cual se define como la fracción de su volumen ocupada por los poros. Es importante distinguir entre esta porosidad y la porosidad accesible ϕ_i ; la cual es una fracción de ϕ , a la que puede llegarse desde la superficie externa del sistema. Dependiendo del tipo de medio poroso, la porosidad puede variar desde prácticamente cero para metales y ciertas rocas volcánicas, hasta cerca de 1 para aerogeles.

La porosidad de un sistema puede ser medida por diversos métodos.

El más simple es el método directo, en el cual el volumen total del sistema es medido y posteriormente la muestra es compactada para remover todo el espacio poroso. Luego la diferencia de estos volúmenes nos da la porosidad total del sistema. Para medir la porosidad accesible el método más ampliamente utilizado es el llamado expansión de gas (figura 7).

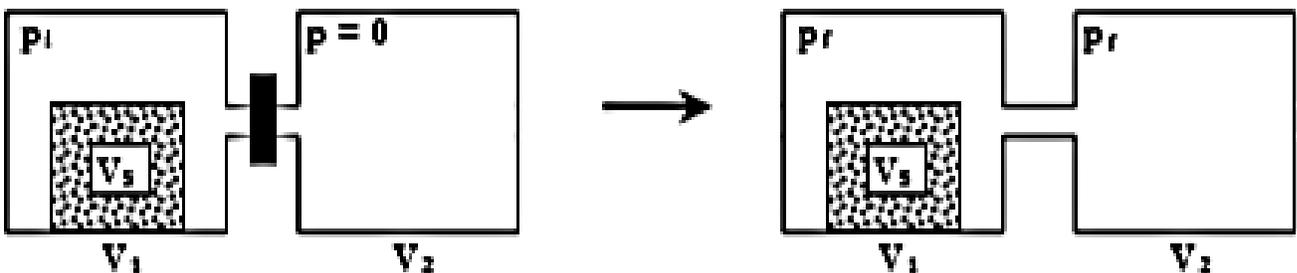


Figura 7.- Muestra cómo se utiliza la Expansión de un Gas para Calcular s_i

En este método, la muestra porosa de volumen V_s , es encerrada en una cámara de volumen V_1 , con un gas a una dada presión P_i , como se muestra en la imagen. Cuando se abre la válvula el gas se expande a la cámara vecina de volumen V_2 y la presión disminuye a P_f .^[34]

3.5 LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Cuando un sólido poroso, como por ejemplo un carbón es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medio suspendido la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido.

En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado *adsorbato*, para distinguirlo del *adsortivo* término que se le da al material de la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (figura 9).

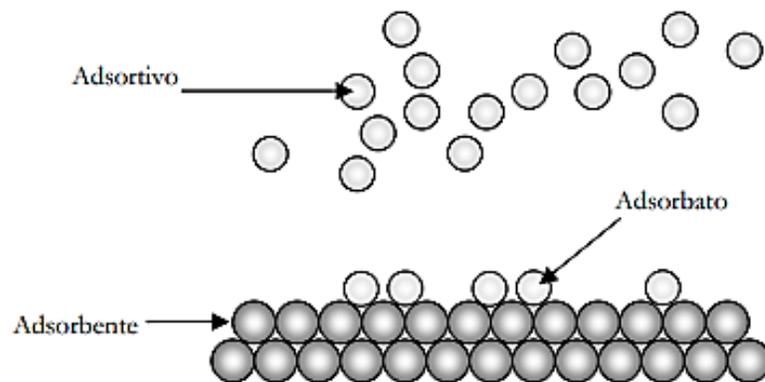


Figura 8.- Esquema que ilustra la diferencia entre adsorbente, adsorbato y el adsortivo.



La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la fisisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 KJ/mol para la fisisorción y cerca de -200 KJ/mol para la quimisorción.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p del vapor y de la naturaleza del sólido y de gas. Con lo que, si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido tenemos que ecuación 1:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido})$$

Para un dado gas adsorbido sobre un determinado sólido mantenido a una temperatura constante, la ecuación anterior se simplifica obtenemos la siguiente ecuación :

$$n = f(p)T, \text{gas sólido}$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación anterior como:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)T, \text{gas}, \text{sólido}$$

La cual es la forma más usual. Aquí P_0 es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones anteriores, son las expresiones generales que definen la isoterma de adsorción,

es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0).

En la literatura del área podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotérmicas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC.

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT ^[36], también referencia como clasificación Brunauer. La isoterma del tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico.

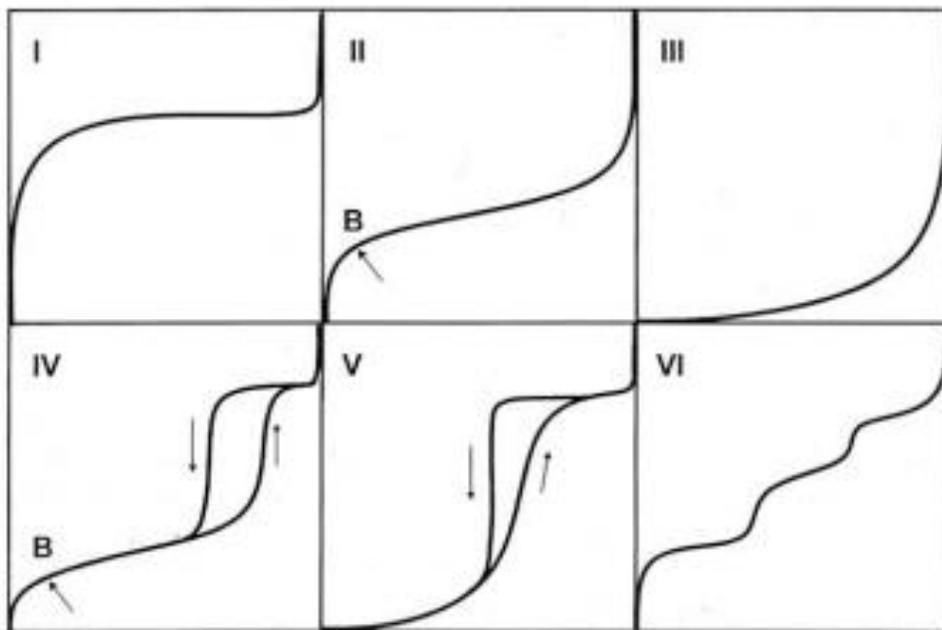


Figura 9.-Los seis tipos de isothermas de adsorción (Fisorción) según la clasificación de la IUPAC.



3.5.1 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (FISISORCIÓN DE GASES)

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos de isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve, convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.



Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: Del mismo modo que las del Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: Esta isoterma es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límite difíciles de clasificar y/o con isotermas de formas más complejas ^[37]

3.6 ECUACION DE DUBININ –ASTHAKHOV

La ecuación de Dubinin-Asthakhov (1971), es una de las críticas que se hacen al método D.R., según se ha visto, estriba en la no linealidad de las representaciones de $\log V$ frente a $\log^2 (P_0/P)$ en el intervalo total de presiones.



Hacer lineales dichas representaciones supone la introducción de un nuevo parámetro en la ecuación D.R., con lo que ésta pasa a ser triparamétrica en lugar de biparamétrica. Dubinin y Astakhov desarrollaron la teoría del propio Dubinin, tratando de generalizarla. Estos autores parten de la curva característica, admitiendo su invarianza con la temperatura como postulado fundamental. Puesto que los autores prefieren expresar la ecuación D.R. en función de la fracción de cubrimiento (θ), sería necesaria la introducción de un parámetro de energía en lugar de V que hiciera al potencial de adsorción adimensional (Como θ). Dicho parámetro que será característico de cada adsorbato, se conoce como energía característica (E).

Por tanto, la curva característica se expresará como:

$$\theta = f\left(\left(\frac{\phi}{E}\right), n\right)$$

donde n es un número entero, ajustable, que permite la linealización de las representaciones D.R.

De nuevo, como en el caso de la teoría de Dubinin, para varios vapores y un único adsorbente, se cumple:

$$\frac{\phi}{\phi_0 \theta} = \frac{E}{E_0} = \beta$$

donde β es el coeficiente de afinidad definido por Dubinin. Por tanto, β puede hacer coincidentes, para cada adsorbente, las curvas características de varios adsorbatos a varias temperaturas, ya que E y n son independientes de ella.



Dubinin y colaboradores ^[38] señalan que la invarianza de la curva característica con la temperatura únicamente se cumple para la casa de adsorbentes microporosos, siempre que se elijan los valores de θ y n adecuados para cada adsorbente. En el caso de sólidos no porosos no se cumplirá dicha invarianza con la temperatura. Dubinin y Polstyanov señalan, asimismo, que la invarianza del potencial de adsorción (ϕ) con la temperatura es una característica propia de adsorbentes microporosos.

Con estas dos premisas, Dubinin y Asthakhov señalaron que la forma matemática de la teoría seguirla una distribución tipo Weibull ^[39]:

$$F(\phi) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\phi}{E}\right)^n\right)$$

Donde $F(\phi)$ es una función que hace el papel de fracción superficial no cubierta por el adsorbato, ya que a la presión relativa unidad, ϕ sería pequeño y $F(\phi)$ sería cero, mientras que, a presiones relativas bajas, ϕ sería grande y $F(\phi)$ cercano a uno; por ello, La ecuación ser podría escribir como:

$$1 - \theta = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\phi}{E}\right)^n\right)$$

Si se toma θ como (V/V_0) y aplicando logaritmos decimales se tiene:

$$\log v = \log v_0 - \frac{.0434}{E^n} \phi n$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Dubinin Astakhov, la cual se abreviará de ahora en adelante como ecuación (D.A).



Una representación de $\log V$ frente a \ln dará una línea recta, de cuya ordenada en el origen se puede deducir el volumen de microporos (V_0). El valor de n debe ser previamente ajustado siguiendo el criterio más adecuado, siendo el dado por Rand, hasta el momento, el más adecuado.

Los parámetros E y n son, en principio, los responsables de la heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbente-adsorbato. Se ha comprobado que E varía muy poco de un adsorbato a otro, para un mismo adsorbente, por lo que se ha querido ver en el parámetro n al único responsable de las variaciones de heterogeneidad superficial. De hecho, cuanto más grande sea n , el adsorbente es más microporoso, lo que se ha podido comprobar al aplicar la ecuación DA a series de carbones activos en los que se ha determinado el citado valor de n , habiéndose encontrado que éste desciende al aumentar la anchura de los microporos. El exponente n (valores menores de 4-6) afecta a la anchura de la distribución Weibull, donde ϕ se ha tomado como 5 kcal/mol para realizar los cálculos. Un valor pequeño de n implica una distribución de microporosidad heterogénea, con una amplia distribución del volumen de adsorción respecto a la energía libre de adsorción.

Por otra parte, la influencia de la energía característica ϕ en la distribución Weibull, donde n se ha tomado como 3 para hacer los cálculos. Cuanto menor es el valor de ϕ más homogénea es la estructura porosa.

Se ha sugerido los que valores de n no enteros ajustan mejor los datos de adsorción a la ecuación D.A., especialmente para carbones fuertemente activados.



No obstante, no se ha encontrado una clara correlación matemática entre el parámetro n y el grado de activación de los carbones. Sin embargo, dado que las ecuaciones D.R. y D.A. son relacionables, los parámetros D y E de ambas también lo serán. Si se supone $n = 2$ (ecuación D.R.) en la ecuación D.A. y se sustituye ϕ por su valor se tiene:

$$E=3.013 \frac{T}{\beta} \left(\frac{1}{D}\right)$$

Esta expresión muestra que n y E pueden proporcionar una idea relativa sobre la heterogeneidad superficial del adsorbente, pero no del tamaño de los microporos, al menos de forma directa.

La crítica más fuerte que se le hace a la ecuación D.A. consiste en que n es un parámetro totalmente carente de significado físico y que, además, no siempre linealiza la ecuación D.A.

En todo caso, esta modificación podría servir para corregir el efecto producido por la existencia de microporos muy pequeños en la ecuación D.R., pero nunca corregirá el efecto debido a la condensación capilar, que se produce como fenómeno diferente al especificado por la propia teoría. La teoría presenta, además, todos los inconvenientes propios de la ecuación D.R.

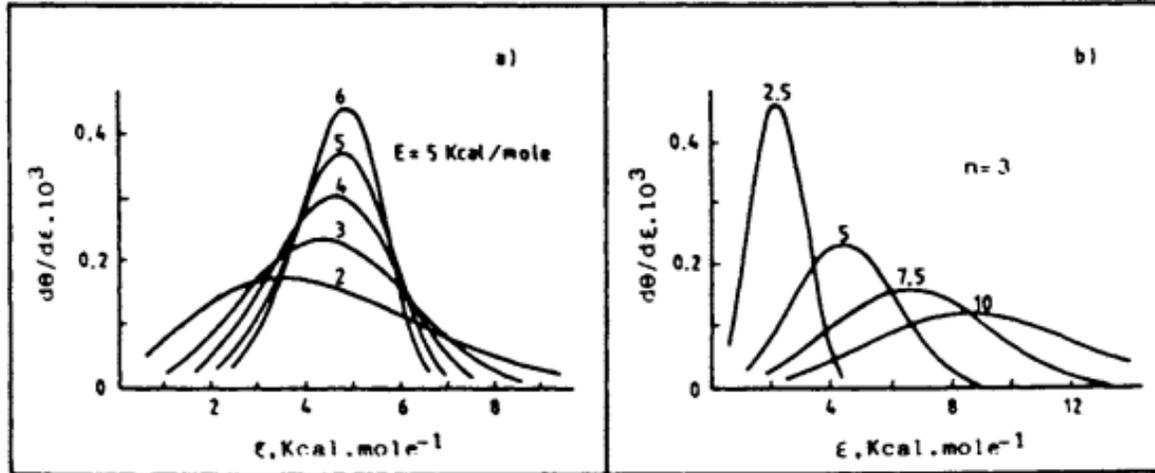


Figura 10.- Influencia de los parámetros a) n y b) ϕ en la función de distribución de Weibull.

3.7 METODO HK (HORVATH AND KAWASOME)

El método HK (Horváth and Kawazoe 1983) deduce una forma de cálculo de la distribución efectiva de poros en un carbón utilizado como tamiz molecular. La deducción del método es en base a consideraciones de termodinámica de equilibrio (cambios de energía libre de Gibbs y calores diferenciales de adsorción) junto con funciones de potencial (interacciones entre las moléculas de adsorbato y los planos del grafito). Con este método es posible obtener la distribución de tamaños de microporos de sólidos considerando las propiedades de los adsorbentes mediante un procedimiento bastante simple. El límite de aplicabilidad de este modelo es hasta 1.5 nm, ya que a mayor tamaño entrega valores erróneos.



CAPÍTULO IV:

SINTESIS

EXPERIMENTAL

DE MEMBRANAS

EN EL

LABORATORIO



4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1.1 CONDICIONES.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación No. 2, Segundo Piso de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de Zaragoza (UMIEZ), de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Las condiciones ambientales fueron las de la Ciudad de México con una presión de 585 mmHg y con una temperatura ambiente promedio de 20°C.

En la obtención de ambos sistemas mixtos (inorgánico e híbrido), la temperatura y presión fueron ambientales.

Para la obtención de los Xerogeles de Níquel, la temperatura fue de 60°C.

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

La caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación y en fase polvo a temperatura y presión ambientales, y en fase polvo a 400°, 500°C y 600°C.

Las Propiedades Texturales se llevaron a cabo a una temperatura de calcinación de 400°, 500°C y 600°C.



4.1.2 MATERIALES.

Para la síntesis del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y el sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, el material de vidriería empleado fue el que se enumera a continuación:

Tabla 3.- Material de Laboratorio utilizado en la Síntesis.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS DE LAS MEMBRANAS	
Matraz de Tres Bocas de 500 ml	Mortero de Agata
Termómetro de -20°C a 180°C	Embudo de separación
Probeta de 100 ml	Crisol de Porcelana
Pipetas Graduadas de 2 y 5ml	Soporte Universal
Perilla de Seguridad	Pinzas de Doble Presión
Matraz aforado de 100ml	Pinzas de tres dedos con nuez
Vasos de Precipitados de 25, 50 y 100 ml	Agitador Magnético pequeño

El equipo utilizado fue el siguiente:

Parillas de Agitación y Calentamiento

Reóstato

Mantilla de Calentamiento

Balanza Analítica

Mufla Programable

Estufa de Secado



Figura 11.- Equipo Eléctrico utilizados en la preparación de las Membranas.

4.1.3 REACTIVOS QUIMICOS.

Para la síntesis sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y el sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$, los reactivos químicos utilizados fueron los siguientes:

- Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$)
- Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) como disolvente
- Agua desionizada (H_2O)
- Ácido Clorhídrico (HCl)
- Precursor de Níquel Acetilacetinado $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$.



Figura 12.- Reactivos Químicos.

Para los estudios de caracterización los reactivos químicos requeridos por los equipos de caracterización de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) fueron Etanol Anhidro (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), y para el equipo de Propiedades Texturales se ocuparon Gases de Helio (He) para la desgasificación de las muestras y Nitrógeno (N_2) como adsorbato.

4.2 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS.

4.2.1 SÍNTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2

En base a los cálculos realizados y a la estequiometría de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Agua desionizada (H_2O) y Ácido Clorhídrico (HCl) a una concentración 1M en una relación molar de 0.2691: 1.031: 0.2611: 0.00019, respectivamente. Esta mezcla se procedió a calentar a una temperatura de 60°C en constante agitación durante $1\frac{1}{2}$ hora obteniendo así el Sol Stock.



Figura 13.- Sistema de Reacción para la Síntesis del Sol A2.

Posteriormente se hidrolizo la mezcla nuevamente agregando una cantidad adicional de Agua desionizada (H_2O) y solución de Ácido Clorhídrico (HCl) de acuerdo a la estequiometria, en agitación constante durante 1 hora y esperando al enfriamiento total de la mezcla.

A la solución obtenida se le agregaron 5 gr de Caolín ($Al_2 Si_2 O_5(OH)_4$), evitando la agitación de la mezcla y dejando esta en digestión durante 10 minutos efectivos, observando el enturbiamiento de la mezcla debido al polvo opaco, por lo cual se procedió a filtrar la solución con la ayuda de un embudo, obteniendo finalmente el Sol A2.



Figura 14.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

4.2.3 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (SISTEMA INORGANICO).

En un Matraz se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro ($\text{EtOH: C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Níquel $\text{Ni(C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (Mezcla A). Se dejó en agitación durante 30 minutos.



Figura 15.- Pesado del precursor de Níquel en la Balanza Analítica.



Figura 16.- Sistema de Reacción de Síntesis para el Componente Inorgánico.

Pasado el tiempo de reacción, fue adicionado el Sol de Silicio (Sol A2), y se dejó en constante agitación durante 30 min, observando una mezcla homogénea y transparente que adquirió una coloración de tonalidad verde, el cual es el color característico del Níquel.

Finalmente, la muestra obtenida del sistema mixto fue introducida en el Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750, para aumentar la viscosidad de dicha muestra, a una temperatura de 60°C, durante 12 minutos; la energía utilizada fue de 18905 Joules.

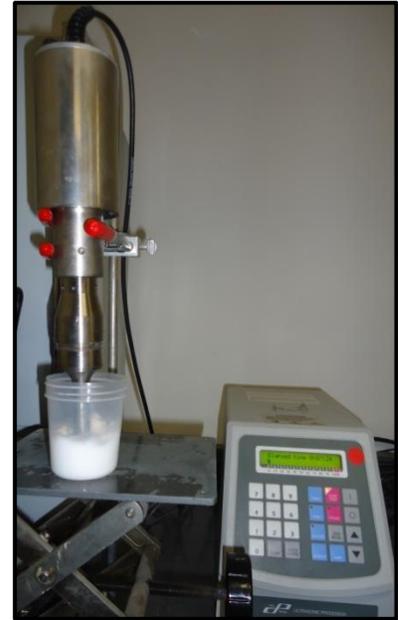


Figura 17.-Homogeinizador ultrasónico.

Finalmente se obtuvo la membrana inorgánica de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$



Figura 18.- Membrana Inorgánica de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

4.2.4 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (SISTEMA HIBRIDO).

Mediante el mismo procedimiento se preparó el Sistema Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, con la única variante que en el momento que la muestra fue sometida a Ultrasonidos de Alta Frecuencia, al sistema le fue adicionado de manera constante y pausada el componente orgánico Polydimetil-Siloxano PDMS ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$)_n, en una relación molar de 90%-10% de PDMS, obteniendo así la membrana híbrida de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ muy parecida en cuanto a la coloración de la membrana inorgánica.

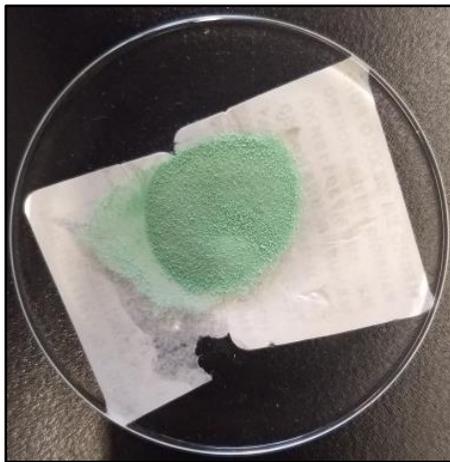


Figura 19.-Precursor de Níquel.



Figura 20.-Sistema de reacción del precursor de Níquel con el Sol A2.

Una vez obtenidas las membranas (inorgánica e híbrida) de los sistemas mixtos en base al precursor de Níquel, se procedió a realizar la caracterización por espectroscopias de Ultravioleta Visibles (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FT-IR) en fase líquida hasta que las muestras llegaran a la Gelificación, registrando los tiempos en los cuales cada una de las muestras llegó a esta etapa, los cuales se muestran en la siguiente Tabla:

Tabla 4.- Tiempo de Gelificación (envejecimiento) de los Sistema Mixtos Inorgánicos-Orgánicos de SiO₂-NiO.

SISTEMA MIXTO DE NIQUEL	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
INORGANICO	7 DIAS
ORGANICO	1 DIA

Tabla 5.- Propiedades Cualitativas de los Sistema Mixtos Inorgánicos- Orgánicos de SiO₂-NiO.

SISTEMA MIXTO DE NIQUEL	COLORACION
INORGANICO	Gel que mantiene su transparencia y su tonalidad verde.
ORGANICO	El Gel conserva su transparencia y color inicial, verde.

Una vez llegada a la etapa de Gelificación, las muestras se colocaron en una estufa de secado a 60°C, para retirar el exceso de Etanol (EtOH: C₂H₆O) presentes en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogeles.



Figura 21.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO.

Posteriormente los Xerogeles de ambas muestras obtenidas fueron triturados en un Mortero de Agata, hasta la obtención de un polvo para realizar nuevamente la caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) en esta fase.

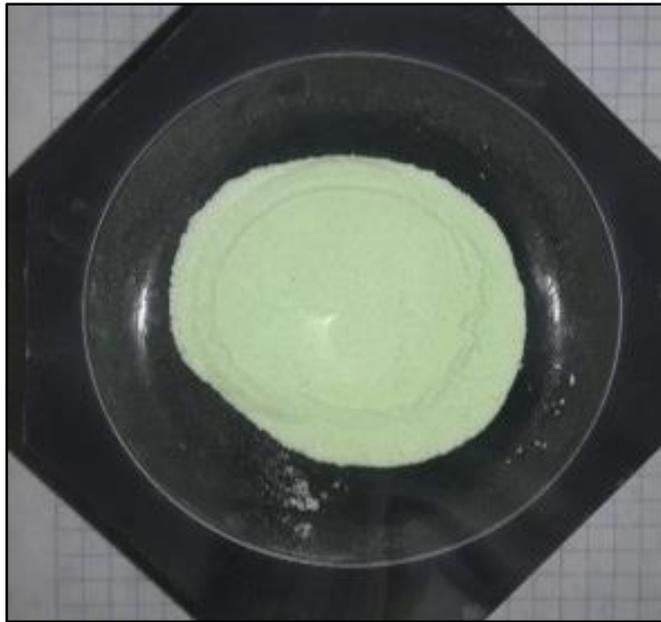


Figura 22.- Fase Polvo del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

Las muestras Inorgánicas de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ se colocaron en un Crisol de Porcelana y fueron calcinadas a una temperatura de 400° , 500° y 600°C en la Mufla programable de la Marca Vulcan, y las muestras Orgánicas $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ fueron llevadas a una temperatura de hasta 250° , 300° y 350°C ; donde las condiciones de operación de calcinación en la rampa de calentamiento fue con respecto al aumento de temperatura de 1°C por minuto hasta llegar a la temperatura deseada, donde se dejó a esta temperatura durante 3 horas, con el fin de evitar alterar las propiedades de la muestra con cambios bruscos de temperatura (Figura 23-24).



Figura 23- Calcinación de las Membranas de SiO₂-NiO (Inorgánicas e Híbridas).



Figura 24.-Mufla programable de la Marca Vulcana.

Finalmente se llevó a cabo el estudio de Propiedades Texturales a la temperatura de 400°, 500° y 600°C para los sistemas mixtos inorgánicos y 250°, 300° y 350°C para los sistemas mixtos orgánicos; determinando la isoterma de adsorción a través de los datos de presión relativa y volumen arrojados del estudio en cada una de las muestras, donde se utilizó Nitrógeno (N₂) como adsorbato y Helio (He) para la desgasificación de los materiales a 300°C. Con este estudio realizado, se pretendía obtener las áreas, diámetros y volumen de poro demostrando así la microporosidad de los materiales sintetizados.



CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO.

La caracterización se llevó a cabo a través de técnicas de identificación de materiales como la espectroscopia UV-Vis para determinar grupos funcionales de las muestras en sol y la espectroscopia FTIR para determinar los enlaces que se forman a nivel molecular para las muestras en sol y polvo.

5.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer Modelo Lambda 10 en un intervalo de 200-400 nm usando celdas de cuarzo.



Figura. 25.- Equipo de Ultravioleta Visible (UV-Vis), de la Marca Perkin Elmer, Modelo Lambda 10.

Para realizar el Análisis de las muestras se llevó a cabo la instrucción de uso de operación del equipo que se detalla a continuación:



5.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 10.

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

5.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL UV Vis.

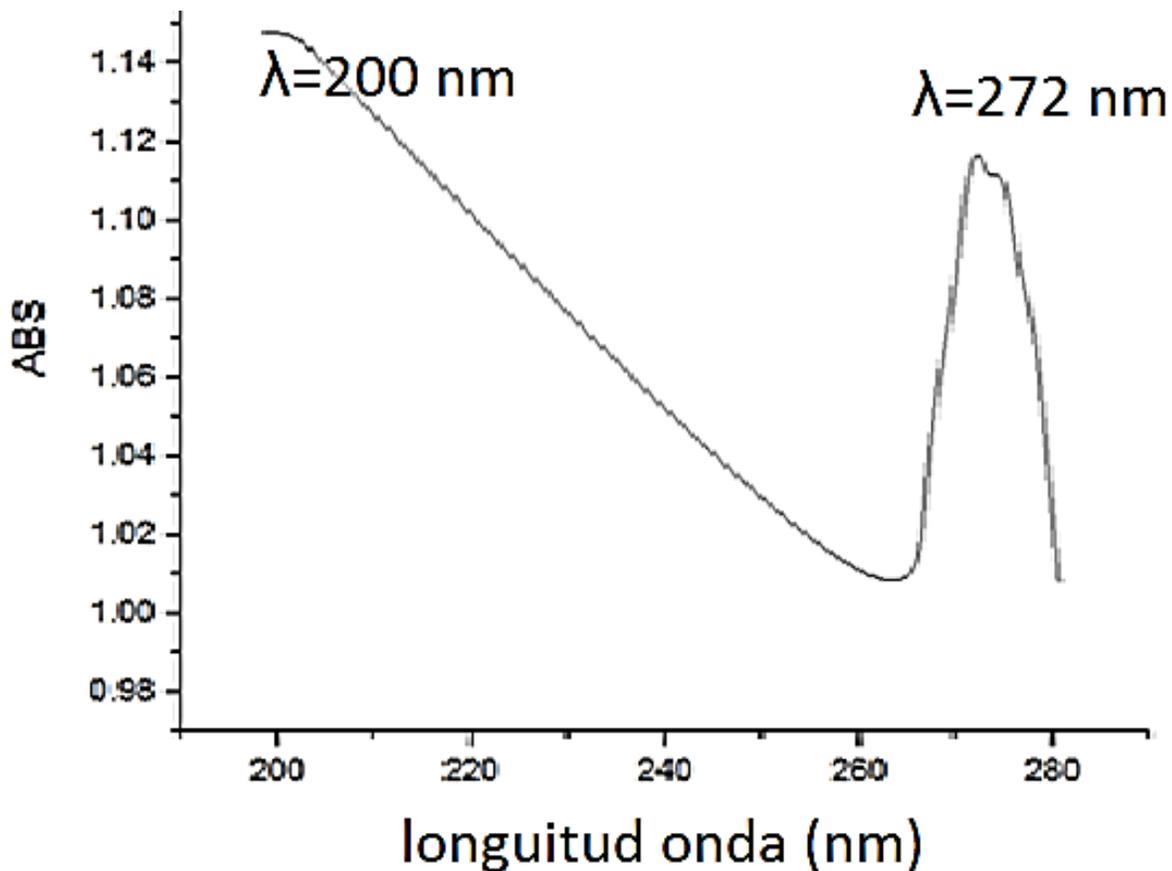
La espectroscopia UV-Vis revela los cambios que presentan las muestras durante el proceso de gelificación, la aparición y desaparición de especies consecuencia de la polimerización. En las Gráficas 1, 2, 3 y 4 se presentan los espectros de ultravioleta visible (UV-Vis) del Sistema Mixto Inorgánico–Orgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ con diferentes tiempos de gelificación y cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona, el cual pudo actuar como ligante mono y bidentado.

En el rango de longitudes de onda (nm) de 200-300 nm no hubo un color transmitido absorbido, es decir en la región ultravioleta cercana.

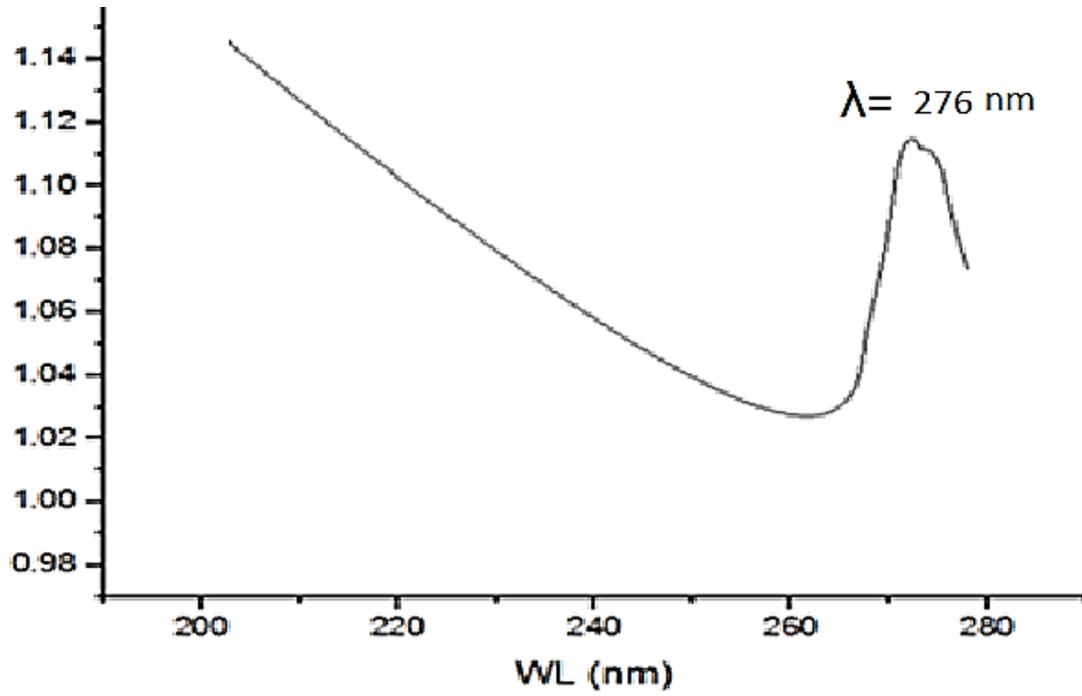
La región en el rango de 200 nm de intensidad media es por la presencia de alcohol donde tiene electrones $n \sigma^*$ de media intensidad de carácter anti-enlazante. El acacH tiene electrones π deslocalizados, y manifiesta una región característica de la región UV cercano. Esto se puede apreciar generalmente con la aparición de bandas de absorción intensas como resultado de transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$.

Donde $\pi-\pi^*$: estos orbitales se emplean en la descripción de enlaces múltiples. La región correspondiente a los mismos son aquellas colaterales al eje del enlace.

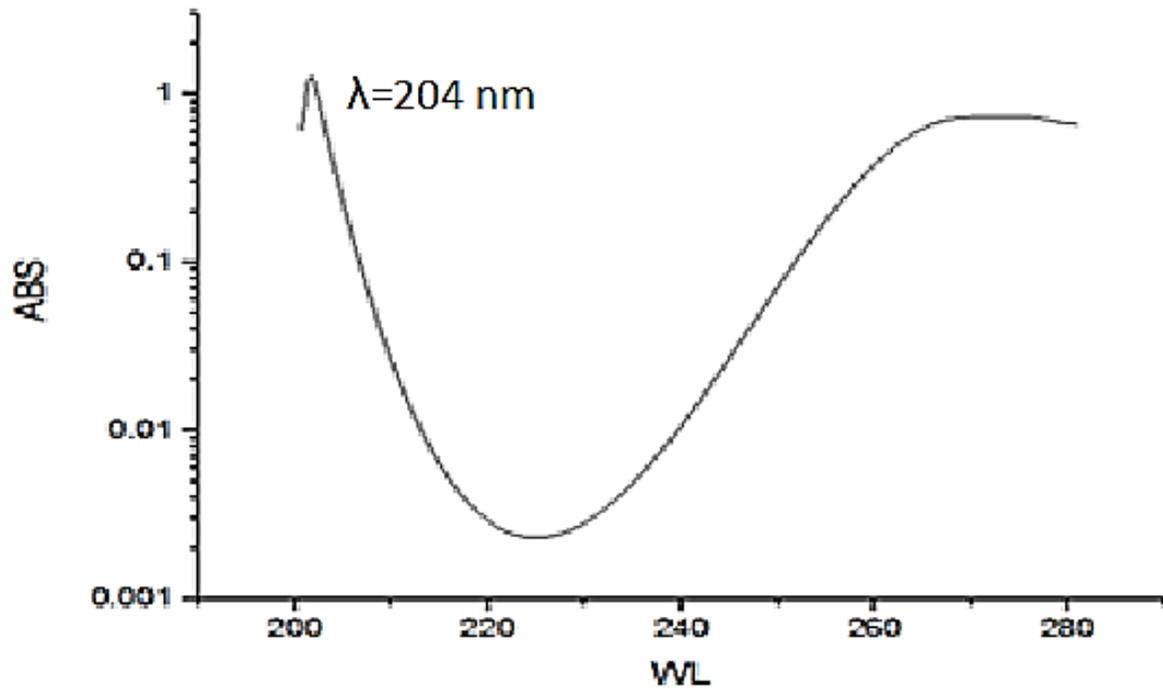
Grafica 1.- Espectro de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, Recién Preparado.



Grafica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Orgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$ Recién Preparado.



Grafica 3.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, con un día de preparación.



Grafica 4.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, con seis días de preparación.

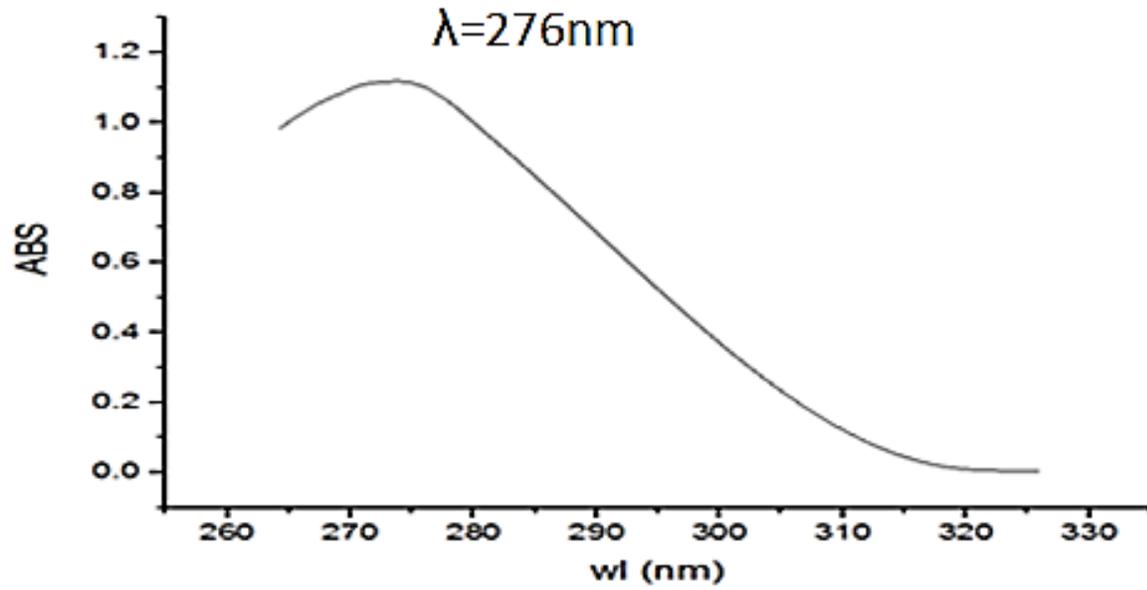




Tabla 6.- Determinación de la presencia de Sustancias por Espectroscopia UV-Vis para las Membrana de SiO₂-NiO después de varios días de Polimerización.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS CON RESPECTO AL ESTUDIO DE UV-Vis				
SISTEMA DE SiO ₂ -NiO	DÍAS DE POLIMERIZACIÓN DEL GEL	NO. DE BANDAS	LONGITUD DE ONDA (nm)	ABSORBANCIA (u.a.)
Membrana Inorgánica	Recién preparado	2	200	1.15
			272	1.12
	1er Día	1	204	1.1
	7mo. Día	1	276	1.13
Membrana Híbrida	Recién preparado	1	276	1.12

5.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Se utilizó un Espectrofotómetro Varian 640-IR usando el accesorio de placas de platino.



Figura 26.- Equipo de FT-IR, de la Marca Varian Modelo 640.

Para realizar el Análisis de las muestras se llevó a cabo la instrucción de uso de operación del equipo que se detalla a continuación:

5.4 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.

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

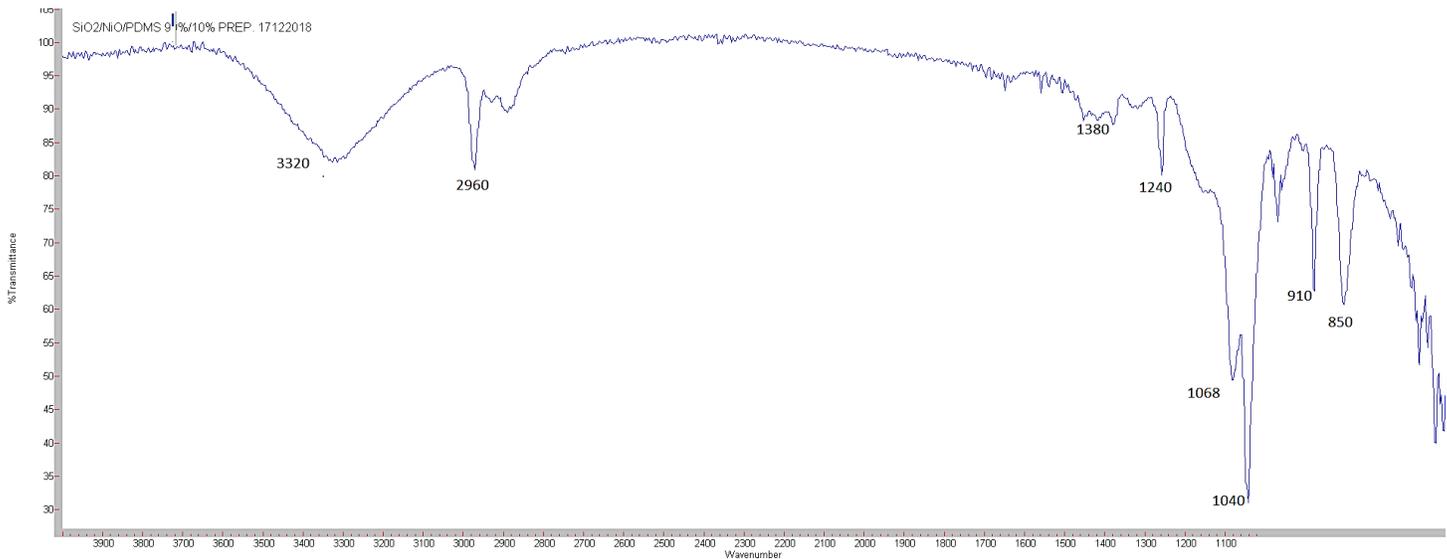
4. Colocar el material, y hacer correr la muestra nuevamente.
5. En el software se obtienen los gráficos, que permitirán observar los enlaces presentes en la muestra.

5.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA FT-IR

La finalidad de la caracterización FTIR es proporcionar información preliminar de la identidad y estructura de la molécula y de comprobar experimentalmente si la polimerización de las especies químicas es la esperada teóricamente

La región utilizada fue de Mediano IR 3000-2500 nm (4000-400 cm^{-1}), debido a las condiciones del equipo y los requerimientos para este trabajo.

Grafica 5.- Espectro FT-IR correspondiente al sistema mixto orgánico de SiO_2 -NiO-PDMS.





En la grafica 5 se muestra el espectro de IR en fase sol del sistema SiO₂-NiO-PDMS (sistema orgánico), en una relación molar 90%-10 % con un día de preparación de la muestra. El sistema mixto presenta bandas a 3320 cm⁻¹, que corresponden a la tensión del enlace de OH unido al silicio, a lo cual se puede inferir que es debido a la presencia de etanol en el proceso de síntesis de las muestras.

La siguiente banda de mediana intensidad de 2960 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH₃. Las bandas de gran intensidad correspondientes a 1068 cm⁻¹ se deben al enlace Si-O-Ni. Las bandas intensas de 1040 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de deformación y presencia de Si-O₂. Las bandas en 910 cm⁻¹ se presentan por el estiramiento de Si-OH. Las bandas en 850 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones en los anillos Si-O. La banda de 1240 cm⁻¹ se debe a la presencia del PDMS.

Tabla 7.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Orgánico de SiO₂-NiO, en Fase Sol.

MEMBRANA ORGANICA DE SiO ₂ -NiO	
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
	FASE SOL Y FASE POLVO
Banda de tensión del enlace OH unido al silicio	3320
Vibración de tensión asimétrica y simétrica del CH₃	2960
Estiramiento del Si—OH	910-935
Banda correspondiente Si-O-Ni	1068
CH=CH trans	1030-1040
Anillo Si—O	850
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si	1068
Vibración de deformación y presencia de Si-O₂	1040
Presencia de PDMS	1240

En la gráfica 6 se muestra el espectro de IR de la muestra en fase sol del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (sistema mixto inorgánico), en una relación molar 90%-10% con un día de preparación. El sistema presenta las mismas bandas que el sistema orgánico, con bandas a 3320 cm^{-1} , que corresponden a la tensión del enlace de OH unido al silicio, esto pudiendo ser debido a la presencia de etanol en el proceso de síntesis de los sistemas.

La siguiente banda de mediana intensidad de 2960 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH_3 . Las bandas de gran intensidad correspondientes a 1068 cm^{-1} se deben al enlace Si-O-Ni. Las bandas intensas de 1040 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación y presencia de Si-O_2 . Las bandas en 990 cm^{-1} se deban a la presencia del Si-O_2 . Las bandas en 850 cm^{-1} corresponden a las vibraciones en los anillos Si-O.

Grafica 6.- Espectro FT-IR correspondiente al sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

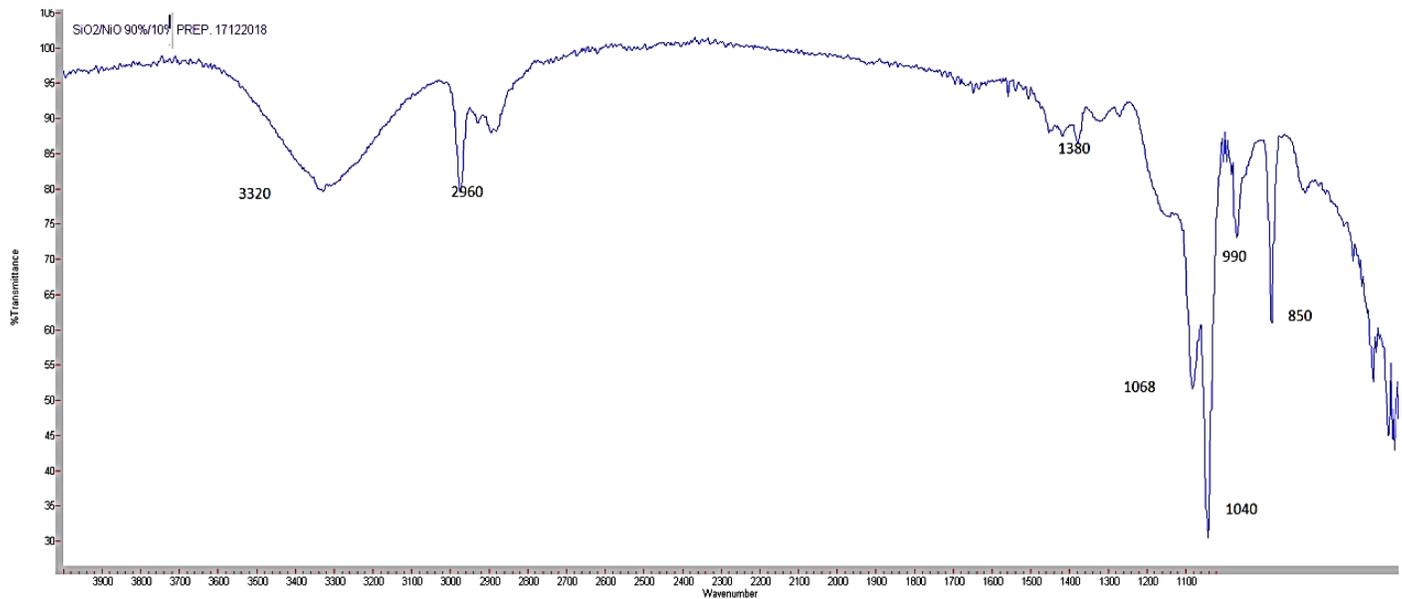
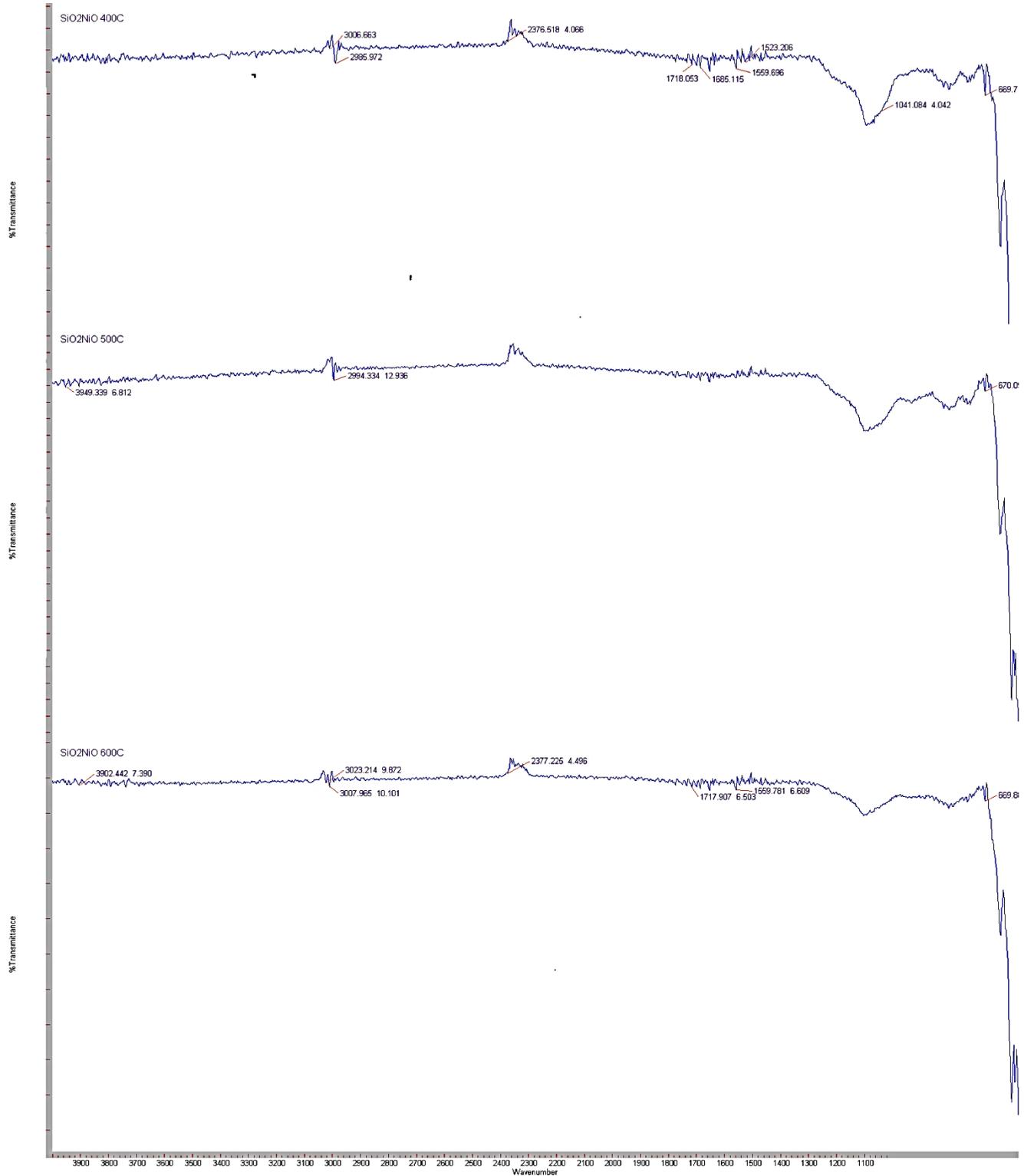




Tabla 8.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, en Fase Sol.

MEMBRANA INORGANICA DE SiO ₂ -NiO	
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
	FASE SOL Y FASE POLVO
Banda de tensión del enlace OH unido al silicio	3320
Vibración de tensión asimétrica y simétrica del CH₃	2960
Presencia del Si-O₂	990
Banda correspondiente Si-O-Ni	1068
CH=CH trans	1030-1040
Anillo Si—O	850
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si	1068
Vibración de deformación y presencia de Si-O₂	1040

Grafica 7.- Espectros FTIR correspondientes al sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ a 400°C , 500°C y 600°C .





En la gráfica 7, se muestra el espectro de FTIR del sistema mixto inorgánico de SiO₂-NiO llevado a una calcinación de 400°C observando bandas de muy baja intensidad a 2985cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH₃. También se presenta una banda de mediana intensidad en la región de 1041cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de deformación y presencia de SiO₂. En nuestro espectro se muestran picos de muy baja intensidad que corresponden a sobre tonos.

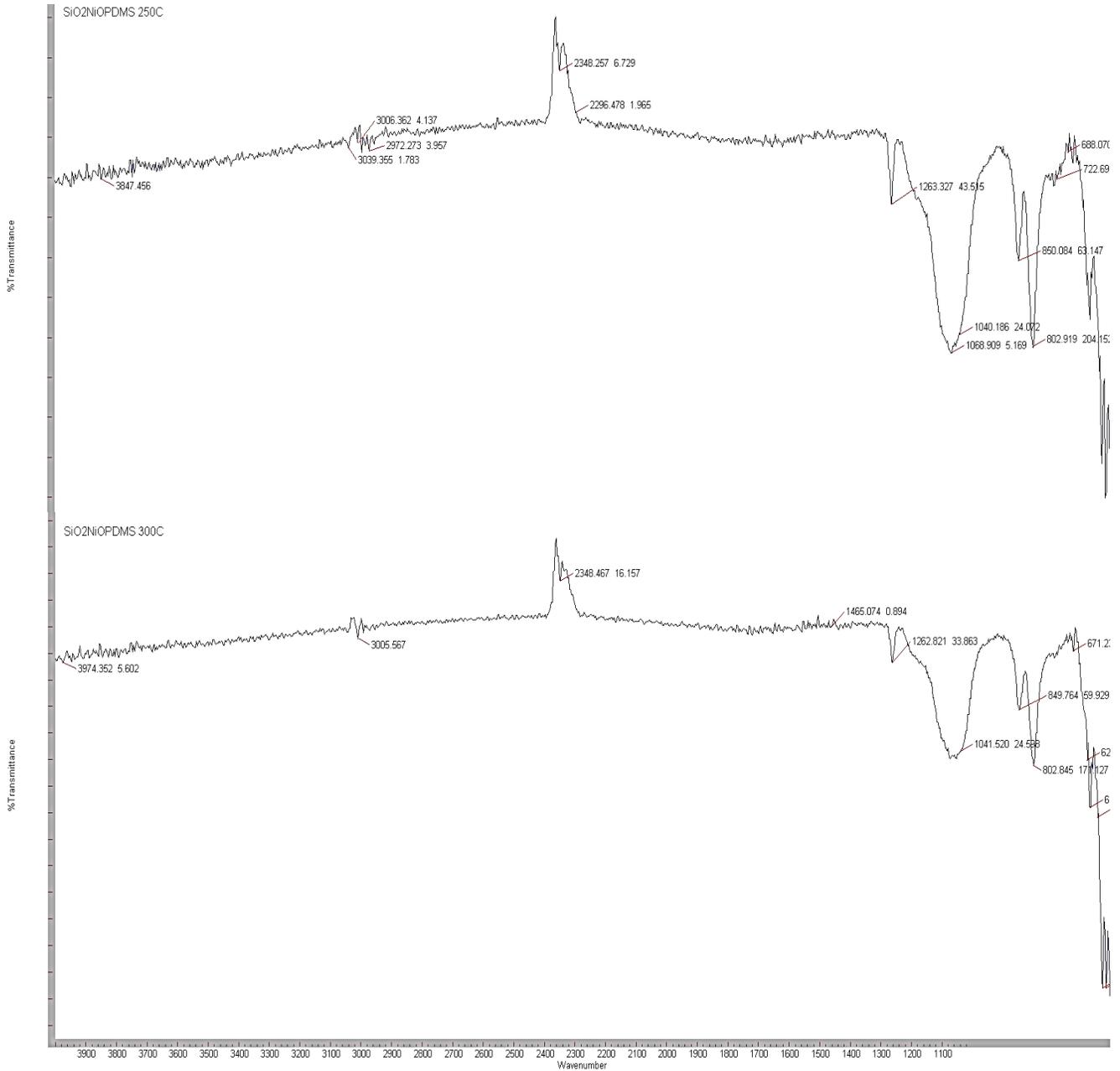
El espectro FTIR del sistema mixto inorgánico de SiO₂-NiO llevado a una temperatura de calcinación de 500°C muestra una disminución de espectros y poco ruido, la banda de 1080 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de deformación y presencia de Si-O₂.

Por último, el espectro de FTIR del sistema de SiO₂-NiO llevado a una calcinación de 600°C muestra poca presentación en el espectro y poco ruido, solo presentando un pico de baja intensidad en la banda de 1080 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de deformación y presencia de Si-O₂.

Tabla 9.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, en Fase Polvo.

MEMBRANA INORGANICA DE SiO ₂ -NiO	
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
	FASE SOL Y FASE POLVO
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃	2985
Estiramiento del Si—OH	1080
Vibraciones de deformación y presencia de SiO ₂	1041

Grafica 8.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Orgánico de SiO₂-NiO con PDMS a 250 °C y 300 °C.





En la gráfica 8 se muestran los espectros de SiO₂-NiO con PDMS llevado a la temperatura de calcinación de 250°C y 300°C, mostrando mucha similitud entre las bandas, solo variando la intensidad de estas, se muestra un pico de baja intensidad en la banda de 1262 cm⁻¹ en la zona de huella digital que muestran enlaces simples y la presencia de PDMS. Las bandas de mediana intensidad de 1041 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de deformación y la presencia de Si-O₂. Las bandas en 849 cm⁻¹ corresponden al anillo Si-O₂.

Tabla 10.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Orgánico de SiO₂-NiO, en Fase Polvo.

MEMBRANA ORGANICA DE SiO ₂ -NiO	
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
	FASE SOL Y FASE POLVO
Presencia del PDMS	1260
Vibraciones de deformación y presencia de SiO₂	1041
Estiramiento del Si—OH	910-935
CH=CH trans	1030-1040
Anillo Si—O	850

En la siguiente figura se muestra un espectro FT-IR del SiO₂ con las bandas representativas en su forma natural (cuarzo).

Figura 27.- Espectros del SiO₂ reportados en la literatura.

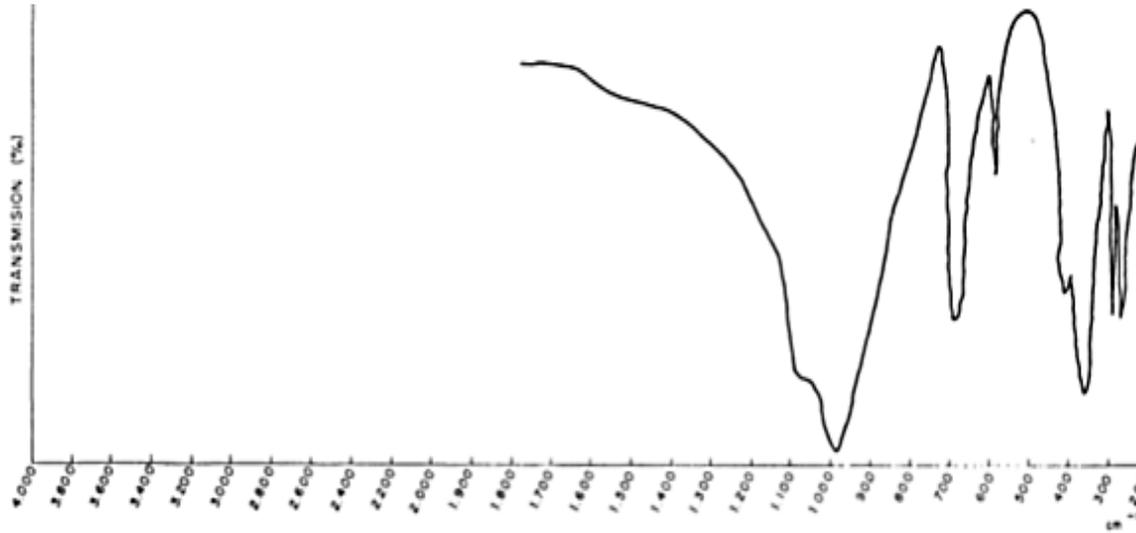
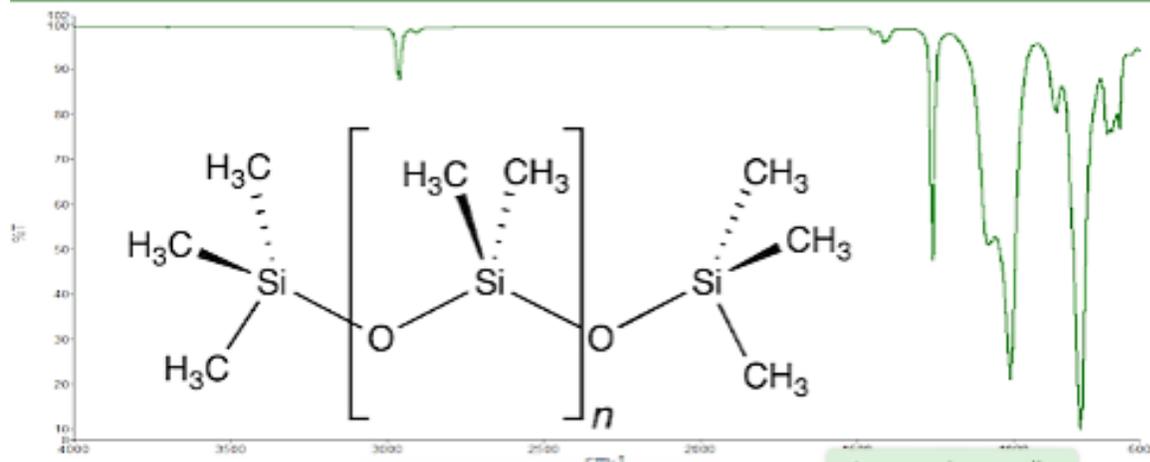


Fig. 22.—SiO₂ ; cuarzo.

En la siguiente figura se muestra el espectro FT-IR con las bandas mas representativos del (Polidimetilsiloxano).

Figura 28.- Espectros del PDMS reportados en la literatura.

PDMS	Polydimethylsiloxane
Tg(°C): -130 to -120	CpJ/(g*K): 1,3 to 1,5
Tm(°C): -50 to -40	ΔH _f (J/g): 35
Td(°C): 530	



5.6 CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LAS MEMBRANAS.

Las propiedades texturales de adsorción-desorción de las muestras calcinadas a 400°, 500° y 600°C fueron obtenidas en el analizador Bel Sorp Mini II y el desgasificador: Bell Prep II, el equipo utilizado es de la marca BEL-JAPAN.



Figura 29.- Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.

Para realizar el Análisis de las muestras se llevó a cabo la instrucción de uso de operación del equipo que se detalla a continuación:



5.6.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ANALIZADOR BELL SORP MINI II.

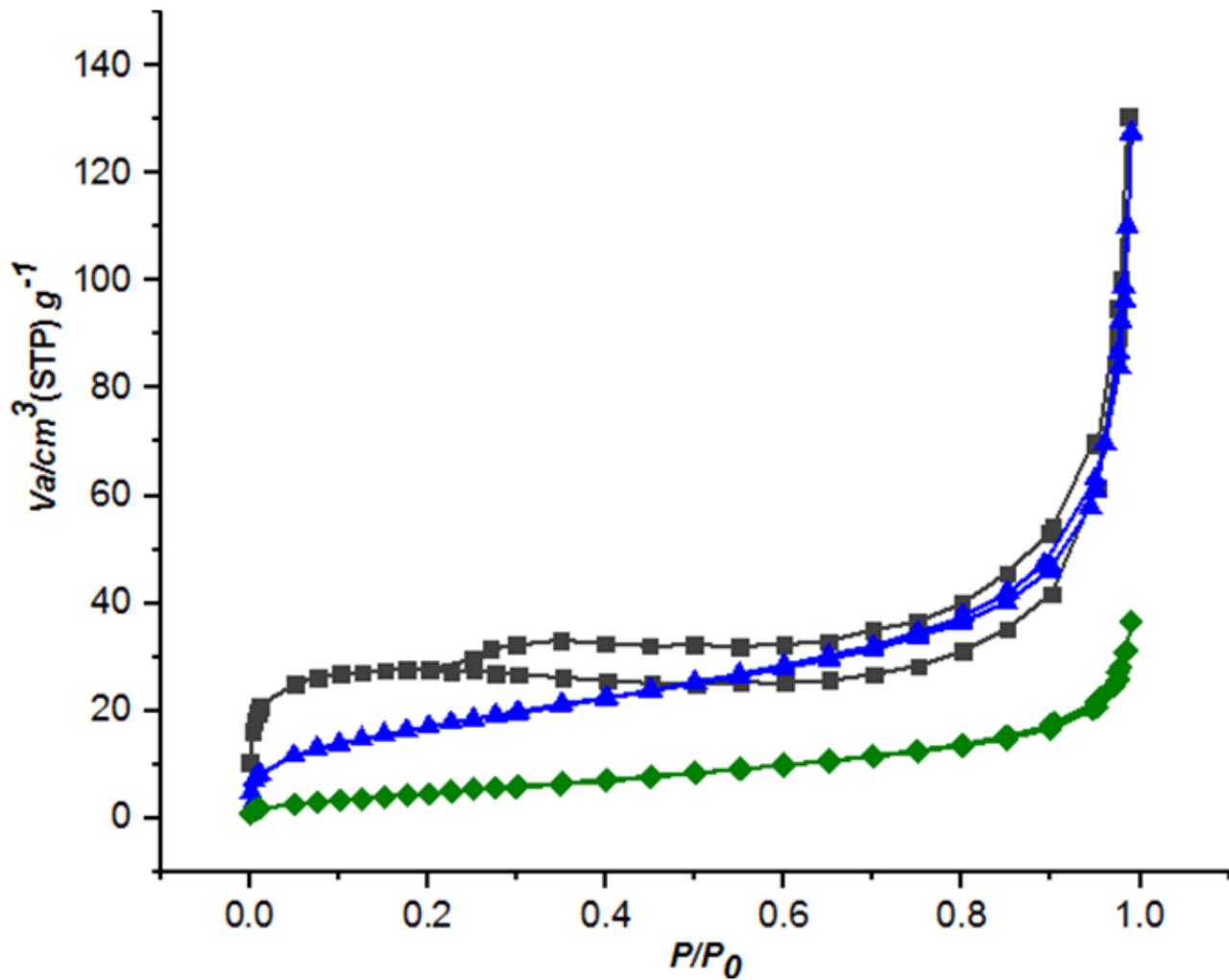
1. Para la preparación de la muestra, esta tiene que ser colocada en el desgasificador Bell Prep, la cual estará en contacto con Helio a una temperatura de 300°C durante un lapso de 3 horas.
2. Posteriormente, en el equipo Bell Sorp Mini II es colocado el Nitrógeno, el cual estará en contacto con la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

Es importante destacar que los resultados obtenidos para el sistema mixto orgánico no mostraron adsorción-desorción en las muestras, quizás porque las condiciones de temperatura en el cual debe ser tratado el sistema mixto orgánico de SiO₂-NiO-PDMS no debe exceder los 100°C y para una aplicación como membrana de separación de gases industriales nuestra investigación requiere temperaturas más allá de los 400°C.

5.6.2 INTERPRETACION DE LAS ISOTERMAS OBTENIDAS EN EL ANALIZADOR BELL-JAPAN.

El estudio de área de los materiales producidos se ha determinado por el análisis de adsorción- desorción de nitrógeno.

Grafica 9.- Isoterma de adsorción-desorción correspondiente al sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ a 400°C , 500°C y 600°C .





En base a los datos de las Isotermas obtenidas de adsorción-desorción, se determinaron otras propiedades texturales del sistema, destacando el diámetro de poro promedio de las muestras el cual es de interés para poder determinar el tipo de gases industriales que esta membrana de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ puede purificar en función del diámetro cinético de los gases industriales que son ya reportados en la bibliografía. En la siguiente tabla se presentan las principales propiedades características del sistema mixto.

Tabla 11.- Volumen de Poro (V_p) y Diámetros de Poro del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

ANALISIS COMPARATIVO DEL SISTEMA MIXTO INORGANICO A DIFERENTES TEMPERATURAS CON RESPECTO A SUS PROPIEDADES TEXTURALES			
SISTEMA DE $\text{SiO}_2\text{-NiO}$	Volumen de Poro Total (cc/gr)	Diámetro de Poro Promedio (Å)	Diámetro del poro (Å)
400°C	1.138E-01 cc/g para poros más pequeños que 1957.2 Å (diámetro), en $P/P_0 = 0.99010$	2.276E + 01	1.7400E + 01
500°C	3.756E-02 cc/g para poros menores a 2174.2 Å (diámetro), en $P/P_0 = 0.99110$	2.416E + 01	1.7400E+01
600°C	7.571E-02 cc/g para poros menores a 2174.2 Å (diámetro), en $P/P_0 = 0.98610$	1.071E+02	1.9200E+01

En base al diámetro cinético de Gases Industriales reportados en la Tabla 1, y al diámetro de poro reportado de las muestras de un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, los tipos de gases industriales que esta membrana puede separar son aquellos que estén combinados con Helio (diámetro cinético= 0.27nm) e Hidrogeno (diámetro cinético= 0.289nm).



Cabe destacar que el Proceso Sol Gel permite modificar el tamaño de poro de las muestras en función de las reacciones de síntesis, pero esta es una primera aproximación que se puede tomar como referencia para modificaciones futuras y posibles mejoras para que separe otros gases. A continuación se muestran otros datos de volumen y tamaño de poro de las muestras mixtas de SiO₂-NiO.

Tabla 12.- Resumen del Volumen de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 500°C.

DATOS DEL VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO ₂ -NiO a 500°C, CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Método BJH Adsorción acumulada	Volumen de poros= 1.691E-01 cc/g
BJH Método Desorción acumulada	Volumen de poros= 4.297E-03 cc/g
Método DH	Volumen de poros de adsorción acumulada= 7.301E-02 cc/g
Método DH Desorción acumulativa	Volumen de poros= 1.818E-03 cc/g
Método del t-Micro	Volumen de poros= 1.387E-02 cc/g
Método DR	Volumen de micro poros= 9.428E-02 cc/g
Método HK	Volumen acumulado de poros= 3.330E-02 cc/g
Método SF	Volumen acumulado de poros = 3.340E-02 cc/g

Tabla 13.- Resumen del Tamaño de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 500°C.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO ₂ -NiO a 500°C, CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Método BJH	Diámetro de poro de adsorción= 7.460E + 00 Å
Método BJH	Diámetro del poro= 2.732E + 01 Å
Método de diámetro de poro de adsorción	DH= 7.460E + 00 Å
Método de desorción de diámetros de poro de DH	DH= 1.470E + 03 Å
Método de DR	Micro ancho de poro= 7.316E + 01 Å
Método DA	Diámetro del poro= 1.740E + 01 Å
Método HK	Ancho de poro= 9.125E + 00 Å
Método SF	Diámetro de poro= 1.237E + 01 Å

Tabla 14.- Resumen del Volumen de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 600°C.

DATOS DE VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO ₂ -NiO a 600°C, CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Método BJH Adsorción acumulada	Volumen de poros= 8.272E-02 cc/g
BJH Método Desorción acumulada	Volumen de poros=7.702E-02 cc/g
Método DH	Volumen de poros de adsorción acumulada= 3.505E-02 cc/g
Método DH Desorción acumulativa	Volumen de poros= 3.262E-02 cc/g
Método del t-Micro	Volumen de poros= 0,000E + 00 cc/g
Método DR	Volumen de micro poros= 1.543E-02 cc/g
Método HK	Volumen acumulado de poros= 8.244E-03 cc/g
Método SF	Volumen acumulado de poros = 8.628E-03 cc/g



Tabla 15.- Resumen del Tamaño de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 600°C.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO ₂ -NiO a 600°C, CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Método BJH	Diámetro de poro de adsorción= 2.263E + 01 Å
Método BJH	Diámetro del poro= 3.408E + 01 Å
Método de diámetro de poro de adsorción	DH= 1.115E + 03 Å
Método de desorción de diámetros de poro de DH	DH= 1.156E + 03 Å
Método de DR	Micro ancho de poro= 6.136E + 01 Å
Método DA	Diámetro del poro= 1.920E + 01 Å
Método HK	Ancho de poro= 9.925E + 00 Å
Método SF	Diámetro de poro= 1.458E + 01 Å



5.7 ANALISIS DE RESULTADOS.

En este apartado se hace referencia al análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, haciendo hincapié en la obtención de materiales de sistemas mixtos (inorgánicos-orgánicos) de silicio y níquel, y posteriormente se realiza el respectivo análisis de los gráficos obtenidos por medio de la espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Para la síntesis de los sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$ fue necesario hacer uso de la teoría aprendida a lo largo de nuestra carrera profesional para determinar la estequiometría adecuada para las reacciones presentes en nuestro sistema y con ello se planteó una propuesta en las cantidades a utilizar de los precursores iniciales; y a través de la experimentación en la síntesis a escala micro en el laboratorio, se determinó el ocupar en los sistemas una relación molar 90%-10%, ya que estas cantidades presentaban en los sistemas una estabilidad química sin precipitación de las disoluciones obtenidas.

Aplicando la metodología Sol Gel se observó de manera cualitativa la homogeneidad y transparencia de los sistemas mixtos las cuales son características principales de este método, apreciando que ambas muestras de Níquel se tornaban a una coloración verde; así mismo se apreció la etapa de gelificación de ambos sistemas debido a la evaporación del agua y etanol presentes en la muestras obteniendo los correspondientes Xerogeles de Níquel.



Mediante el análisis por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis) se pudo observar por medio de los gráficos, el avance de la polimerización obtenido en el sistema tanto inorgánico como híbrido, observando que el sistema inorgánico tardó 7 días más su gelificación en comparación con el sistema híbrido; todo esto como consecuencia de la aparición y desaparición de especies químicas presentes los dos sistemas los cuales se realizaron a temperatura ambiente; aplicando la teoría consultada en la bibliografía para obtener buenos resultados

Para el análisis por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se pudo observar la presencia de los enlaces Si-O-N presentes en las muestras, gracias a las vibraciones de las moléculas que es la base fundamental de FTIR y con esto poder determinar los grupos funcionales presentes en nuestro sistema mixto tanto inorgánico como híbrido de SiO₂-NiO.

Dentro del espectro se observa el rango de las bandas donde se localizan ciertos grupos funcionales como enlaces de OH, alcanos y polímeros como lo es el silicio, localizando los enlaces Si-O y Si-O-Ni, donde intensificaron un poco cuando la temperatura de calcinación aumento. Comprobando la presencia evidente del enlace Si-O. El precursor níquel no se observó en los espectros, ya que el equipo utilizado no permite la detección de metales.

Por medio de la Isoterma de adsorción-desorción se determino el diámetro de poro de las muestras, observando así que tienen un diámetro de 2.276E+01Å, 2.416E+01Å y 1.071E+02Å para las temperaturas de 400°, 500° y 600°C, respectivamente. A través de los datos arrojados se concluye que este sistema mixto de SiO₂-NiO solo puede ser funcional como membrana para la separación de gases industriales que estén combinados con Helio (diámetro cinético= 0.27nm) e Hidrogeno (diámetro cinético= 0.289nm).



Es importante señalar que la muestra de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$ no mostro resultados en el estudio para la obtención de la Isotherma de adsorción-desorción donde se deduce que posiblemente la calcinación en las muestras no debe de ser llevada a cabo, y este sistema debe ser tratado a la temperatura de síntesis (60°C).

Finalmente, se determina que el tamaño de poro de las muestras de un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ es funcional como membrana para la separación de Gases Industriales, sobre todo para aquellos que están en combinación con H_2 y He ; y también es importante resaltar que la metodología de síntesis (Proceso Sol Gel) permite precisamente modificar el tamaño de poro de los materiales, controlando ciertas variables en las reacciones presentes.



5.8 CONCLUSIONES

Se logró el objetivo planteado al principio de este proyecto de investigación, el cual era el obtener un sistema mixto inorgánico-orgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ aplicando como metodología experimental al proceso Sol-Gel y con esto realizar técnicas de análisis por medio de espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Es importante mencionar que aunque nuestro sistema inorgánico no contaba con PDMS, con el transcurso del tiempo de gelificación este sistema mostro ser un material homogéneo y transparente, cuyas propiedades resultantes fueron óxidos inorgánicos con superficies porosas.

En base a las técnicas utilizadas (espectroscopias UV-Vis y FT-IR), podemos concluir que el sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (inorgánico) y el sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-NiO-PDMS}$ (híbrido) puede ser obtenido por la metodología Sol-Gel aplicando la correcta estequiometria molecular, confirmando su posible aplicación como membrana para separar gases industriales, particularmente para la separación de H_2 y He.



BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Ai Qin Zhang, Rongbin Zhang, Ning Zhang, Sanguo Hong, Ming Zhang. (2010). Kinetics and Catalysis
- [2] Marina A. Ermakova, Dmitry Y. Ermakova, Applied Catalysis A: General. Volume 245, Issue 2, 10 June 2003, pages 277-288.
- [3] Keane Mark A., Applied Catalysis A: General. Volume 271, Issue 1-2, 10 September 2004, pages 109-118.
- [4] J. R. Anderson, Structure of metallic Catalysts.
- [5] Barrer RM (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London.
- [6] Davis ME (2002) Nature 417:813.
- [7] Andrea H.F. (2015) “Propiedades Texturales obtenidas de un arreglo en la isoterma de adsorción” p.93.
- [8] Brunauer S., Emmett P.H y Teller E. (1938). “J. Amer. ChemSoc.” p.60, 309.
- [9] Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P.P.,(1951) “J. Amer. Chem. Soc.”, p.73,373.
- [10] Tena, A., Marcos-Fernandez, A., Lozano, A.E., de la Campa, J.G., de Abajo, J., Palacio, L., Pradanos, P., Hernández, A.(2013) Thermally Segregated Copolymers with PPO Blocks for Nitrogen Removal from Natural Gas, Industrial and Engineering Chemistry Research.
- [11] A. Hernández, F. Tejerina, J.I. Arribas, L. Martínez, F. Martínez (1990) “Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis reversa”, Universidad de Murcia, España, 34-67
- [12] C. J. D. Fell, (1995) “Membrane Separations Technology: Principles and Applications”, Membrane Science and Technology Series, eds. R. A. Noble and S. A. Stern, Elsevier, 19-35.
- [13] Bertelle S, Gupta T, Roizard D, Vallieres C, Favre E.(2006) “Study of Polymer-Carbon mixed matrix membranes for CO separation from flue gas”, Laboratories des Sciences du Génie Chimique, France, 401-402.
- [14] Mulder, M.,(1992) Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [15] PERRY,(2003) H. Manual del Ingeniero Químico (4ª ed.). Madrid, España: Mc Graw Hill.
- [16] Phillip C. Wankat. (2008). Ingeniería de procesos de separación. México: Pearson Educación.
- [17] Bradley D.C., Mehrotra R., and Glaur D.(1978). Metal Alkoxides



- [18] Schroeder H., Phys.(1990) Thin Films. p. 87-141
- [19] Brinker C.J and Schenger G.W.(1990). Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, ea. Academic Press
- [20] J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa G., E de la Rosa, J. Francisco M.(2003). Journal of Luminescence. 102-103. pp 504-509.
- [21] Hench L.L. and West J.K., The Sol-Gel Process.J. Chem. Rev., 1989: pp36.
- [22] Long J.W., Stroud K.E.S.-L.R.M., and Rolison D.R.(2000) Electrochem.Solid-State Lett pp 453.
- [23] Aelion A., Loebel A., and Eirich F., J. Am.(1950) Chem. Soc. pp 72
- [24] White W.B. and Minster D.G., J. (1986).Non-Cryst. Solids. pp. 67, 177
- [25] Orcel G., et al., J.(1988) Non-Cryst. Solids.pp. 105.
- [26] Corriu R.J.P. and Trong Anh N., Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials (2009) United Kingdom: John Wiley & Sons.
- [27] Anderson J.A. and Fergusson C.A.(1999) Surface and bulk properties of silica zirconia mixed-oxides: acid vs base catalysed condensation.Journal of Non-Crystalline Solids, pp. 177-188.
- [28] Wen X.-F.(2011) et al., Organic –inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol –gel derived materials in emulsion. Applied Surface Science. pp.991-998
- [29] Nieves, A. (s.f.). Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimetría de biomoléculas. Córdoba España.
- [30] Hernández. (2002). Introducción al análisis experimental
- [31] H.F., A. (2015). Propiedades Texturales obtenidas de un arreglo en la isoterma de adsorción.pp 93.
- [32] F.A.L., D. (1992). Fluid transport and pore structure. Academic press
- [33] López, R. H. (2004). Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte . San Luis, Argentina
- [34] R.E., C. (1961). Flow of fluids through porous material . *Van Nostrand Reinhold*.
- [35] D.A. (2002)Smog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid



[36] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. and Teller E., J. Am. (1940) Chem. Soc. 62, 1723.

[37] S. J. and Sing K. S. W.(1982) Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition, Academic Press.

[38] *DUBININ*, M.M.(1940) *TIMOFEYEV*, D.P. y *ZAVERINA*, E.D.; Is. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk., pp. 670

[39] *WEIBULL*, W.(1950) Appl. Mech., 18, 293



GLOSARIO

Absortividad. - La absortividad de una solución es la cantidad de luz que ésta es capaz de absorber. Es la relación entre su absorbancia y la concentración de la solución por la longitud de la celda en la cual se halla dicha solución, ya que ésta es la trayectoria que la luz debe atravesar

Agente quelante. - También llamado secuestrante, o antagonista de metales pesados, es una sustancia que forma complejos fuertes con iones de metales pesados. A estos complejos se los conoce como quelatos, y generalmente evitan que estos metales pesados puedan reaccionar.

Coloidal. - Es un sistema formado por dos o más fases, principalmente: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas.

Criogénico. - Criogenia producción de temperaturas muy bajas

Espectrometría. - Es la técnica espectroscópica para tasar la concentración o la cantidad de especies determinadas. En estos casos, el instrumento que realiza tales medidas es un espectrómetro o espectrógrafo.

Gel. - es una red rígida interconectada con poros de dimensiones menores al micrómetros y cadenas poliméricas las cuales tienen longitud mucho mayor que un micrómetro

Osmosis. - Es un proceso físico-químico que hace referencia al pasaje de un disolvente, aunque no de soluto, entre dos disoluciones que están separadas por una membrana con características de semipermeabilidad. Estas disoluciones, por otra parte, poseen diferente concentración.

Per vaporación. - Es un proceso de separación en el cual una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana no porosa Perm selectiva. Un componente se transporta a través de la membrana preferentemente y se evapora en el lado corriente debajo de la membrana saliendo



como vapor.

Sol. - Es una suspensión coloidal de partículas dispersas en un líquido y un aerosol es una suspensión coloidal de las partículas suspendidas en un gas (niebla si las partículas son líquidas o humo si las partículas son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotas de líquido en otro líquido.

Sorción. - f. fís. y quím. Retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de absorción, adsorción, intercambio iónico y diálisis.



NOMECLATURA Y SIMBOLOS

<i>AcacH</i>	<i>Acetil acetona</i>
<i>AC</i>	<i>Acetato de Celulosa</i>
<i>Cp</i>	<i>Calor específico</i>
<i>DA</i>	<i>Dubinin-Astakhov</i>
<i>FT-IR</i>	<i>Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier</i>
<i>HK</i>	<i>Horváth-Kawazoe</i>
<i>Nm</i>	<i>Nanómetros</i>
<i>P</i>	<i>Presión</i>
<i>PDMS</i>	<i>Polidimetilsiloxano</i>
<i>SiO₂</i>	<i>Dióxido de silicio</i>
<i>Tg</i>	<i>Rango de temperaturas sobre la transición</i>
<i>TGA</i>	<i>Termo gravimétrico</i>
<i>UV- Vis</i>	<i>Espectroscopia ultra visible</i>



LISTA DE FIGURAS.

Figura 1.- Separación distintos Gases a través de una Membrana.

Figura 2. Clasificación de membranas según su estructura.

Figura 3.- Proceso Sol-Gel.

Figura 4.- Reacciones que ocurren en el Proceso Sol-Gel.

Figura 5. -Diagrama Esquemático de las Reacciones que pueden ocurrir en el Proceso de Polimerización.

Figura 6.- Región UV cercano (200-380 nm) y Región Visible de 380-780 nm).

Figura 7.- Muestra cómo se utiliza la Expansión de un Gas para Calcular s_i

Figura 8.- Esquema que ilustra la diferencia entre absorbente, absorbato y el absortivo.

Figura 9.- Los seis tipos de isothermas de adsorción (Fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

Figura 10.- Influencia de los parámetros a) n y b) ϕ en la función de distribución de Weibull.

Figura 11.- Equipo Eléctrico utilizados en la preparación de las Membranas.

Figura 12.- Reactivos Químicos.

Figura 13.- Sistema de Reacción para la Síntesis del Sol A2.

Figura 14.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

Figura 15.- Pesado del precursor de Níquel en la Balanza Analítica.

Figura 16.- Sistema de Reacción de Síntesis para el Componente Inorgánico.

Figura 17.- Homoginizador ultrasónico.

Figura 18.- Membrana Inorgánica de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

Figura 19.- Precursor de Níquel.

Figura 20.- Sistema de reacción del precursor de Níquel con el Sol A2.

Figura 21.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

Figura 22.- Fase Polvo del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

Figura 23.- Calcinación de las Membranas de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (Inorgánicas e Híbridas).

Figura 24.- Mufla programable de la Marca Vulcana.

Figura. 25.- Equipo de Ultravioleta Visible (UV-Vis), de la Marca Perkin Elmer, Modelo Lambda 10.



Figura 26.- Equipo de FT-IR, de la Marca Varían Modelo 640.

Figura 27.- Espectros del SiO₂ reportados en la literatura.

Figura 28.- Espectros del PDMS reportados en la literatura.

Figura 29.- Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.

LISTA DE GRAFICAS.

Grafica 1.- Espectro de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, Recién Preparado.

Grafica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Orgánico de SiO₂-NiO-PDMS Recién Preparado.

Grafica3.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, con un día de preparación.

Grafica 4.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, con seis días de preparación.

Grafica 5.- Espectro FT-IR correspondiente al sistema mixto orgánico de SiO₂-NiO-PDMS.

Grafica 6.- Espectro FT-IR correspondiente al sistema mixto inorgánico de SiO₂-NiO.

Grafica 7.- Espectros FTIR correspondientes al sistema mixto inorgánico de SiO₂ Ni-O a 400°C, 500°C y 600°C.

Grafica 8.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Orgánico de SiO₂-NiO con PDMS a 250 °C y 300 °C.

Grafica 9.- Isoterma de adsorción-desorción correspondiente al sistema mixto inorgánico de SiO₂-NiO a 400°C, 500°C y 600°C.



LISTA DE TABLAS.

Tabla 1.- Diámetros cinéticos para gases importantes.

Tabla 2.- Propiedades de Sistemas de Separación de Membranas.

Tabla 3.- Material de Laboratorio utilizado en la Síntesis.

Tabla 4.- Tiempo de Gelificación (envejecimiento) de los Sistema Mixtos Inorgánicos-Orgánicos de SiO₂-NiO.

Tabla 5.- Propiedades Cualitativas de los Sistema Mixtos Inorgánicos- Orgánicos de SiO₂-NiO.

Tabla 6.- Determinación de la presencia de Sustancias por Espectroscopia UV-Vis para las Membrana de SiO₂-NiO después de varios días de Polimerización.

Tabla 7.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Orgánico de SiO₂-NiO, en Fase Sol.

Tabla 8.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO, en Fase Sol.

Tabla 10.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Orgánico de SiO₂-NiO, en Fase Polvo.

Tabla 11.- Volumen de Poro (Vp) y Diámetros de Poro del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO.

Tabla 12.- Resumen del Volumen de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 500°C.

Tabla 13.- Resumen del Tamaño de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 500°C.

Tabla 14.- Resumen del Volumen de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 600°C.

Tabla 15.- Resumen del Tamaño de Poro Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂-NiO a 600°C.



DIPLOMA

FACULTAD DE QUÍMICA & PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A.,

Extiende el presente a:

Jorge Arturo Colmenares Ramírez

Por su participación en el curso denominado:

Seminario de Espectroscopia Infrarroja y Raman en Caracterización de Polímeros de Alto peso Molecular

Llevado a cabo del 29 al 31 de octubre del 2018, en el edificio H. Mario Molina de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Ciudad de México.

Con un total de 20 horas, con evaluación aprobatoria.

Se extiende el presente diploma a los 31 días del mes de octubre del 2018.

M. en C. Claudia Hernández A.
Departamento de Caracterización de
Materiales de Perkin Elmer de México

Registro ante la STPS:
PEM-650731-QC3-0013



PerkinElmer
For the Better



DIPLOMA

FACULTAD DE QUÍMICA & PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.,

Extiende el presente a:

Jorge Arturo Colmenares Ramirez

Por su participación en el Seminario denominado:

Seminario de Espectroscopia Infrarroja-Raman en Aplicaciones Forenses y Criminalísticas.

Llevado a cabo del 3 al 7 de Diciembre del 2018, en el edificio H. Mario Molina de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Ciudad de México.

Con un total de 40 horas, con evaluación aprobatoria.

Se extiende el presente diploma a los 7 días del mes de diciembre del 2018.

M. en C. Claudia Hernández Ambrosio
Departamento de Caracterización de
Materiales de Perkin Elmer S.A.

Registro ante la STPS:
PEM-650731-QC3-0013



CONSTANCIA DE CAPACITACIÓN

Acredita que

I.Q. JORGE ARTURO COLMENARES RAMÍREZ

A completado el curso

BUENAS PRÁCTICAS DE USO DEL FT-IR 640 VARIAN Y MANEJO DEL SOFTWARE RESOLUTION PRO

Impartido el día 11 de Diciembre del 2018, con una duración de 5 Horas en
las instalaciones de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (UNAM)

QFB FÉLIX ÁNGELES MARTÍNEZ

INSTRUCTOR



Conectando Soluciones