



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**INFLUENCIA DE LOS AGENTES QUELANTES
(ACETILACETONA, ISOEUGENOL, CATECOL Y
ANHIDRIDRO ITACONICO) EN EL TAMAÑO DE PORO
DE MATERIALES MIXTOS SINTETIZADOS
POR EL PROCESO SOL-GEL**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A :

ALATRISTE MAGAÑA MONTSERRAT



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

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

CIUDAD DE MEXICO

15 DE MARZO, 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

**Queremos dar un especial agradecimiento al apoyo
brindado para este proyecto que se realizó bajo el auspicio
del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación e
Investigación 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



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
RESUMEN	4
OBJETIVOS	6
HIPOTESIS	8
JUSTIFICACIÓN	9
ALCANCES	10
CAPITULO I ¿QUÉ ES EL PROCESO SOL-GEL?	11
1.1 Definición del proceso sol-gel	12
1.2 Etapas del proceso sol-gel	12
1.3 Ventajas y Desventajas	15
1.4 Métodos de síntesis.....	15
1.4.1 Impregnación	15
1.4.2 Precipitación	16
1.5 Antecedentes.....	16
CAPITULO II MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL	19
2.1 ¿Qué son?	20
2.1.1 Materiales Inorgánicos	20
2.1.2 Materiales Híbridos.....	20
2.2 Aplicaciones	21
CAPITULO III EL AGENTE QUELANTE	24
3.1 ¿Qué es la quelación?	25
3.2 Los agentes quelantes.....	25
3.3 Propiedades de los quelatos	26
3.4 El uso de los agentes quelantes.....	26



CAPITULO IV TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
4.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS)	28
4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT IR)	31
4.3 Propiedades Texturales	36
4.3.1 Medio Poroso	36
4.3.2 Parámetros Macroscópicos.....	36
4.3.2.1 Porosidad	36
4.3.2.2 Área Superficial Específica	37
4.3.2.3 Tortuosidad	37
4.3.3 Parámetros Microscópicos.....	37
4.3.3.1 Poros.....	38
4.3.3.2 Topología de la estructura porosa	40
4.3.4 Clasificación de los poros según su tamaño	40
4.3.5 Distribución de tamaño de poros.....	41
4.3.6 Síntesis y formación de medios porosos por sol-gel	42
4.3.7 Heterogeneidades y longitudes de escala	42
4.3.8 Correlaciones y percolación	43
CAPITULO V SÍNTESIS DE MATERIALES EN EL LABORATORIO	44
5.1 Condiciones.....	45
5.2 Materiales	46
5.3 Reactivos	47
5.4 Equipos de caracterización	48
5.5 Metodología.....	49



CAPITULO VI CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN EL LABORATORIO E INTERPRETACIÓN DE LAS GRÁFICAS OBTENIDAS .	56
6.1 Caracterización por UV-VIS.....	57
6.2 Caracterización por FT IR	64
6.3 Análisis de las Propiedades Texturales.....	71
CAPITULO VII ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	83
CAPITULO VIII CONCLUSIONES.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	91
LISTA DE FIGURAS	94
LISTA DE FOTOGRAFÍAS	95
LISTA DE TABLAS	96
LISTA DE GRÁFICAS	97
APÉNDICES	99



I N T R O D U C C I O N

El interés en la química de materiales consiste en la gran diversidad de técnicas de síntesis, para obtener nuevos compuestos de materiales sólidos con propiedades de relevancia tecnológica. Estas propiedades son particularmente interesantes cuando se manifiestan en sustancias con un tamaño de partícula a nivel nanométrico. El estudio de sustancias sólidas requiere de técnicas de caracterización particulares para poder identificar la estructura cristalina presente en un producto de síntesis.

El proceso sol-gel está incluido dentro de los métodos de química para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, etc.; esto se debe a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel, y por lo cual es posible sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura. El proceso permite además el control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas de la producción, por ejemplo, creando adecuados gradientes de composición en la superficie. En particular es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas, es decir del orden de nanómetros. Este método permite realizar investigaciones a escala nanométrica de los procesos químicos de hidrólisis, condensación, sinéresis, deshidratación y densificación de los materiales.

Para sintetizar materiales, los cuales puedan ser sistemas mixtos o multi-componentes, es común el uso de agentes quelantes para satisfacer la esfera de coordinación de los precursores metálicos y con ello, igualar las velocidades de hidrólisis y así evitar la correspondiente precipitación ^[1].

El agente quelante puede unirse al metal de varias formas e influye directamente en el tiempo de gelificación de los soles, esta propiedad es importante cuando a partir de los soles se desean obtener sólidos que potencialmente puedan ser utilizados en diversas áreas como en membranas, películas, fibras o como materiales bioactivos ^[2].

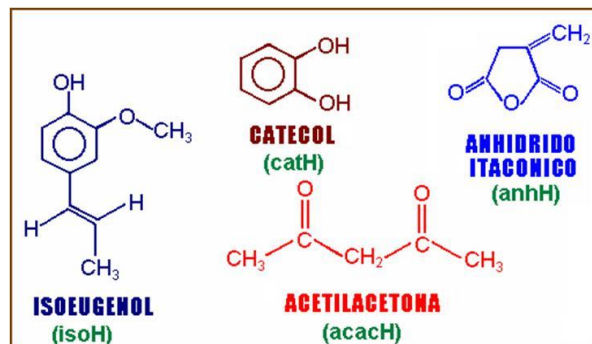


Figura 1. Estructura de los Agentes quelantes.

En los materiales sintetizados por el método sol-gel, existe una característica fundamental la cual consiste en poros o huecos interconectados a manera de red dentro de una matriz sólida, a esta se le llama medio poroso. Estos sistemas se encuentran presentes tanto en nuestra vida diaria como en las diferentes ramas de la ciencia y tecnología.



Los medios porosos también se encuentran en diversos procesos industriales como: absorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, aerogeles, espumas, etc.; por este motivo la caracterización de la estructura de los sólidos porosos y de los procesos que en ellos ocurren despiertan gran interés tanto científico como económico.

El estudio de estos sistemas es relevante no solo por la necesidad de desarrollar nuevos métodos teóricos para comprender su comportamiento, sino también por sus cualidades en la aplicación a procesos de interés práctico. A pesar de la intensa actividad en este campo durante los últimos años, aún existen aspectos como el desarrollo de una metodología para obtener las propiedades morfológicas a partir de datos experimentales que necesitan ser investigados a mayor profundidad.

El método sol-gel se conoce ya desde hace más de 30 años; sin embargo, en México este proceso es relativamente nuevo. Debido a esto existen pocas aplicaciones tecnológicas y es casi nula la vinculación con la industria. Lo anterior puede deberse a que existen aspectos en donde se requiere entender mejor el proceso, además de que se requiere incorporarlo en nuevas aplicaciones en donde los materiales sintetizados a través de este método presenten ventajas con respecto a la tecnología utilizada actualmente. Por tal motivo necesitamos considerar futuros prospectos para investigación en química sol-gel, desarrollando nuevos materiales funcionales para lograr un mejor entendimiento de sus propiedades mecánicas en un amplio rango de precursores y nuevos métodos de procesamiento ^[3].



R E S U M E N

El presente proyecto de investigación experimental se enfocó a la obtención de un sistema mixto a base de Silicio y Titanio, el cual para que sea estable químicamente tiene que incorporar en su síntesis precursores que son mejor conocidos como Agentes Quelantes, los cuales a través de la interacción de las especies presentes permiten la estabilidad de las moléculas en el sistema de reacción, obteniendo así de esta manera un sistema homogéneo y transparente a escala macro lo cual es una particularidad del Proceso Sol-Gel, destacando que este fue la metodología de síntesis empleada para la obtención de los materiales de óxidos mixtos.

Con la incorporación de los Agentes Quelantes, se realizó un estudio comparativo de los sistemas sintetizados de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas que estos contenían, así como los tiempos de gelificación de las muestras obtenidas. Además de que primero en la síntesis del material mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, se requería que este fuera estable y segundo estudiar la variabilidad de las propiedades de cada uno de ellos al cambiar el Agente Quelante aplicando el modelo de carga parcial para poder asegurar la estabilidad de la molécula. Los Agentes Quelantes empleados en este proyecto fueron: Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH), Isoeugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$), Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) y Anhídrido Itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$).



Una vez obtenidos los cuatro sistemas con diferentes Agentes Quelantes, se procedió a realizar la caracterización de los materiales sintetizados utilizando espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y por Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR), con el propósito de poder apreciar la polimerización de los sistemas y con ello medir el tiempo exacto de gelificación, así como también comprobar las especies químicas contenidas en cada una de las muestras a través de las longitudes de onda obtenidas en los gráficos de los softwares empleados en cada una de las técnicas.

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio más a detalle para poder obtener las principales propiedades texturales de los materiales ^[4], para poder determinar el área BET ^[5], el volumen total de poro de las muestras y la distribución de diámetro de poro calculado a través del método de Barrett ^[6], el cual considera desorción por capas de espesor continuo.

Por la relación entre poros cilíndricos y el área BET se calculó el radio promedio, el cual se cuantifica con el radio promedio obtenido por la distribución de diámetro de poro. En base a las variables determinadas se pudo comprobar la microporosidad y mesoporosidad de cada uno de los materiales.



O B J E T I V O G E N E R A L

Sintetizar el sistema mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a partir del Proceso Sol-Gel utilizando los siguientes Agentes Quelantes: Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH), Isoeugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$), Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) y Anhídrido Itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$), con el propósito de que influyeran en las reacciones de síntesis para satisfacer la esfera de coordinación del precursor de Ti y con ello obtener soles homogéneos y transparentes; así como también analizar las diferencias que provocan los Agentes Quelantes en los sistemas obtenidos como lo son en las propiedades físicas y químicas, o tiempos de gelificación y principalmente en las propiedades texturales.



O B J E T I V O S E S P E C I F I C O S

- 1.- Aplicar conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Fisicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química, para sintetizar sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ variando el Agente Quelante.
- 2.- Caracterizar por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) los soles obtenidos para observar el avance de la polimerización de cada una de las muestras.
- 3.- Caracterizar los soles y xerogeles 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.
- 3.- Determinar las Propiedades Texturales de los Xerogeles calcinados a 500°C para observar las diferencias que se generan en cuanto a área y distribución de tamaño de poro usando los cuatro Agentes Quelantes.
- 4.- Hacer la correcta interpretación de los gráficos obtenidos en 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, Varian 640-IR, Bell Japan y Bell Sorb Mini II; como en el comportamiento de nuestros materiales sintetizados.



5.- Realizar un estudio comparativo de acuerdo a los resultados obtenidos tanto en la preparación de cada uno de los sistemas como en la caracterización y hacer el análisis correspondiente a los cuatro Agentes Quelantes en cuanto a la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.

H I P O T E S I S

Considerando los cuatro agentes quelantes utilizados, esperamos igualar las velocidades de hidrólisis de los precursores de Si y Ti y así obtener soles homogéneos, a partir de los cuales se obtendrán sólidos de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ que tendrán diferentes propiedades texturales como consecuencia de su diferente estructura química.



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

En la actualidad, la formación profesional que uno adquiere en los estudios de licenciatura nos proporciona una visión general de las actividades a desarrollar durante el quehacer profesional, pero de acuerdo a los avances científicos que día a día se dan en este mundo tan cambiante y tan competitivo, es necesario aumentar nuestro nivel de conocimientos en áreas específicas que nos permitan, además de complementar nuestra formación, y a su vez estar capacitados para proponer alternativas de mejora en cualquiera de las diversas áreas en que uno como profesional trabaje, como lo es en este caso, en poder sintetizar materiales con propiedades texturales mejores que las de algunos materiales naturales.

El desarrollar una técnica experimental para preparar soles homogéneos a partir del proceso sol-gel, utilizando cuatro diferentes agentes quelantes para obtener sólidos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y que cuenten con una distribución estrecha de diámetro de poro, podrá demostrar cómo cada uno de los sólidos tendrá diferentes propiedades texturales como consecuencia de los diferentes agentes quelantes utilizados en el proceso.



A L C A N C E S

Esta investigación experimental de Tesis se enfocara a obtener a partir del Proceso Sol Gel sistemas mixtos homogéneos y transparentes de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, variando en la etapa de síntesis el Agente Quelante con la ayuda de Ultrasonidos de alta frecuencia, para que con ello se realice un estudio comparativo entre los cuatro sistemas sintetizados 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 realizara un estudio de Propiedades Texturales que permita predecir el comportamiento de dichos materiales a través de su diámetro de poro.

Finalmente, se hará la interpretación correcta de los gráficos obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas para poder deducir la funcionalidad de cada uno de los Agentes Quelantes en cuanto a los mejores resultados obtenidos de tiempo de gelificación y tamaño de poro.

Otro alcance a considerar es el de aplicar la funcionalidad física de los equipos de caracterización así como el uso adecuado de operación de los equipos.



CAPITULO I

¿QUÉ ES EL PROCESO SOL-GEL?



1.1 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL

La elaboración de materiales amorfos y poli-cristalinos con ciertas características en su composición y propiedades es lo que se denomina proceso sol-gel. Este procedimiento es una ruta para la fabricación de óxidos metálicos ya sean simples o mixtos principalmente, o en forma de película delgada, polvo o como un material denso.

El proceso sol-gel permite dirigir y controlar la composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos durante su síntesis a partir de precursores moleculares ^[7].

Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel 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.

1.2 ETAPAS

La primera etapa de proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contienen partículas de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100nm y se forman grupos silanol (Si-OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH).

Los grupos silanol comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado, esto se le conoce como gelación, que consiste una red de enlaces M-O-M interconectados en tres dimensiones rodeados de solvente ^[8].

Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación ^[3].

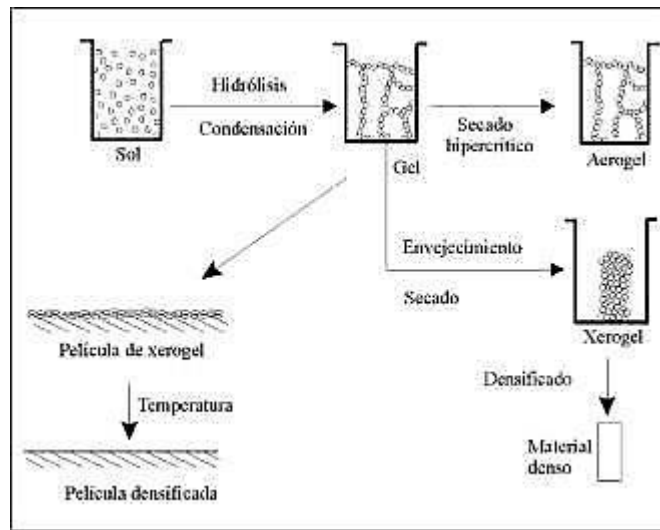


Figura 2. Esquema del Proceso Sol-Gel.

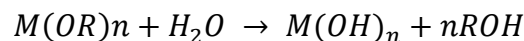
Para preparar un material sintetizado por sol-gel se utiliza un precursor que es una sustancia necesaria para producir otra mediante una reacción química. Son los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.

Existen:

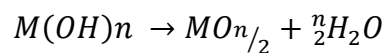
Alcóxidos metálicos como precursores órgano-metálicos:



Hidrólisis:



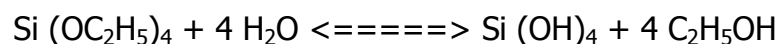
Polimerización:



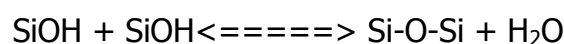
La formación de un óxido metálico involucra la conexión de centros metálicos con puentes oxo (M-O-M) o hidroxilo (M-OH-M) para generar polímeros metal-oxo o metal-hidroxilo en la solución.

En el caso de la preparación de soles de sílice, el precursor más comúnmente empleado es el tetraetilortosilicato (TEOS), cuyas reacciones de hidrólisis y polimerización son las siguientes:

a) Hidrólisis:



b) Polimerización:





Precusores empleados:

Alcóxido de Silicio, Alcóxido de Zirconio, Alcóxido de Aluminio, Alcóxido de Titanio

Agentes Quelantes:

Acetilacetona, Isoeugenol, Catecol, Anhídrido Itacónico.

Disolventes: EtOH, *n*PrOH.

Ácidos: HCl, HNO₃, HClO₄, HOAc.

El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrolisis y condensación. Además ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución re-precipitación de partículas.

Esto implica que el gel aún tiene líquido en sus poros, sus propiedades y estructura siguen cambiando hasta que lo haya eliminado por completo, estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel; lo significa que sus propiedades texturales, tamaño de poro, área superficial y porosidad también varían en esta etapa.

Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la inter-fase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel.

Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente) y son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmosfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada ^[3].

El secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C ó 500°C.

El gel está completamente seco cuando ha eliminado todo el líquido absorbido. Durante esta etapa ocurre la evaporación del disolvente y del agua, desaparecen los residuos orgánicos y se definen sus propiedades estructurales del material.

Para dar una estructura definida y una resistencia mecánica apropiada se lleva a cabo la calcinación.



1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

El proceso sol-gel presenta ventajas sobre las técnicas tradicionales de elaboración de cerámicos que usan precursores moleculares sintéticos (especialmente alcóxidos), solventes y en la química del proceso. Estas ventajas son: ^[9-12]

- Fuente de alta pureza, uniforme y reproducible de materias primas.
- Control composicional, microestructura del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes.
- Producción de partículas de tamaño submicrómico (típicamente entre 20 y 50 Å).
- Alta reactividad de las partículas, resultado de su tamaño, microestructura (amorfa o cristalina), naturaleza de su superficie y sitios reactivos para la condensación.
- Ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable.

Las desventajas residen principalmente en el costo de los alcóxidos, la contracción volumétrica durante el secado y sinterización, tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.) y el manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.) ^[9-15].

1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS (IMPREGNACIÓN, PRECIPITACIÓN)

1.4.1 Método de Impregnación.

El método de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.

La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión ^[16].



1.4.2 Método de Precipitación.

Para precipitar el material catalítico generalmente se mezclan dos o más soluciones y sólidos suspendidos. Se pueden adicionar aglomerantes, lubricantes, cementos, activadores, promotores, agentes formadores de poros y otros agentes de fabricación. Utilizando este método se genera un pellet con alta actividad y uniformidad. Sin embargo, se debe usar mucha más cantidad del componente catalítico metálico que el utilizado en el método de impregnación ^[17].

1.5 ANTECEDENTES

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas.

El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y poli-condensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida.

Inicialmente el proceso sol-gel producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico ^[3].

Muchas de las tecnologías tempranas se perdieron en los tiempos oscuros después de la caída del Imperio romano y probablemente, el siguiente desarrollo significativo fue el descubrimiento del "vaso de agua" por Von Helmont en 1644, quien disolvió materiales de silicato (piedras, arena, cuarzo) en álcali y encontró que acidificando se obtenía un precipitado de sílice igual en peso que los materiales de sílice originales.

En 1779, Bergman reportó que si se utilizaba una cantidad correcta de ácido diluido, la mezcla gelaba. Este tipo de preparación de gel de sílice guio a una serie de remarcadas aplicaciones a la actual química sol-gel. También en el siglo XIX se prepararon muchos materiales de óxido a partir de geles de hidróxido.



Siguiendo la preparación de la zirconia por medio de geles de hidróxido de zirconio, en 1832 Berthier utilizó una mezcla cúprica y sales de zirconio tratadas con amoniaco y posteriormente calentadas para producir un zirconato de cobre verde.

En 1842, Ebelmen reportó la síntesis del óxido de uranio por medio del calentamiento de hidróxido y en 1892 Von Chroustchoff calentó mezclas de geles de hidróxido de zirconio, silicio y alúmina, en un tubo sellado para obtener zirconopiroflita.

Mientras tanto, ocurrieron mejores desarrollos, en los cuales se fundaron las bases del proceso de sol-gel. Las propiedades físicas de los coloides estuvieron bajo un intenso estudio por investigadores tales como: Becquerel, Faraday, Tyndall, Graham y Schulze; y en 1846 Ebelmen preparó los primeros alcóxidos mediante la reacción entre tetracloruro de silicio y alcohol, observando el producto gelado sobre una exposición prolongada a atmósferas con humedad relativa.

En 1876, Troost y Haute Feuille hicieron derivados hidrolizados de silicio y alcóxidos. En 1884 Grimaux hidrolizó tetrametoxisilano para preparar soles de ácido silícico e hizo coloides de óxido de hierro a partir de alcóxidos de hierro. Sin embargo, para los siguientes 50 años, estos desarrollos tuvieron poco impacto científico para el desarrollo del campo de los materiales de sol-gel. Sin embargo, hay una notable excepción, en 1923, W.A. Patrick fue pionero en el campo de los desecantes de sol-gel, catálisis y materiales absorbentes (Wright y Sommerdijk, 2001).

En 1930, Geffcen y Berger de la compañía Shott, establecieron la forma de lograr un proceso de sol-gel para realizar capas de óxido sobre vidrios industriales utilizando combinaciones de precursores. Después D. Roy y R. Roy propusieron un método de preparación para fundidos más homogéneos y vidrios que usan un proceso de sol-gel. En la década de los sesenta, H. Schroeder depositó recubrimientos transparentes sobre superficies de vidrios con el fin de corregir el índice de refracción utilizando butóxido de titanio.

Al mismo tiempo, Dislich sintetizó vidrios de borosilicato por medio de baños de calentamiento de polvos de óxido obtenidos por medio de un proceso sol-gel a baja temperatura. Los resultados obtenidos motivaron investigaciones sistemáticas realizadas por varios equipos de trabajo y contribuyeron al desarrollo y a la popularización de la tecnología de sol-gel dentro de un corto periodo de tiempo.



De acuerdo con Dislich, el número de publicaciones de los ochenta del siglo XX, muestra un crecimiento exponencial sustentable. La primera conferencia internacional sobre vidrios y vidrios cerámicos obtenidos de geles se realizó en Padova, Italia (1981).

Este significativo evento marca el desarrollo actual de la ciencia del sol-gel. Las últimas dos conferencias se llevaron a cabo en Australia (2003) y en Estados Unidos de América (2005). Las publicaciones oportunas de las conferencias internacionales de materiales son la principal fuente de nueva tecnología y el conocimiento básico y un estímulo para extender los estudios en varias direcciones. C. Jeffrey Brinker es ampliamente reconocido por ser pionero en la química sol-gel.

Sus esfuerzos iniciales fueron dirigidos al procesamiento de vidrios refractarios como el cuarzo a bajas temperaturas. Posteriormente, fijó su atención en la preparación de materiales porosos útiles para un amplio rango de aplicaciones incluyendo recubrimientos anti-reflejantes, sensores, membranas, adsorbentes y aislantes térmicos y acústicos. Su trabajo más importante es la publicación del libro Sol-Gel Science en 1990, el cual permanece como la más alta referencia citada en este campo.

Otro pionero en el campo de la química suave es Jacques Livage con los trabajos de bio-mineralización para obtener materiales de vidrio bajo condiciones particularmente suaves. El grupo de trabajo de Clément Sánchez realiza síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos elaborados por medio de un cuidadoso control de la inter-fase sólido-líquido ^[3].



CAPITULO II
MATERIALES SINTETIZADOS
POR SOL-GEL



2.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL?

Los materiales sintetizados por sol-gel son materiales con alta pureza y homogeneidad, cuentan con una mayor estabilidad térmica en comparación con la de los metales soportados, tienen áreas específicas altas y cuentan con una mejor microestructura en el material.

2.1.1 MATERIALES INORGÁNICOS

Se le denomina cerámico a todo material inorgánico constituido por elementos metálicos y no metálicos cohesionados, de enlace iónico-covalente que ha sido conformado, a partir de reactivos, química o mecánicamente y sometido a altas temperaturas para que se le dé coalescencia de partículas.

Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezcla de ambos. Estos materiales generalmente son ligeros, duros y rígidos, poseen buena resistencia al calor y a los agentes corrosivos sin embargo su mayor defecto es su débil resistencia mecánica y su fragilidad, lo cual es un limitante para su uso como macro estructura.

Una combinación entre cerámicos cristalinos con no cristalinos de forma sólida consolidada presenta como resultado un compuesto cerámico, el cual tiene propiedades y comportamientos únicos que no es posible obtener en los materiales originales de forma individual. Generalmente en los compuestos existe un material que refuerza al otro (en cualquiera de sus propiedades), y puede ser manipulado en cuanto a proporción con la finalidad de obtener características específicas y propiedades deseadas ^[18].

2.1.2 MATERIALES HÍBRIDOS

Los materiales de naturaleza orgánica/inorgánica preparados por el proceso sol-gel se conocen como híbridos o cerámeros, tienen como característica que en su composición se incluyen dos tipos de fracciones de distinta naturaleza siendo normalmente una inorgánica y otra orgánica las cuales se combinan a escala nanométrica. En las últimas dos décadas se han estudiado estos materiales convirtiéndose en un nuevo campo de investigación en la ciencia de los materiales.

Los investigadores se han motivado a dirigir sus esfuerzos hacia el diseño de sólidos nanoestructurados híbridos, en este sentido se han preparado materiales multicomponentes formados por óxidos inorgánicos, moléculas orgánicas, complejos metálicos o incluso polímeros ^[19].



Una definición más detallada de los materiales híbridos se puede realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura. Así se denomina materiales híbridos de clase I a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles, tales como enlaces de Van der Waals, enlaces por puente de hidrogeno o interacciones electrostáticas. Por otra parte existen los materiales híbridos clase II en los que se produce una interacción fuerte entre los diferentes componentes estructurales ^[20].

Los materiales híbridos proporcionan mezclas únicas de propiedades que no son presentadas por otros materiales y comúnmente son nanocompuestos. En la actualidad el número de productos híbridos comerciales preparados por el método sol-gel es muy reducido pero es un amplio campo para el desarrollo de nuevas tecnologías.

El proceso sol-gel es un amplio procedimiento que permite la obtención de materiales cerámicos y vítreos; este nos permite sintetizar cerámicos a temperaturas bajas y nos provee una microfase de material cerámico de mayor pureza y alta homogeneidad.

La inserción de intermediarios sol-gel permite el aumento de propiedades como dureza, adherencia, resistencias mecánicas y además una reducción notable del tiempo de curado.

2.2 APLICACIONES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (ej. monolitos, películas, fibras y polvos), combinado con el fácil control de la composición y la microestructura y aunado además a las bajas temperaturas involucradas en el proceso.

- Monolitos: componentes ópticos, súper aisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
- Fibras: refuerzos en compósitos y textiles refractarios.
- Películas delgadas y recubrimientos: es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectivos o porosos.
- Compósitos: producción de geles con materiales anfitriones como, partículas metálicas u orgánicas.



Materiales de soporte.

Los xerogeles de sílice se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. Este tipo de materiales se han usado en construcciones tridimensionales donde los huéspedes (ej. cúmulos atómicos y moléculas orgánicas) se dispersan en la matriz de SiO_2 . La inclusión de cúmulos metálicos o semiconductores promete nuevas aplicaciones en electrónica, magneto-óptica y óptica no lineal. Debido a que la distancia entre cúmulos puede variarse, las propiedades electrónicas o magnéticas debidas a las interacciones entre cúmulos pueden modificarse notablemente.

La nula reactividad química de la matriz del SiO_2 es una consideración especial en las aplicaciones arriba mencionadas. Ya que hay sólo una mínima interacción entre la matriz y las inclusiones o cúmulos huéspedes, estos pueden interactuar libremente entre ellos. En realidad en una matriz tetraédrica las moléculas o partículas incrustadas están, en la mayoría de los casos, meramente atrapadas por efectos estéricos que actúan en conjunto con fuerzas tipo Van der Waals o enlaces de hidrógeno.

Fabricar estructuras de soporte inertes con inclusión de cúmulos metálicos u óxidos metálicos permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. En particular, es de gran interés el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de muestras nanoestructuradas. Los efectos de tamaño en las propiedades intrínsecas así como la influencia de la región superficial en el comportamiento global de las partículas, representa un rico campo de investigación.

Recubrimientos.

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades ^[10-13]. La obtención de recubrimientos con características específicas se ha intensificado en los últimos años. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas.

Además los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden aplicarse a diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos.



La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa.

Carga superficial en partículas suspendidas.

Un aspecto relevante de las interfaces sólido/solución acuosa es la aparición de la doble capa eléctrica. Este aspecto juega un papel importante en el proceso sol-gel. La doble capa eléctrica resulta de la interacción entre la superficie eléctricamente cargada de los sólidos y la fase acuosa.

La superficie de los sólidos atrae una atmósfera de iones con carga opuesta llamada contra iones. Al conjunto de la superficie y la capa de los iones se le conoce como doble capa eléctrica. En esta doble capa eléctrica se distinguen las siguientes zonas: la carga superficial (limitada o fija a la superficie), la capa de Stern (constituida por iones contrarios más próximos o en contacto con la superficie) y la capa de Gouy o difusa (constituida por iones en la fase acuosa próxima a la superficie y que sigue la relación de Boltzmann en función de la distancia a la superficie).

La carga de superficie se debe a los iones determinadores de potencial, que son los que están relacionados directamente con la estructura del sólido y que en este caso son los iones H^+ y OH^- .

Los sólidos que forman suspensiones acuosas (por ejemplo partículas coloidales), están eléctricamente cargados. La carga eléctrica influye directamente en el comportamiento de esas suspensiones, afectando por ejemplo el estado de dispersión.

Cuando las partículas suspendidas en una solución acuosa se mueven con relación al fluido, o viceversa, surge un plano en el cual la doble capa eléctrica se divide.

El potencial eléctrico medido en este plano se conoce como potencial Z , z , o potencial electro-cinético, que se mide por los métodos electro-cinéticos. Una de las técnicas electrocinéticas más utilizadas es la electroforesis, definida como el fenómeno en el que las partículas cargadas eléctricamente de un sólido se mueven bajo la acción de un campo eléctrico.

El potencial Z es un factor determinante en la estabilización de una suspensión. Cuando una solución presenta un potencial Z invariante con valor numérico absoluto alto, la suspensión se mantiene estable.



CAPITULO III

EL AGENTE QUELANTE

3.1 ¿QUÉ ES LA QUELACIÓN?

La quelación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original. (El quelante impide que el metal siga sus reacciones químicas normales).

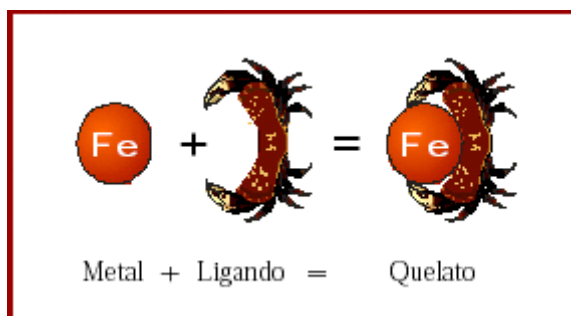


Figura 3. Forma como un ligando se une al metal para formar un quelato.

3.2 LOS AGENTES QUELANTES

Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua por ejemplo los iones de cobre (Cu^{+2}) están hidratados con cuatro moléculas de agua. Otros metales pueden tener más o menos moléculas de agua rodeándolos.

Al remplazo de estas moléculas de agua por una molécula de un agente quelante formando una estructura compleja en anillo se le llama quelación. A las moléculas que reemplaza el agua se le llama ligando. Se puede formar solo un anillo o se pueden formar varios anillos dependiendo el número de coordinación del metal.

El número de coordinación corresponde al número de sitios del ligando que pueden formar uniones de coordinación. Un ligando con 2 sitios se le llama bidentado, un ligando con 4 sitios se le llama tridentado y así sucesivamente.

Solo los metales con una valencia igual o superior a $+2$ forman quelatos en presencia de ligandos. Los iones metálicos con valencia $+1$ no forman quelatos sino sales con el ligando como anión o sea un complejo monodentado sin estructura de anillo.



3.3 PROPIEDADES DE LOS AGENTES QUELANTES.

Cuando un ligando reemplaza las moléculas de agua y rodea un ion, las propiedades del ion metálico cambian. Puede haber un cambio en el color, la solubilidad, o la reactividad química. La quelación puede resultar en un compuesto que sea soluble o insoluble en agua. La formación de quelatos estables solubles en agua se llama secuestación. Los términos quelación y secuestación están relacionados pero no son idénticos.

3.4 USO DE LOS AGENTES QUELANTES

Después de la segunda guerra mundial con la comprobación del efecto de los aminoácidos sobre los metales pesados, las aplicaciones industriales se han ido desarrollando para modificar las reacciones causadas por los iones metálicos. Actualmente los agentes quelantes se ocupan en varias industrias: medicina, química analítica, alimentos, ingeniería ambiental, etc.

Se considera que están por descubrirse o perfeccionarse más aplicaciones para los agentes quelantes. Algunos ejemplos de aplicaciones son:

- Tratamiento de aguas: Como ablandador, los agentes quelantes atrapan los iones metálicos como el Ca^+ .
- Industria de los jabones y detergentes: Los agentes quelantes ayudan a formar complejos solubles en agua y mejorar sus propiedades.
- Fabricación de cosméticos: Los agentes quelantes previenen la rancidez, conservan los componentes y ayudan a estabilizar el color.
- Medicina: En casos de talasemia, es decir acumulación de hierro en la sangre o de intoxicación por la sobreexposición a metales pesados que el cuerpo humano no puede eliminar, se aplica un tratamiento de quelación, de esta forma los metales forman complejos que se pueden eliminar por el sistema urinario.
- Fertilizantes. Los agentes quelantes se usan para solubilizar los minerales así poder nutrir las plantas.
- Fabricación de cerveza: Se aplican para el hierro que puede afectar el proceso de fermentación.
- Extracción de petróleo: Se usa en la remediación e intervención en pozos.
- Remediación de suelos: En la contaminación del suelo por plomo se aplica EDTA. Esto ayuda a solubilizar el metal y se pueda absorber por las raíces de las plantas de ciertas especies que se siembran para limpieza de suelos.



CAPITULO IV

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN



4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectrofotometría UV-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. 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 ^[21].

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 200-400 nm) y el visible (400-780 nm).

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 200 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos ^[22].

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 ^[22].

Absorbancia y transmitancia.

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 atravesará el cuerpo ^[23].

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 ^[23].



Absortividad y Absortividad Molar.

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud a 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 absortividad. 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 absortividad 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 monocromador 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 monocromadores, 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 ^[24].

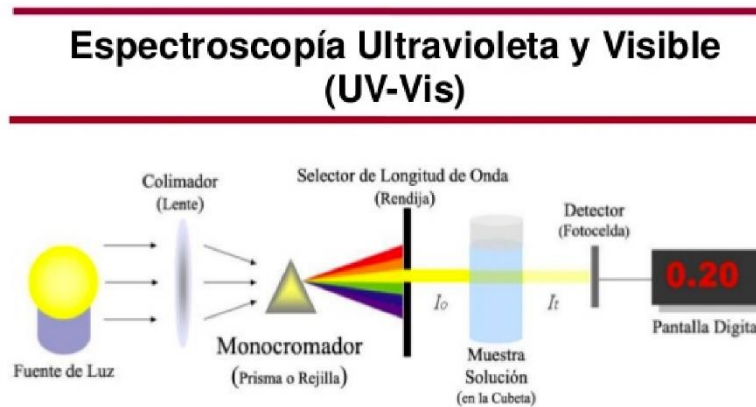


Figura 4. Esquema del funcionamiento de la Espectroscopía Ultravioleta Visible.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse.

Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente, conocida como celda de cuarzo. Las celdas de cuarzo 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 celdas de cuarzo en algunos instrumentos. Las mejores celdas 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 ^[23].

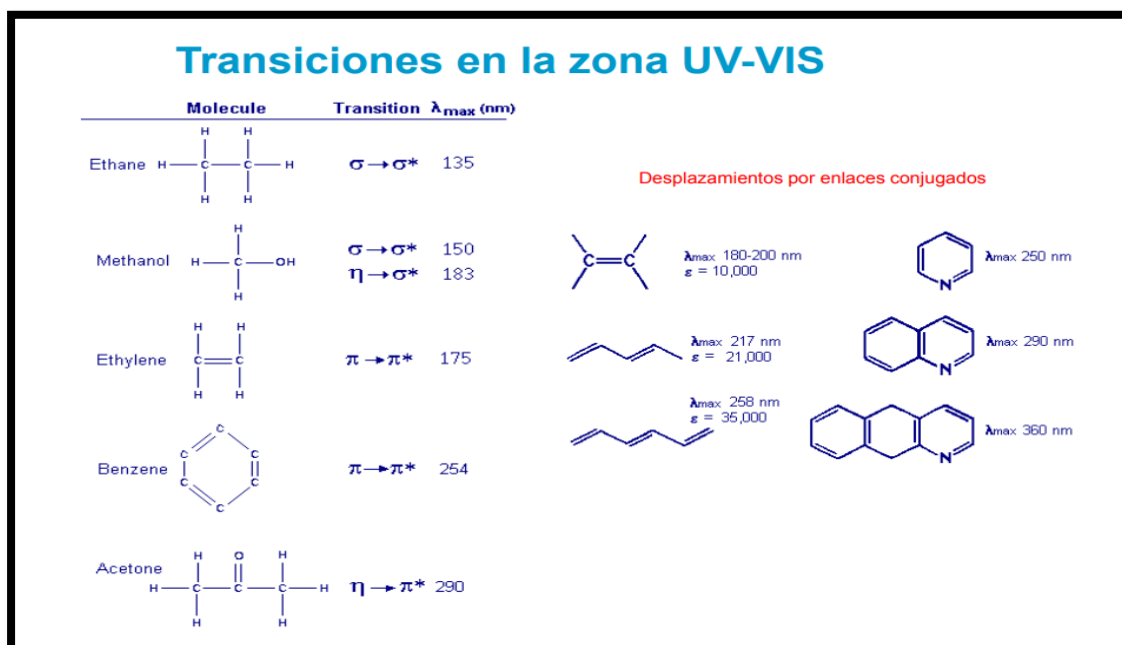


Figura 5. Transiciones en la zona UV-VIS

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT IR)

La espectroscopia FT-IR ofrece una amplia variedad de posibilidades de análisis en los laboratorios académicos, de aseguramiento, control de la calidad y forenses.

Estrechamente relacionada con infinidad de áreas, desde la identificación de compuestos sencillos hasta el control de los procesos y la conformidad con la normativa, la técnica FTIR es usada en una amplia variedad de aplicaciones químicas, como es el caso concreto de los polímeros y los compuestos orgánicos.

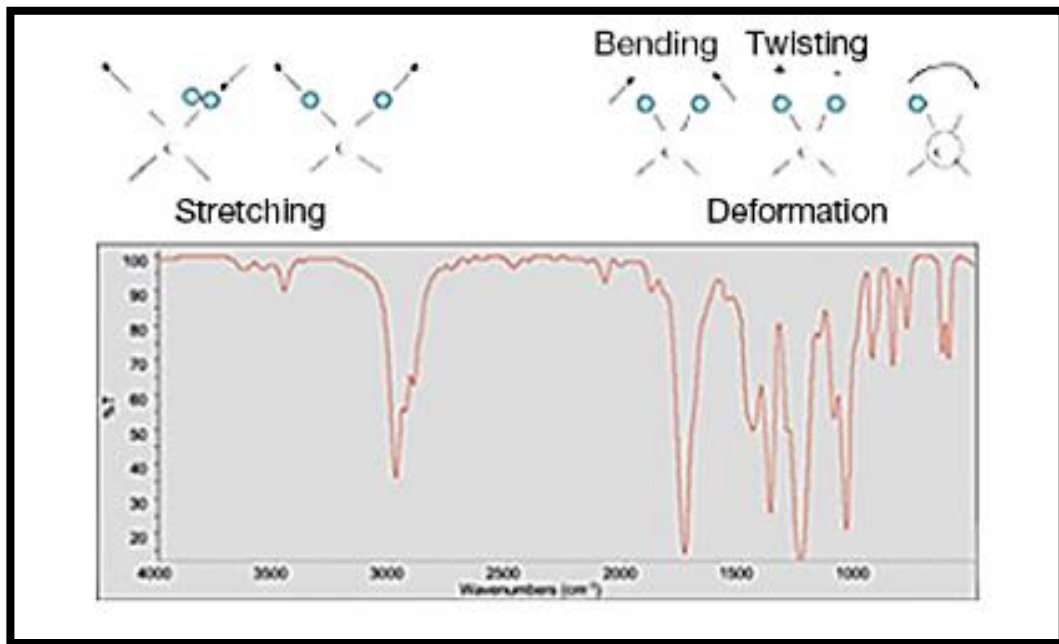


Figura 6. Representación del movimiento vibracional de las moléculas y su banda de absorción representada en la región infrarroja.

FTIR significa infrarrojos por transformada de Fourier y es el método preferido para la espectroscopia de infrarrojos.

En una molécula, los átomos no ocupan posiciones fijas sino que vibran dentro de un determinado espacio. Estos cambios de posición de los elementos de una molécula no pueden realizarse de manera discontinua sino que requieren la absorción de cierta cantidad de energía (región del infrarrojo).

Vibraciones entre los átomos de una molécula:

- Vibraciones de valencia (tensión o elongación).
- Vibraciones de deformación (torsión, flexión o tijera).

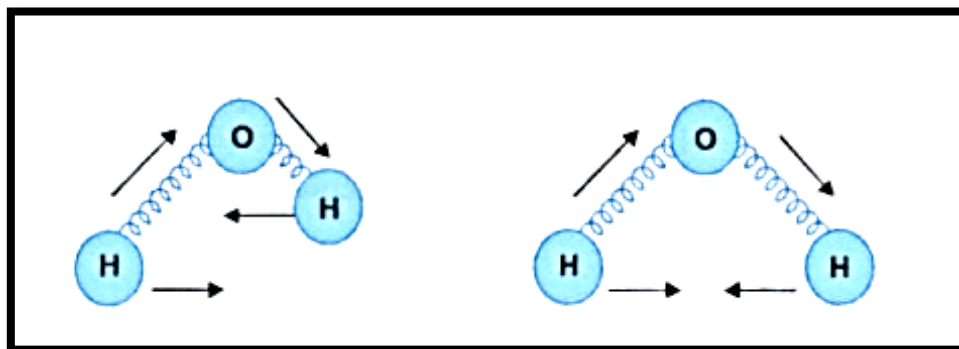


Figura 7. Modelo hipotético de movimientos vibracionales de una molécula de agua.

Este movimiento de los átomos de molécula poliatómica puede descomponerse en vibraciones independientes llamadas normales de acuerdo con los grados de libertad. Cada modo de vibración tiene asignada una frecuencia que corresponde a una banda de absorción en la región infrarroja. No todas las vibraciones posibles se pueden detectar en forma de radiaciones infrarrojas; de esta forma sólo se perciben aquellas que implican un cambio en su momento dipolar.

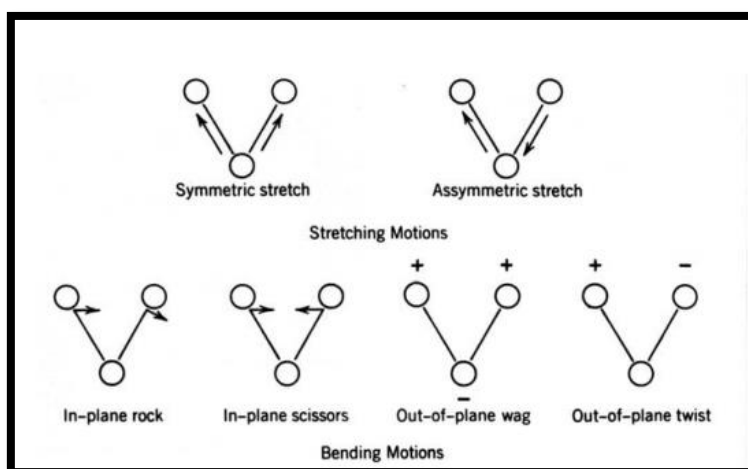


Figura 8. Modos de vibración de los átomos en una molécula.

La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida al atravesar esta un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente. Para que las moléculas absorban radiación IR que induzcan vibración en los enlaces, debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula y sus vibratos. Las vibraciones en el IR son más fuertes cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar (C-O más fuerte que C-C). La frecuencia de la fuerza de las vibraciones se obtiene mediante la ley de Hooke:

$$v = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \sqrt{\left(\frac{k}{\mu} \right)}$$

v = Frecuencia de vibración (cm^{-1})

μ = masa reducida de los átomos (g)

k = constante de fuerza relacionada con la fuerza de disociación del enlace, o fuerza de enlace



La radiación registrada debe ser solamente la originada por los movimientos vibracionales de las moléculas presentes en la sustancia objeto de estudio.

Los espectros registrados mediante la técnica IR exhiben una serie de bandas o picos que nos proporcionan información relativa a la sustancia estudiada.

La frecuencia a la que aparecen las bandas es característica de los diversos modos de vibración de las moléculas/enlaces contenidas en la sustancia.

El espectro de IR nos muestra más información, como puede ser la relacionada con la forma del pico. En la interpretación de la espectroscopia infrarroja de grupos inorgánicos hay que tener en cuenta la carga del átomo central del grupo funcional. El cambio el estado de oxidación es el factor más importante en la predicción de la frecuencia de absorción de un grupo inorgánico.

El modo de reconocer un espectro de un compuesto dado es fácilmente llevado a cabo por simple comparación con espectros patrones ya registrados del mismo compuesto.

En caso de tratarse de un compuesto nuevo, y en general a la hora de identificar un espectro de infrarrojos, se ha de proceder del modo siguiente:

1. Observar la forma de las bandas espectrales:

Muy aguda \Rightarrow Compuesto aromático

Banda ancha \Rightarrow Grupos inorgánicos

Muy anchas \Rightarrow Grupos enlace-hidrógeno

2. Chequear la región entre 1600 y 2800 cm^{-1} , en la cual cualquier pico es de interés para la conocer el compuesto. (Por ejemplo, $\text{C}=\text{O}$: 1700 cm^{-1} y $\text{C}\equiv\text{N}$: 2050 cm^{-1}).

3. Investigar la región cercana a 3000 cm^{-1} .

Grupos hidroxilo \Rightarrow bandas claras y anchas a 3500 cm^{-1} .

Aminas \Rightarrow fuertes picos a 3300 cm^{-1} .

Alquino terminales \Rightarrow bandas agudas y débiles a 3200 cm^{-1} .

Alquenos \Rightarrow bandas moderadas a 3100 cm^{-1} .

4. Si el compuesto posee funcionalidades aromáticas, se ha de chequear la región de flexión entre $650 - 850\text{ cm}^{-1}$.



5. Reconocer los grupos insaturados neutros unidos a metales, que tienden a aparecer a frecuencias más bajas que en los compuestos libres. Ejemplo: el triple enlace CO suele aparecer a 2100 cm^{-1} . En carbonilos metálicos, sin embargo, la frecuencia es mucho más baja debido a la donación de electrones del metal hacia los orbitales antienlazantes del carbonilo.

6. Una vez determinado el compuesto con los cinco primeros pasos, compararlo con el espectro patrón publicado.

Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales.

- La transformada de Fourier convierte la salida del detector en un espectro interpretable.
- La técnica FTIR genera espectros con patrones que proporcionan información estructural.

Muestreo y aplicaciones de FTIR

FTIR puede ser una herramienta de propósito único o un instrumento de investigación altamente flexible. El espectrómetro puede proporcionar una amplia gama de información:

- Más comúnmente, la identificación de un desconocido.
- Información cuantitativa, como aditivos o contaminantes.
- Información cinética a través del crecimiento o disminución de las absorciones de infrarrojos.
- Información más compleja cuando se combina con otros dispositivos como TGA, GC o geometría.

4.3 PROPIEDADES TEXTURALES

4.3.1 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.

La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros como así también la rugosidad de la superficie. Mientras que la topología nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí. Uno de los conceptos más útiles para caracterizar la topología de un medio es el número de coordinación z [25].

4.3.2 Parámetros macroscópicos

4.3.2.1 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 la 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.

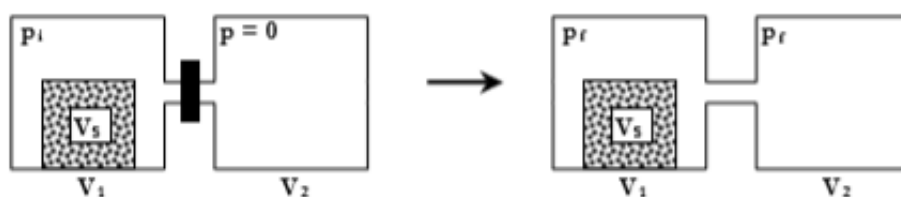


Figura 9. Esquema que muestra cómo se utiliza la expansión de un gas para calcular ϕ_i

En este método, la muestra porosa de volumen V_s , es encerrada en una cámara de volumen V_i , con un gas a una dada presión P_i , como se muestra en la figura. Cuando se abre la válvula el gas se expande a la cámara vecina de volumen V_2 y la presión disminuye a P_f [27].

4.3.2.2 Área Superficial Específica

El área superficial específica de un sólido S es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad adsorptiva de los sólidos. Varía desde unos pocos cm^2/g para rocas, llega a valores de 600 y 1000 m^2/g para aerogeles y alcanza valores de hasta 2000-3000 m^2 para carbones activados [28].

4.3.2.3 Tortuosidad

La tercera característica importante de un medio poroso es la tortuosidad τ , la que usualmente es definida como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos.



Figura 10. A partir de la figura, definamos la tortuosidad como: $T=l/l_0$. Como es de esperar, T depende de ϕ . Sí ϕ es muy baja, T es muy grande. Generalmente T no puede ser medido experimentalmente y en la mayoría de los modelos clásicos de flujo y transporte en medios porosos lo tratan como un parámetro ajustable. [26].

4.3.3 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 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. [26].

4.3.3.1 Poros

La prueba directa de la existencia de pequeños espacios vacíos en el interior de la materia es obtenida a partir de las fotografías tomadas a secciones del sólido con microscopios ópticos, electrónicos o de fuerza atómica, dependiendo del tamaño del poro.

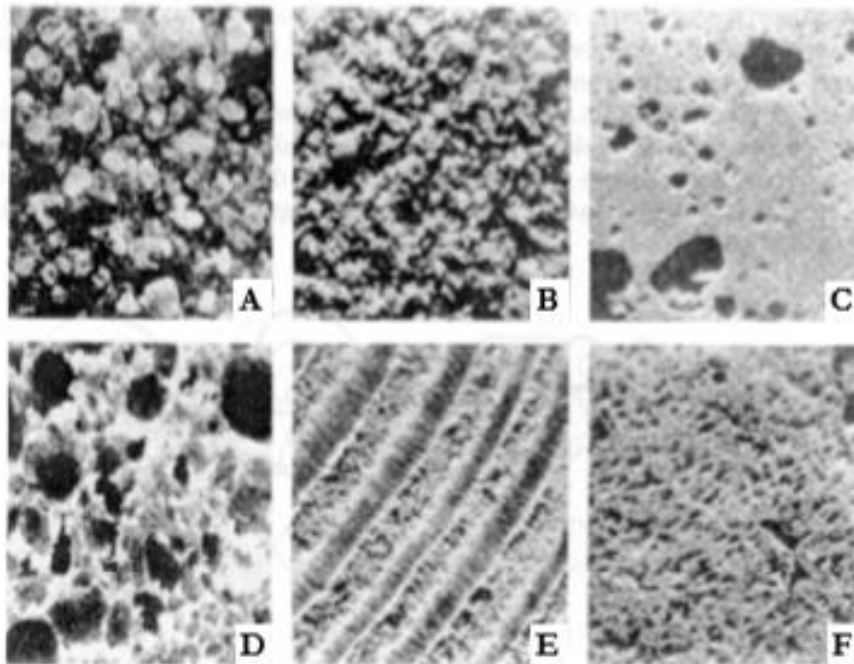


Figura 11. Ejemplos de materiales porosos naturales vistos con un microscopio electrónico: arena fina (A), piedra arenisca (B), piedra caliza (C), pan de centeno (D), madera (E), sección de pulmón humano (F).

Si se efectúa un examen cuidadoso de un medio poroso, es común encontrarse con dos tipos de entidades dentro de lo que usualmente denominamos poros. Ellas son las cavidades, donde reside la mayor parte de la porosidad del medio y de los canales o gargantas que conectan a las cavidades entre sí.

Para representar este intrincado espacio se asigna una dada geometría a las cavidades y enlaces cilíndricos para los canales. En los modelos que se presentan más adelante, las cavidades están representadas por los sitios o nodos de la red y las gargantas por los enlaces. Todo el volumen de una cavidad porosa puede asignarse al nodo correspondiente o, alternativamente, puede repartirse entre sus enlaces.

El primer modo de reparto es comúnmente usado en el modelado de fenómenos de catálisis y sorción, mientras que la segunda opción es la más usada en los procesos de transporte de fluidos en medios porosos. Por supuesto, también existen modelos en los que tanto los sitios como enlaces pueden tener un volumen asociado ^[25].

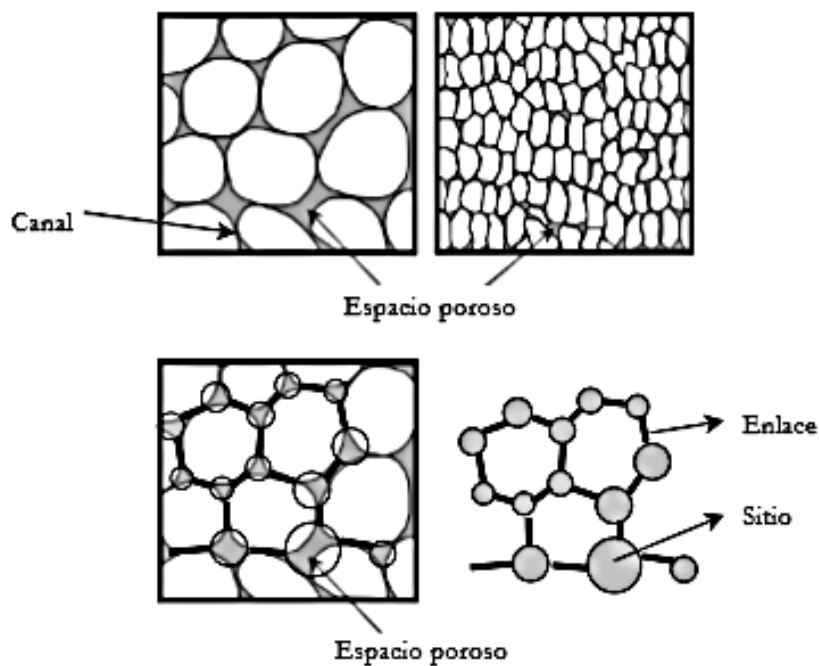


Figura 12. Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces. En la fila superior se observa una porción de un material poroso (derecha) y una ampliación de dicha estructura (izquierda). En la fila siguiente se muestra como se asocia el espacio poroso y los canales a los sitios y enlaces respectivamente.



4.3.3.2 Topología de la Estructura Porosa

Como se mencionó anteriormente, los poros se conectan entre sí formando redes, las que pueden llegar a ser de una complejidad asombrosa. Los parámetros que caracterizan la topología de estas redes son su dimensionalidad y su conectividad.

Podemos definir ahora la conectividad z como el número de canales que desembocan en una dada cavidad del medio. Para un espacio poroso regular es fácil determinar z , pero para una estructura irregular se debe definir un número de coordinación promedios que debe obtenerse sobre una muestra lo suficiente grande.

En el caso de medios microscópicamente desordenados pero macroscópicamente homogéneos, z será independiente del tamaño de la muestra. Además, las propiedades topológicas de los medios porosos son invariantes bajo cualquier deformación del espacio poroso.

4.3.4 Clasificación de los poros según su tamaño: microporos, mesoporos y macroporos.

Los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros constituyentes presenten una variedad de formas y tamaños. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un dado poro, es de especial interés su dimensión transversal w , es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de los poros formados por planos paralelos.

La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Una conveniente clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w , fue propuesta originalmente por Dubinin y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Dimensión transversal w	
Microporo	Menor a $\approx 20 \text{ \AA}^1$
Mesoporo	Entre $\approx 20 \text{ \AA}$ y $\approx 500 \text{ \AA}$
Macroporo	Mayores que $\approx 500 \text{ \AA}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

Figura 13. Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w .

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión w en los procesos de adsorción y que se manifiestan en las isotermas de adsorción. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son solo aproximados ya que las propiedades que se presentan en el proceso de adsorción son dependientes de su geometría y de las características de la molécula que absorbe.

Si bien la mayoría de los materiales poseen las 3 clases de poros en su red interna es común referirse a materiales micro, meso o macroporos. Con esta nomenclatura se verifica que la porosidad de dicho material esta principalmente concentrada en una determinada zona del rango de poros. También existen materiales no porosos y son aquellos que no poseen ni macroporos ni mesoporos.

4.3.5 Distribución de tamaños de poros

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada "función de distribución de tamaños de poros" $f(w)$, la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un tamaño dado que existe en el material.

Actualmente, los métodos más utilizados para medir el tamaño de poros son:

1. Experimentos de adsorción-desorción.
2. Porosimetría de mercurio.
3. SAS (small-angle scattering).
4. NMR (nuclear magnetic resonance).

Cada uno de estos métodos posee su propio rango de aplicabilidad dado los límites que imponen los supuestos e hipótesis que adoptan ^[28].



4.3.6 Síntesis y formación de medios porosos por Sol-Gel

En general, los procesos sol-gel involucran la transición de un sistema coloidal líquido (sol) a una fase sólida (gel). Aplicando esta técnica es factible construir cerámicas y vidrios de forma y tamaños variados como los óxidos derivados del proceso sol-gel, que son materiales con estructuras amorfas, no cristalinas de tipo mesoporoso. Se componen de poros de diferentes formas y la amplitud de sus aplicaciones se extiende desde su uso como absorbente y catalizadores, hasta su utilización como fibras, películas y polvos monodispersos.

4.3.7 Heterogeneidades y longitudes de escala

El resultado de un fenómeno dado de un sistema poroso depende de las diversas longitudes de escala en donde el sistema es o no homogéneo. Por homogéneo nos referimos a un sistema en el que sus propiedades son independientes de su tamaño lineal. Cuando la homogeneidad persiste a diferentes longitudes de escala las propiedades del medio se vuelven fuertemente dependientes de la morfología del mismo.

En las últimas dos décadas la física estadística de medios desordenados ha avanzado notablemente en el desarrollo de técnicas estadísticas para describir estructuras porosas. Dicho desarrollo se ha debido principalmente a que la información y los datos con respecto a la estructura de diversos medios porosos permanecen aún incompletos.

En general, las heterogeneidades de una estructura porosa pueden ser descritas a diferentes longitudes:

Heterogeneidades microscópicas, se dan a nivel poros y son discernibles a través de experimentos de escatering o SEM (scanning electron microscopy). Para esto se debe seccionar la muestra en placas muy finas.

Heterogeneidades macroscópicas, ocurren a nivel de muchos poros.

Heterogeneidades megascopicas, son de un nivel comparable al tamaño total del reservorio y se presentan en la forma de grandes fracturas y fallas geológicas ^[26].



4.3.8 Correlaciones y percolación

Los primeros trabajos sobre los fenómenos de transporte de medios porosos asumían que la heterogeneidad presente en determinada región del sistema poroso era totalmente azarosa y no correlacionada con otras en diferentes zonas, además de suponer que tales heterogeneidades ocurrían a una escala mucho más pequeña en comparación con el tamaño lineal del sistema, tales suposiciones eran debidas a las limitaciones de la época y la falta de evidencia experimental.

La herramienta que se debe utilizar para cuantificar la interconectividad del medio poroso es la teoría de la percolación.

La percolación nos dice como la interconectividad de las diferentes regiones de un dado sistema poroso afectan sus propiedades globales. También nos informa cual es la fracción de volumen de zonas permeables por debajo de la cual la permeabilidad global se vuelve cero.

En la percolación clásica se asumía que las diferentes regiones permeables del sistema estaban esparcidas al azar por todo el sistema e independientemente unas de otras.

Actualmente se utilizan modelos percolativos más realistas y refinados que tienen en cuenta las correlaciones y otros factores que afectan el comportamiento global del sistema.



CAPITULO V

SINTESIS DE MATERIALES

EN EL LABORATORIO



5.1 CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio 2, Segundo Piso de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de Zaragoza (UMIEZ) de la FES Zaragoza.

Las condiciones ambientales fueron las de la Ciudad de México con una presión barométrica de 585 mmHg (aprox.) y con una temperatura ambiente promedio de 25°C.

Para la síntesis del Sol Stock y Sol A2, la temperatura que se llevó a cabo fue de 60°C.

En la obtención de los diferentes Soles de Titanio, la temperatura y presión fueron ambientales.

Para la obtención del xerogel de Titanio, 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°C, 500°C y 600°C.

La determinación de Propiedades Texturales se llevó a cabo a una temperatura de 500°C.



5.2 MATERIALES

Para la síntesis del Sol Stock, Sol A2 y Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ el material empleado fue el que se enumera a continuación:

Matraz de Tres Bocas de 500 ml.

Termómetro de -20°C a 180°C

Probeta de 100 ml.

Pipetas Graduadas de 2 y 5ml.

Perilla de Seguridad

Matraz aforado de 100ml.

Vasos de Precipitados de 25, 50 y 100 ml.

Mortero de Ágata

Embudo de separación

Crisol de Porcelana

Soporte Universal

Pinzas de Doble Presión

Pinzas de tres dedos con nuez

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

Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer Parmer CPX 750

5.3 REACTIVOS

Para la síntesis del Sol Stock y Sol A2, los reactivos químicos utilizados fueron los siguientes:

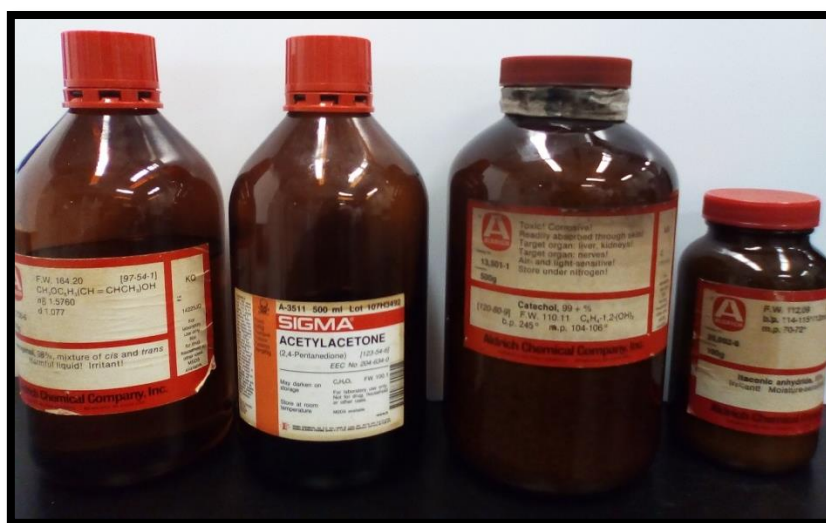
Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), Etanol (EtOH: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) como disolvente, Agua (H_2O) desionizada como agente hidrolizante, Ácido Clorhídrico (HCl) a una concentración 1M como catalizador y Caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) para retirar el exceso de agua presente en las muestras.



Fotografía 1. Reactivos Químicos utilizados en la síntesis.

Para la síntesis del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, los reactivos químicos utilizados fueron:

El precursor de Titanio $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ y los Agentes Quelantes: Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH), Ioeugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$), Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) y Anhídrido Itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$).



Fotografía 2. Agentes Quelantes participantes en la reacción de síntesis.



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) fue Etanol Anhidro (EtOH: C_2H_6O), y para el equipo de Propiedades Texturales se ocuparon Gases de Helio (He) y Nitrógeno (N_2).

5.4 EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

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.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

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

ESTUDIO DE PROPIEDADES TEXTURALES

Las propiedades texturales de adsorción-desorción de las muestras calcinadas a $500^{\circ}C$ fueron obtenidas en el analizador BELSORP Mini II y el desgasificador: BELPREP II, el equipo utilizado es de la marca BEL-JAPAN.

5.5 METODOLOGÍA

SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2

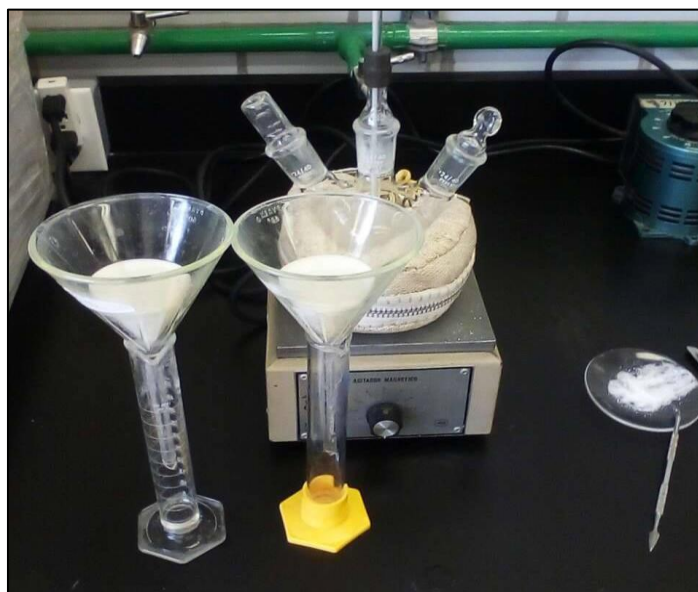
De acuerdo a los cálculos realizados y a la estequiometría de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), Etanol (EtOH: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Agua desionizada (H_2O) 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.



Fotografía 3. Sistema de reacción para la síntesis del Sol A2.

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

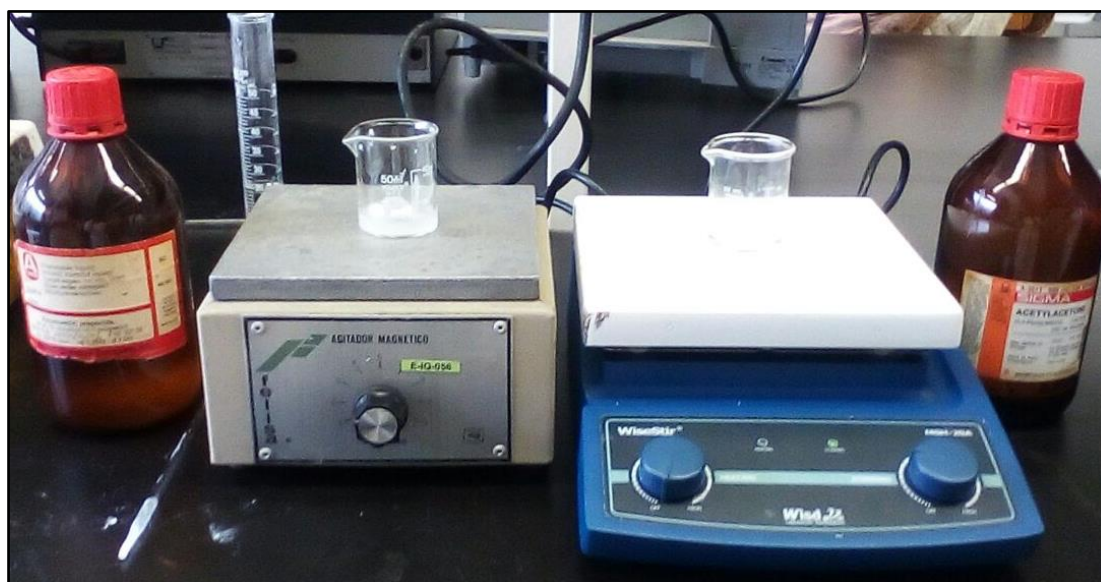
A la solución obtenida se le agregaron 5 gr de Caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), evitando la agitación de la mezcla y dejando esta en digestión durante 10 minutos efectivos, observando el enturbiamiento de la mezcla debido al polvo opaco, por lo cual se procedió a filtrar la solución con la ayuda de un embudo, obteniendo finalmente el Sol A2.



Fotografía 4. Filtrado de la Solución y obtención de Sol A2.

SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ VARIANDO EL AGENTE QUELANTE

En un Matraz se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Titanio $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (Mezcla A). En un segundo Matraz se mezclaron Etanol con el Agente Quelante Acetilacetona (2, 4- pentanodiona, acacH) (Mezcla B). Estas mezclas se dejaron en agitación durante 5 minutos.



Fotografía 5. Sistema de reacción aplicando como Agente Quelante a la Acetilacetona (2,4-Pentanodiona).

Posteriormente se hicieron reaccionar las dos mezclas y después de 10 minutos se adiciono el Sol de Silicio (Sol A2), y se dejó en constante agitación durante 30 min, observando una mezcla homogénea y transparente.



Fotografía 6. Sol Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando como Agente Quelante a la Acetilacetona.

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 10 minutos; la energía utilizada fue de 18905 Joules.



Fotografía 7. Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia de la marca Cole Parmer Modelo CPX 750.

Mediante el mismo procedimiento se prepararon otras tres muestras variando el Agente Quelante a Isoeugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$), Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) y Anhídrido Itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$).



Fotografía 8. Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ incorporando a los sistemas Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico.



Los sistemas mixtos sintetizados en base a Titanio variando el Agente Quelante presentan las siguientes características mostradas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Propiedades Cualitativas de los Sistema Mixtos de SiO₂-TiO₂ en variación a los Agentes Quelantes de Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico.

AGENTE QUELANTE	COLORACION
Isoeugenol (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	Gel que mantiene su transparencia y su tonalidad cobriza.
Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH)	El Gel conserva su transparencia y color inicial, un amarillo oro.
Catecol (C ₆ H ₆ O ₂)	Gel sin transparencia de color café intenso.
Anhídrido Itacónico (C ₅ H ₆ O ₄)	Se aprecia un Gel homogéneo que presenta una coloración anaranjada.

Una vez obtenidas las cuatro muestras de los sistemas mixtos 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 Tabla 5.2:

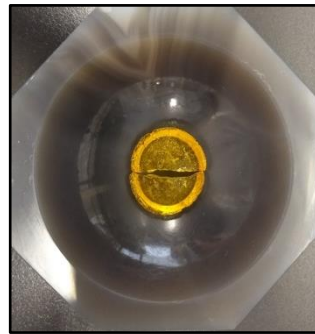
Tabla 5.2.- Tiempo de Gelificación (envejecimiento) de los Sistema Mixtos de SiO₂-TiO₂ en variación a los Agentes Quelantes de Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico.

AGENTE QUELANTE	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
Isoeugenol (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	9
Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH)	11
Catecol (C ₆ H ₆ O ₂)	8
Anhídrido Itacónico (C ₅ H ₆ O ₄)	7

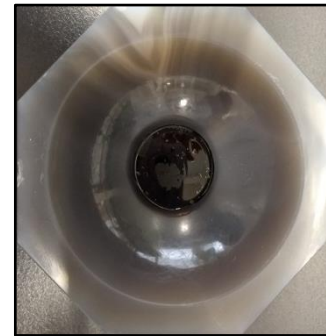
Una vez llegada a la etapa de Gelificación, las muestras se colocaron en una estufa de secado a 60°C, para retirar el exceso de Etanol (EtOH: C₂H₆O) y Agua (H₂O) presentes en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogeles.



Fotografía 9. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Anhídrido Itacónico.



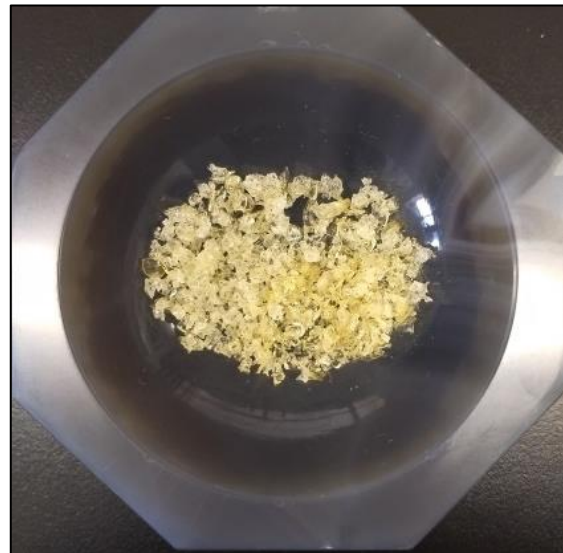
Fotografía 10. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona.



Fotografía 11. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol.



Fotografía 12. Xerogel de Titanio con Isoeugenol.



Fotografía 13. Xerogel de Titanio con Acetilacetona.

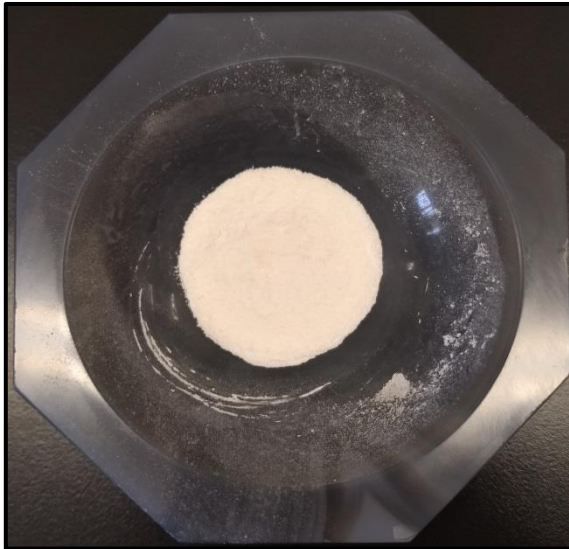


Fotografía 14. Xerogel de Titanio con Catecol.



Fotografía 15. Xerogel de Titanio con Anhídrido Itacónico.

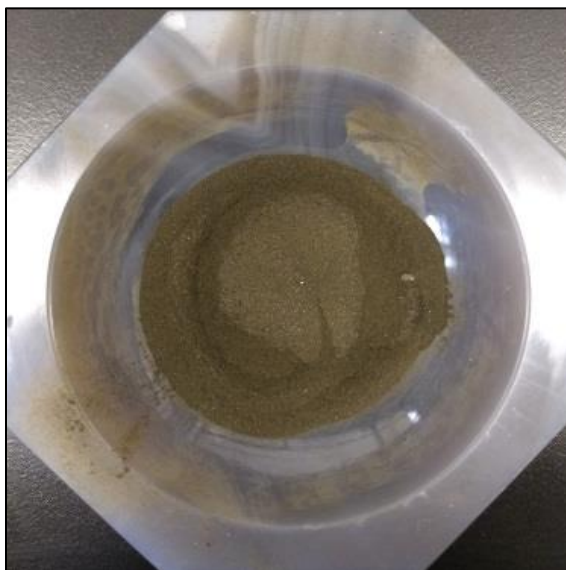
Posteriormente los Xerogeles obtenidos fueron triturados en un Mortero de Ágata, hasta la obtención de un polvo para poder realizar el análisis de propiedades texturales de las muestras.



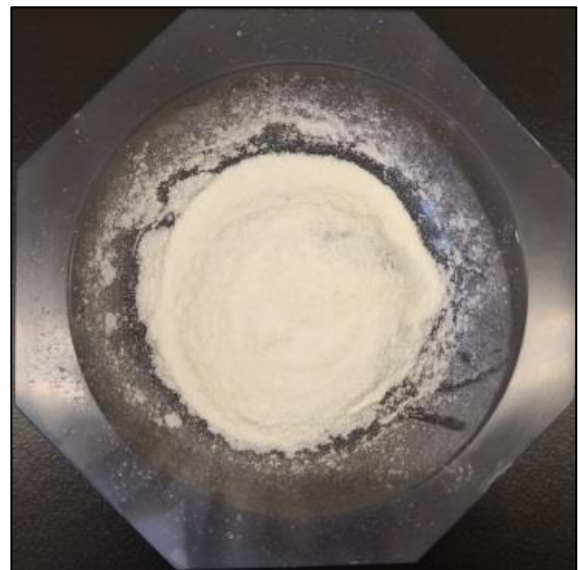
Fotografía 16. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol.



Fotografía 17. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona.



Fotografía 18. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol.



Fotografía 19. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Anhídrido Itacónico.

Después se colocaron estas muestras en un Crisol de Porcelana y estas se calcinaron a una temperatura de 400°C, 500°C y 600°C en la Mufla programable de la marca Vulcan, donde las condiciones de operación fue el aumento de temperatura de 1°C por minuto hasta llegar a la temperatura deseada, donde se dejó a esta temperatura durante 3 horas.



Fotografía 20. Mufla programable de la Marca Vulcan.



Fotografía 21. Calcinación de las muestras en fase polvo.

Nuevamente se realizó la caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) a las temperaturas de calcinación de cada una de las muestras para comprobar que las especies químicas seguían presentes a esta temperatura.

Finalmente se llevó a cabo el estudio de Propiedades Texturales a la temperatura de 500°C, 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 (N_2) como adsorbato y Helio (He) para la desgasificación de los materiales a 300°C. Con este estudio, se obtuvieron las áreas, diámetros y volumen de poro, demostrando la microporosidad en los sistemas de óxidos mixtos que fueron sintetizados con los agentes quelantes de Acetilacetona, Catecol e Isougenol.

El sistema que fue sintetizado con Anhídrido Itaconico, no demostró una tendencia en el estudio para la obtención de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 , situación que se confirmó con la prueba de reproducibilidad del mismo sistema en dos ocasiones más.



CAPITULO VI

CARACTERIZACIÓN DE LOS

MATERIALES EN EL LABORATORIO

E INTERPRETACIÓN DE LAS

GRÁFICAS OBTENIDAS.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los precursores, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación. La caracterización nos permite conocer propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a las mismas. ^[30].

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 fase sol y polvo.

6.1 CARACTERIZACIÓN POR UV-VIS

6.1.1 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.



Fotografía 22. Equipo de Ultravioleta Visible (UV-Vis), de la Marca Perkin Elmer, Modelo Lambda

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



6.1.2 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 10.

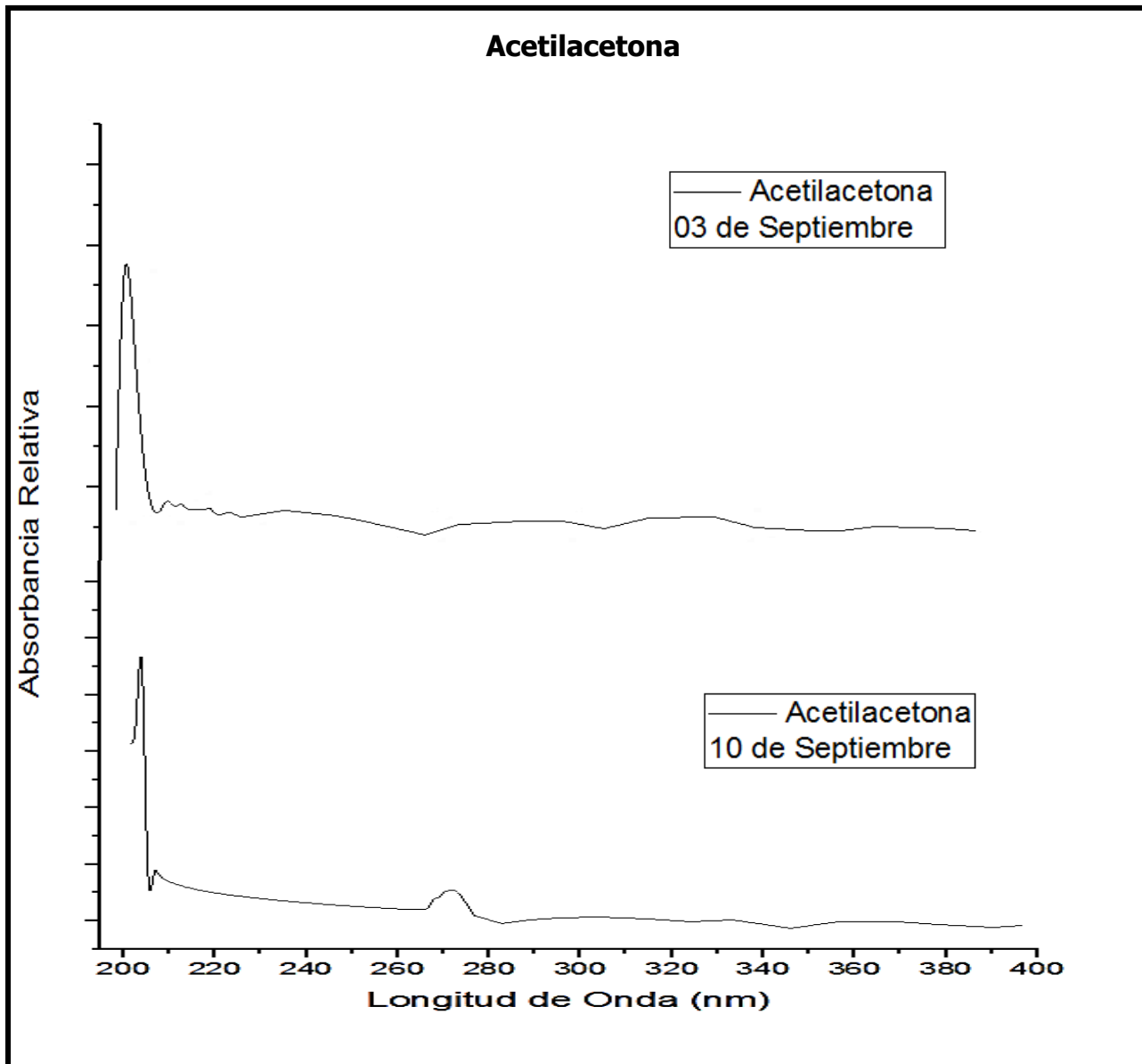
1. Encender el equipo, en el botón de color verde que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software UV-lab correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.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

6.1.3 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL UV Vis.

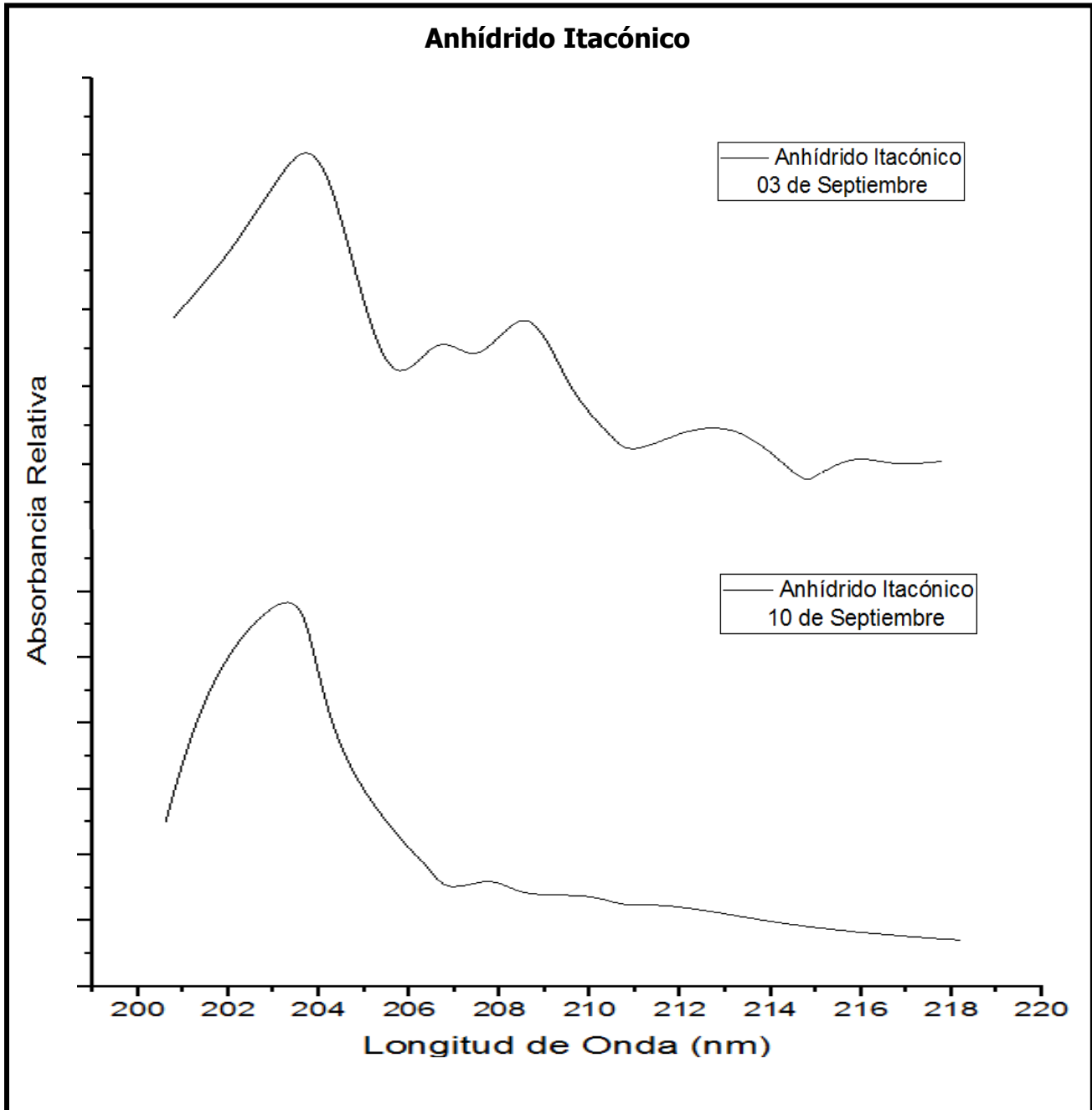
La espectroscopia UV-Vis revela los cambios que presentan las muestras durante el proceso de gelificación, la aparición y desaparición de especies consecuencia de la polimerización, en las Graficas 1, 2, 3 y 4 se presentan los espectros de ultravioleta visible (UV-Vis) del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con los incorporación de diferentes Agentes Quelantes con el propósito estabilizar el sistema en las reacciones presentes.

Los soles de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ presentan coloraciones diferentes debido a la absorción e irradiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético.

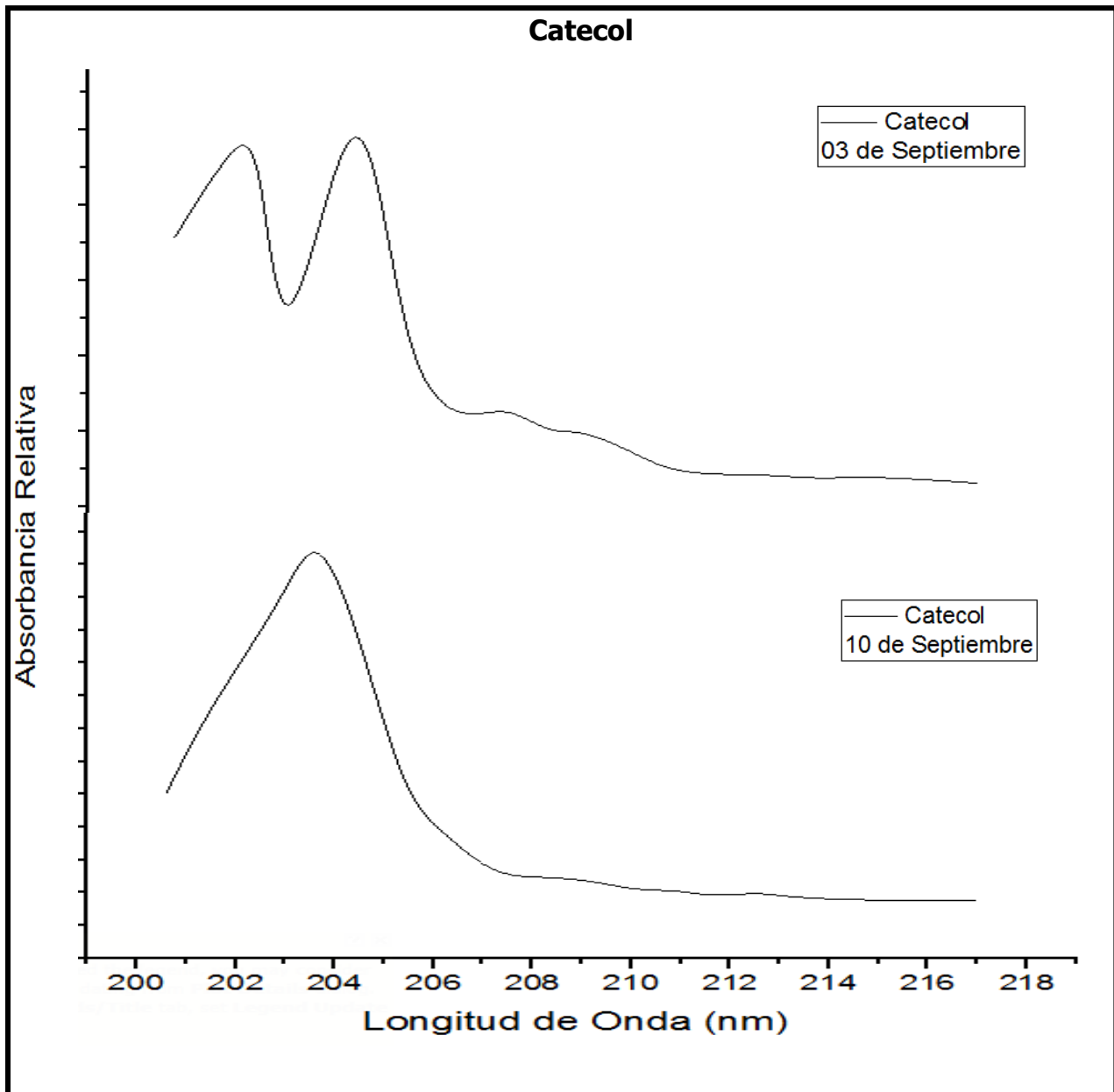
Grafica 1.- Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Acetilacetona como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



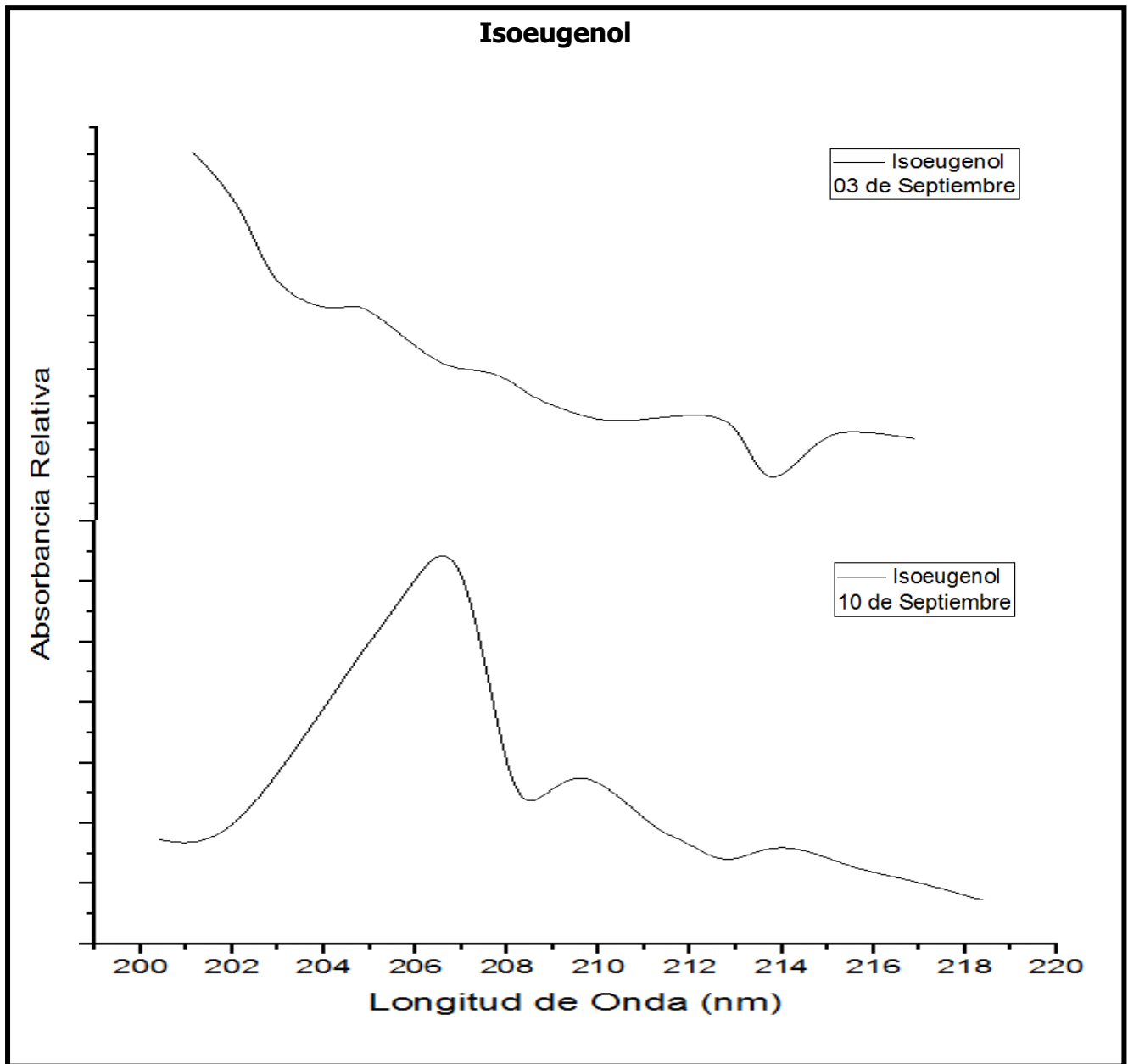
Grafica 2.- Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Anhídrido Itacónico como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



Grafica 3.- Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Catecol como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



Grafica 4.- Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Isoeugenol como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.





Para este proyecto de investigación se utilizó la espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), únicamente desde un punto de vista cualitativo, es decir; mostrar espectros con los cuatro Agentes Quelantes a partir de los cuales se sintetizaron los sistemas mixtos de sílice y titanio, donde se observa la desaparición y aparición de bandas características que reflejan la generación de nuevas especies químicas, consecuencia del gran número de reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de polimerización.

Es evidente que desde el momento de preparación de cada uno de los soles, las reacciones de hidrólisis-condensación, generan productos y estos a su vez, por la participación del Agente Quelante en cuestión, estructuras en las cuales cada uno de ellos se encuentra enlazado al Ti como ligante mono y bidentado.

Cabe destacar que los tiempos en que cada uno de los soles se transforma en gel, son breves, sería interesante llevar a cabo un estudio de UV-Vis analizando los soles a un determinado número de horas para así poder apreciar en un mayor número de espectros, los cambios que ocurren durante la gelificación.

6.2 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.



Fotografía 23. 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:

6.2.1 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.

6.2.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.

La Grafica 5 presenta los espectros FT-IR del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con los incorporación de diferentes Agentes Quelantes con el propósito estabilizar el sistema en las reacciones presentes.

Grafica 5.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado utilizando los cuatro Agentes Quelantes.

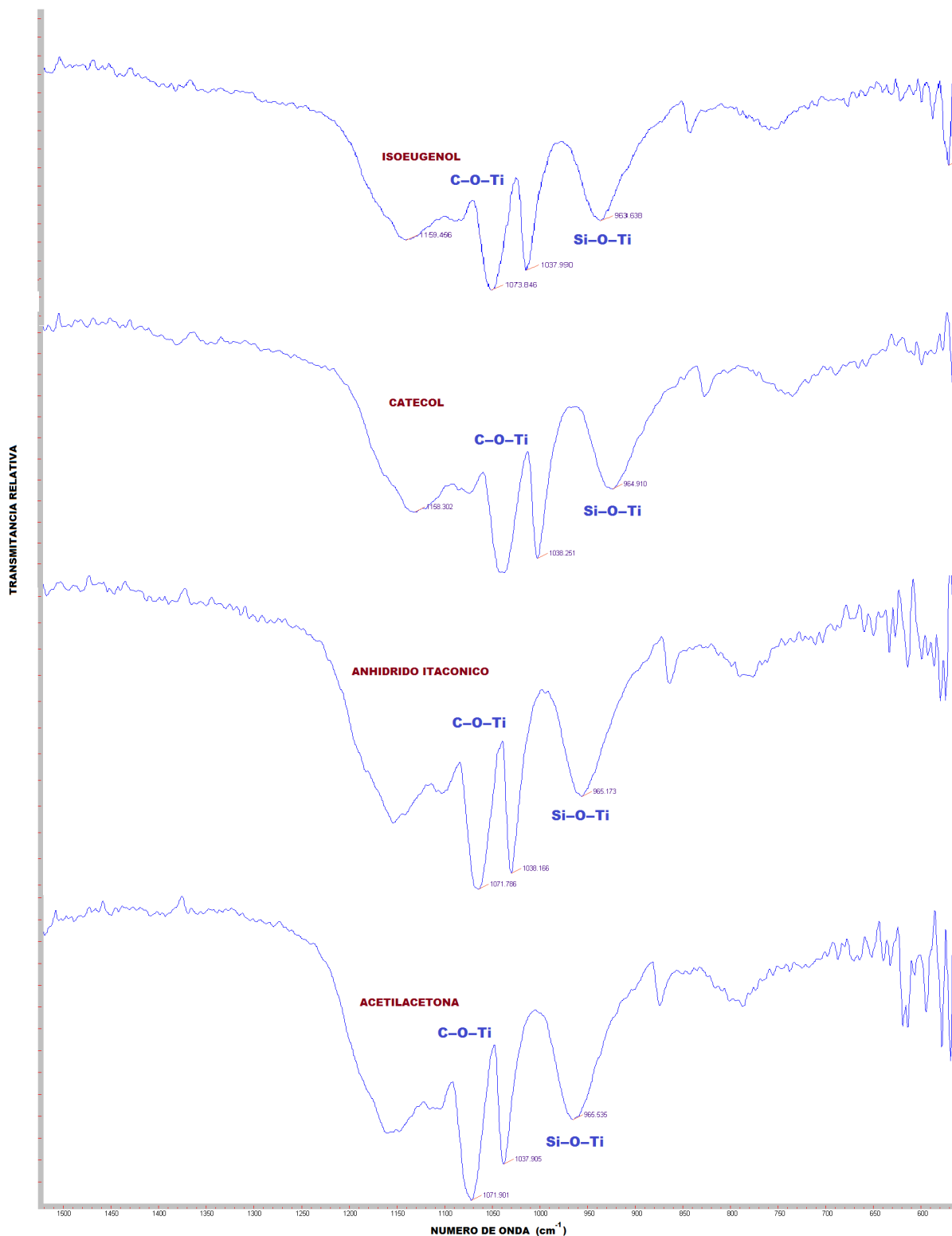
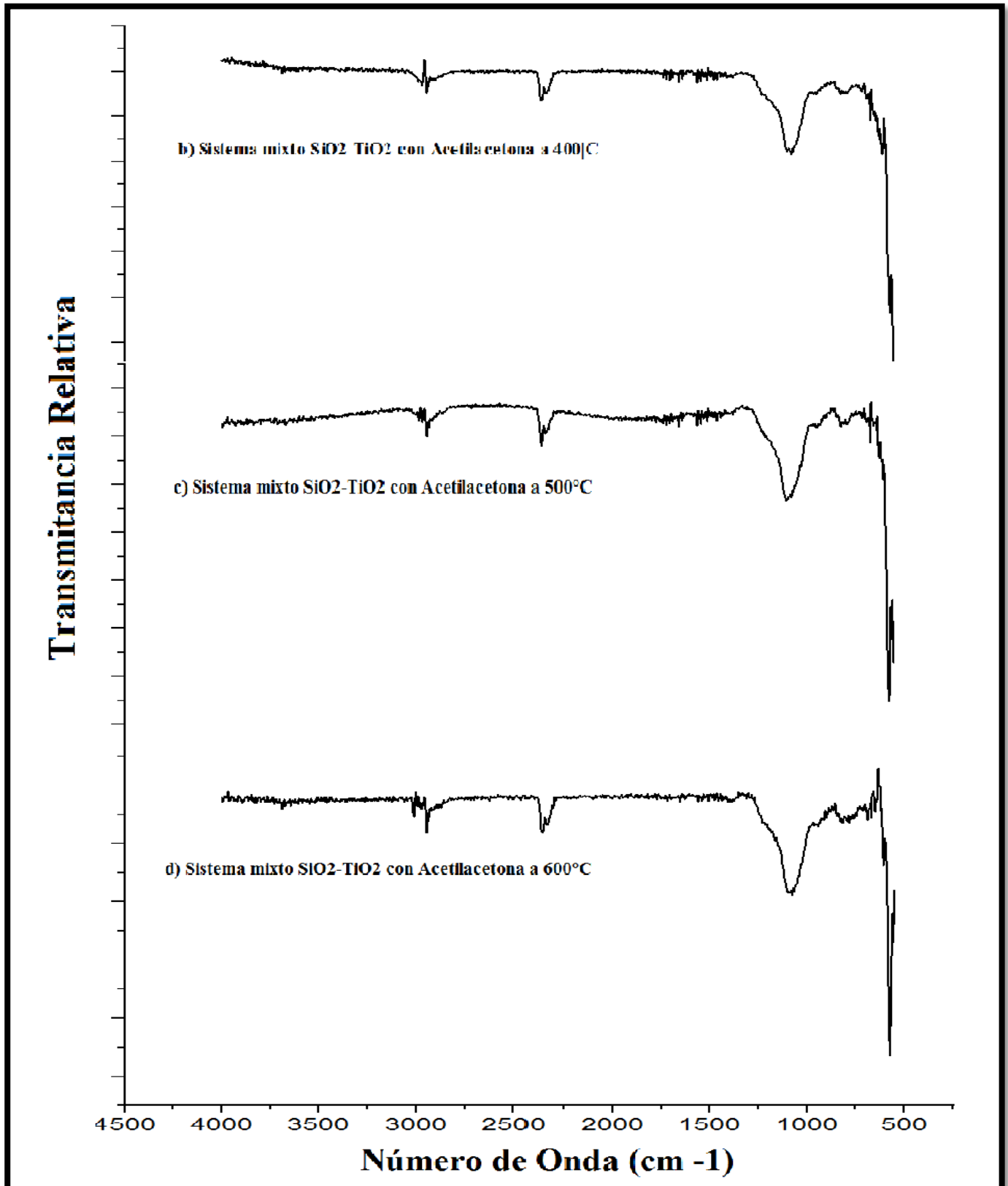




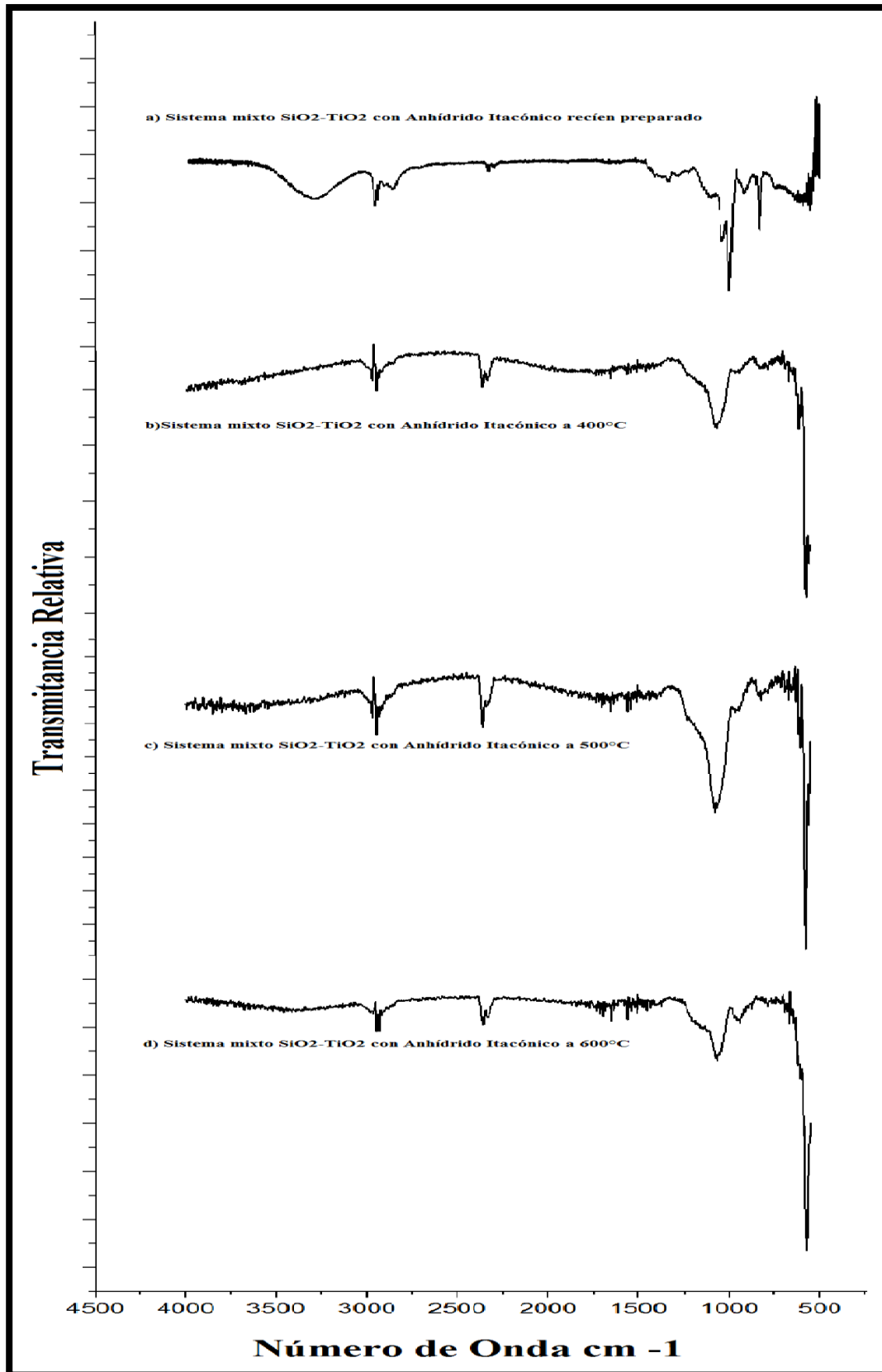
Tabla 6.1.- Asignaciones de Bandas de los espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

SISTEMA MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	
ASIGNACION DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})
Alargamiento C-O-Ti de Agentes Quelantes	1050-1090
Alargamiento C-O (grupos alcoxi) enlazados al átomo de Ti	1070
CH=CH trans	1030-1040
Vibración del enlace Si—O—Ti	950-970
Vibración del enlace Ti—O—Si	765
Enlace Ti—O—Ti	660
Anillo Si—O	860
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si	1070
OH extensión en Si-OH	1050

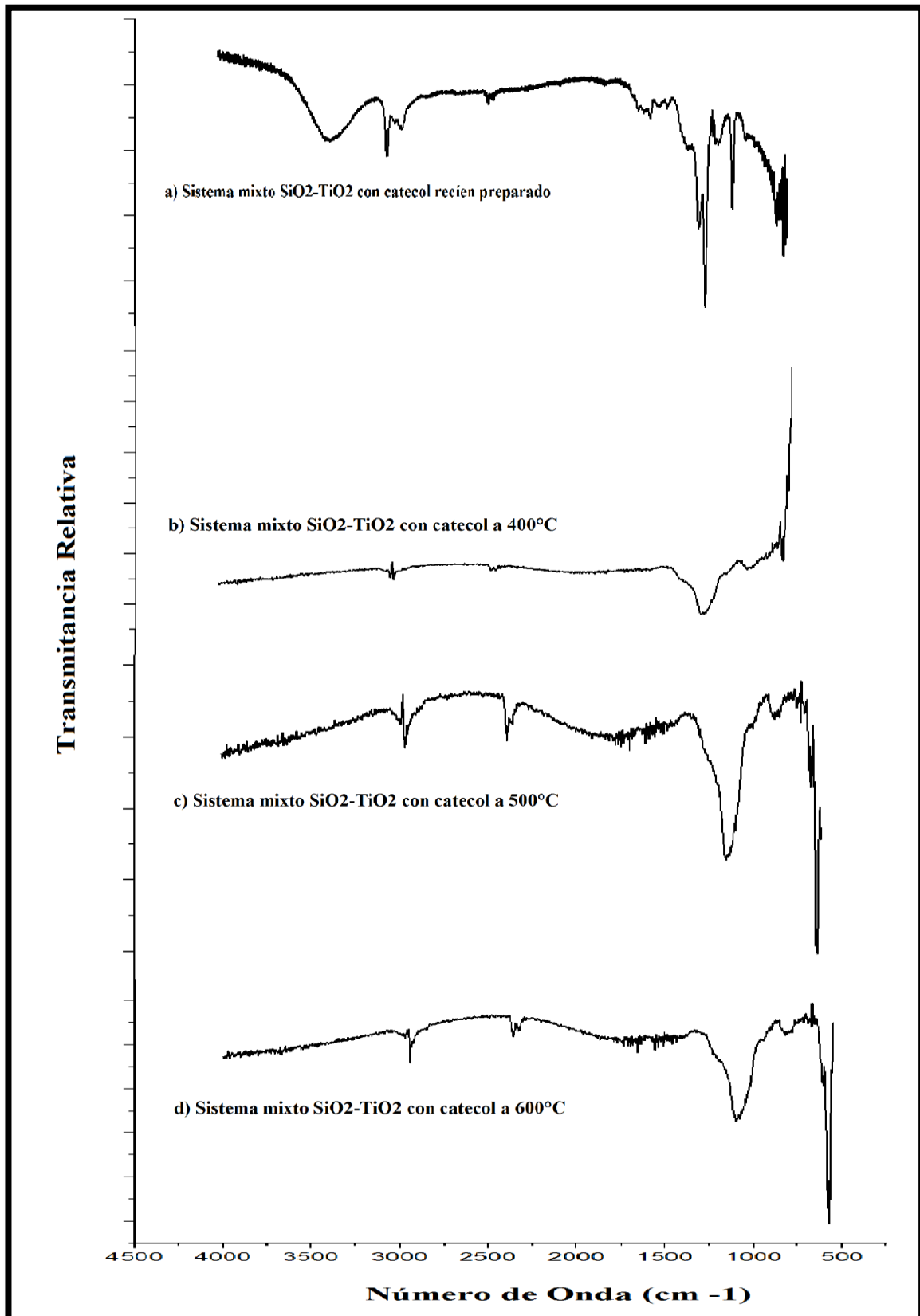
Grafica 6.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a 400°C , 500°C y 600°C utilizando como agente quelante Acetilacetona.



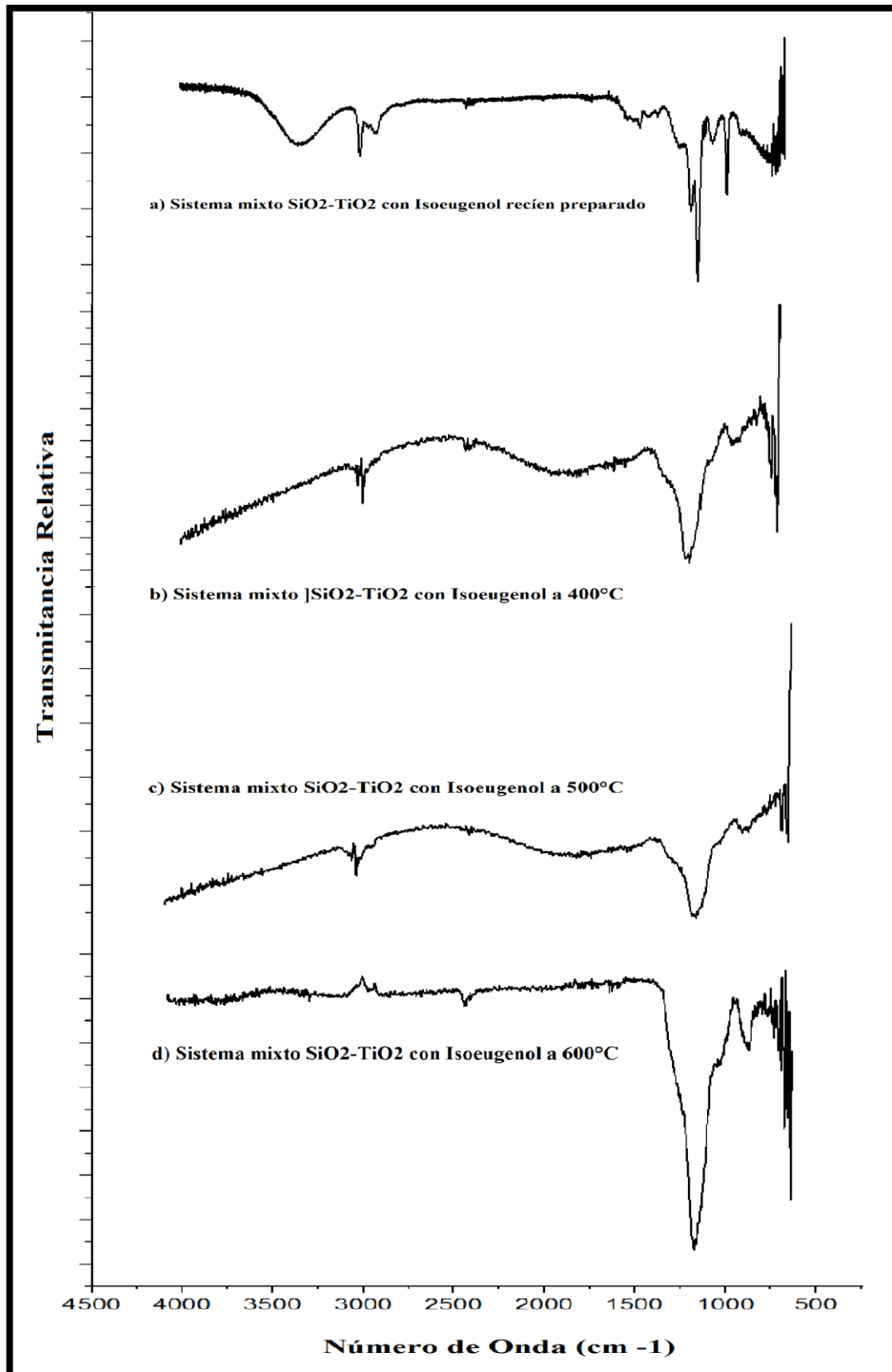
Grafica 7.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C , 500°C y 600°C utilizando Anhídrido Itacónico como agente quelante.



Grafica 8.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C , 500°C y 600°C utilizando Catecol como agente quelante.



Grafica 9.- Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C , 500°C y 600°C utilizando Isoeugenol como agente quelante.



6.3 CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS BIOMATERIALES.

Las propiedades texturales de adsorción-desorción de las muestras calcinadas a 500°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.



Fotografía 24. Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.

Es importante destacar que debido a los resultados de síntesis obtenidos y tomando en cuenta el tiempo de gelificación de las muestras y su coloración, así como los resultados obtenidos de los primeros estudios (Ultravioleta Visible y FT-IR); se pretendía analizar las propiedades texturales de los sistemas de óxidos mixtos sintetizados con los cuatro agentes quelantes diferentes, pero se tuvieron problemas al procesar la muestra que fue sintetizada con Anhídrido Itaconico, por lo cual solo se presentan los resultados de las tres muestras restantes (Acetilacetona, Catecol e Isoeugenol).

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



6.3.1 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.

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

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

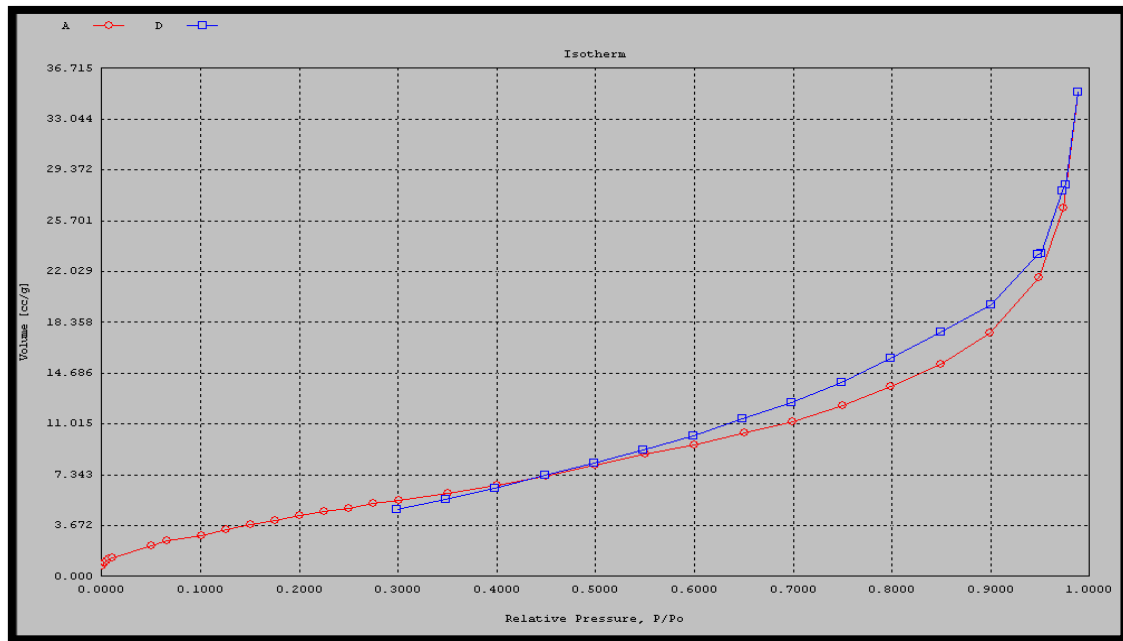
El área por el método de Langmuir, el volumen total de poro, el diámetro de poro y la superficie externa se calculó, determinando así que las isotermas de adsorción-desorción son de Tipo II y que presentan adsorción en multicapas en solidos no porosos. Los resultados procesados en el software Autosorb muestran una microporosidad para los sistemas de óxidos mixtos sintetizados con Catecol e Isougenol. El sistema de óxidos mixtos sintetizado con Acetilacetona arroja que las muestras tienen microporos y mesoporos.

Tabla 6.2.- Propiedades Texturales de los Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona, Catecol e Isougenol.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS CON RESPECTO A SUS PROPIEDADES TEXTURALES					
SISTEMA DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	Área Langmuir (m^2/g)	Volumen Total de Poro (cc/g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Diámetro de Poro (Å)	Superficie Externa (m^2/g)
Acetilacetona	1.249E+02	5.409E-02 para poros más pequeños de 1748.5 Å (diámetro), a $P/P_0 = 0.98890$	1.081E + 02	1.9200E+01	2.001E + 01
Catecol	6.964E+01	3.599E-02 para poros más pequeños de 718.5 Å (diámetro), a $P/P_0 = 0.78880$	3.055E + 02	1.8400E+01	1.037E+01
Isougenol	2.364E+01	3.185E-03 cc/g para poros mas pequeños de 70.6 Å (diametro), a $P/P_0 = 0.69950$	4.642E+01	1.8800E+01	2.745E+00

A continuación se muestran los datos procesados, obteniendo los gráficos por los métodos Horváth-Kawazoe (HK) y Dubinin-Astakhov (DA). De acuerdo con los métodos HK y DA, el diámetro de poro promedio de las muestras a 500 °C es menor de 2 nm lo cual implica que los materiales son microporosos.

Grafica 10.- Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona a 500°C .



Grafica 11.- Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).

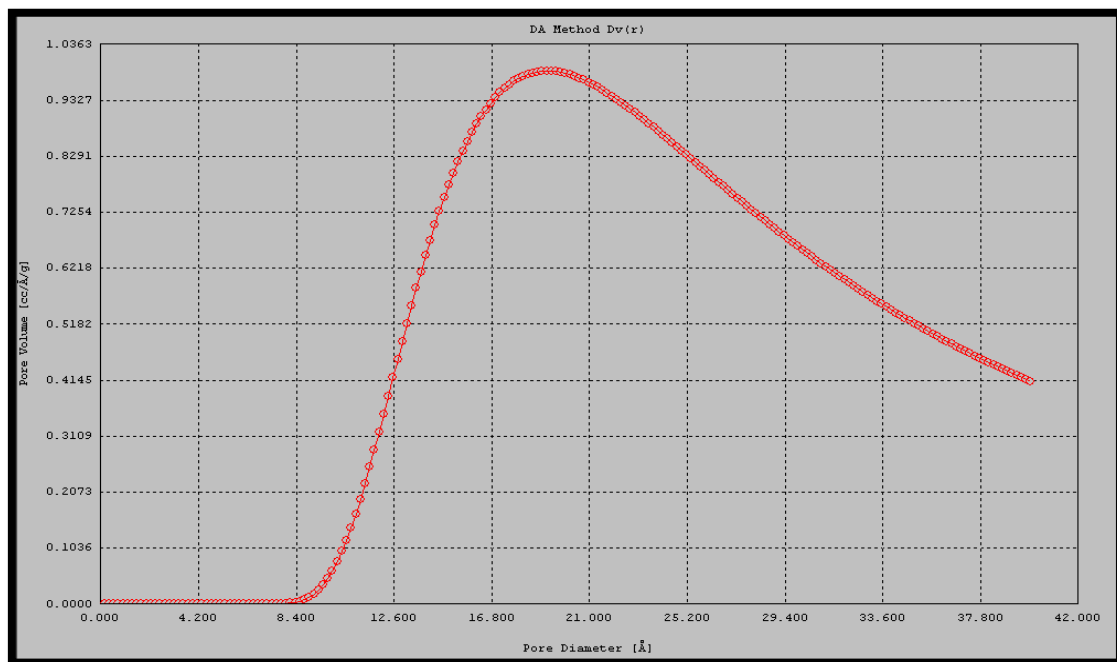




Tabla 6.3.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.

DATOS DE AREA DE SUPERFICIE DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Multipoint BET	2.001E+01 m ² /g
Single Point BET	1.662E+01 m ² /g
Langmuir Surface Area	1.249E+02 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	3.155E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	2.286E+01 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	3.250E+01 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	2.333E+01 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.001E+01 m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.908E+01 m ² /g

Tabla 6.4.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.

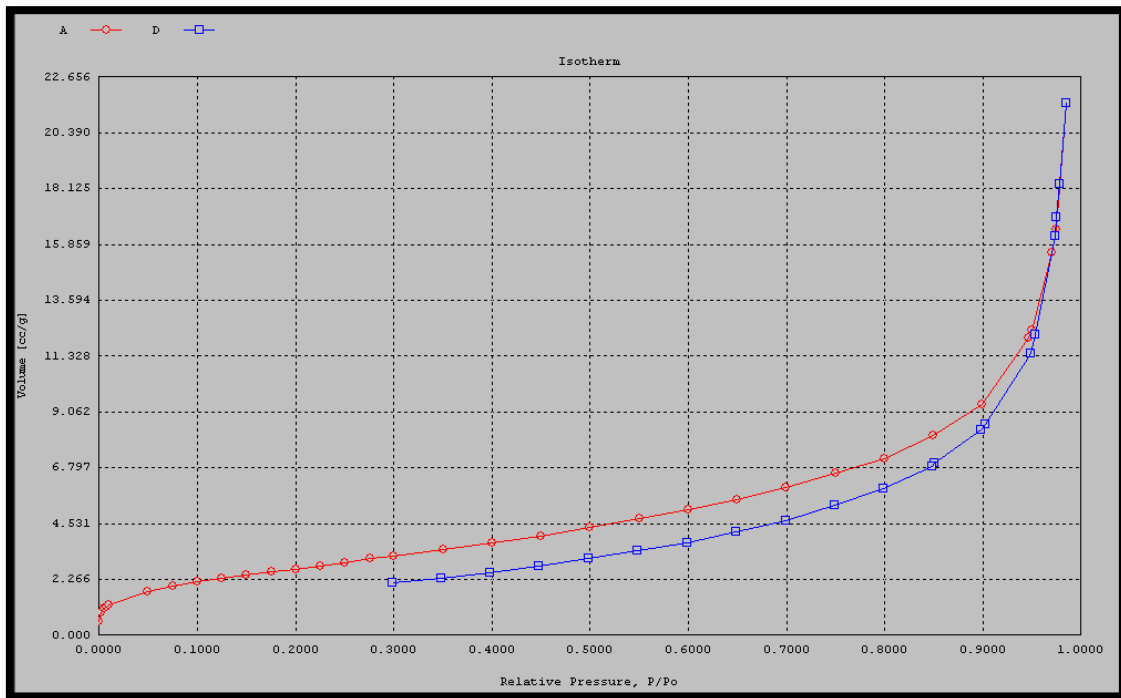
DATOS DEL VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	5.973E-02 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	5.684E-02 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	2.534E-02 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	2.411E-02 cc/g
DR Method Micro Pore Volume	6.781E-03 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	5.770E-03 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	6.035E-03 cc/g



Tabla 6.5.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.636E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.408E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.257E+03 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	1.290E+03 Å
DR Method Micro Pore Width	5.445E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.920E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.717E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	3.257E+01 Å

Grafica 12.- Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol a 500°C .



Grafica 13.- Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).

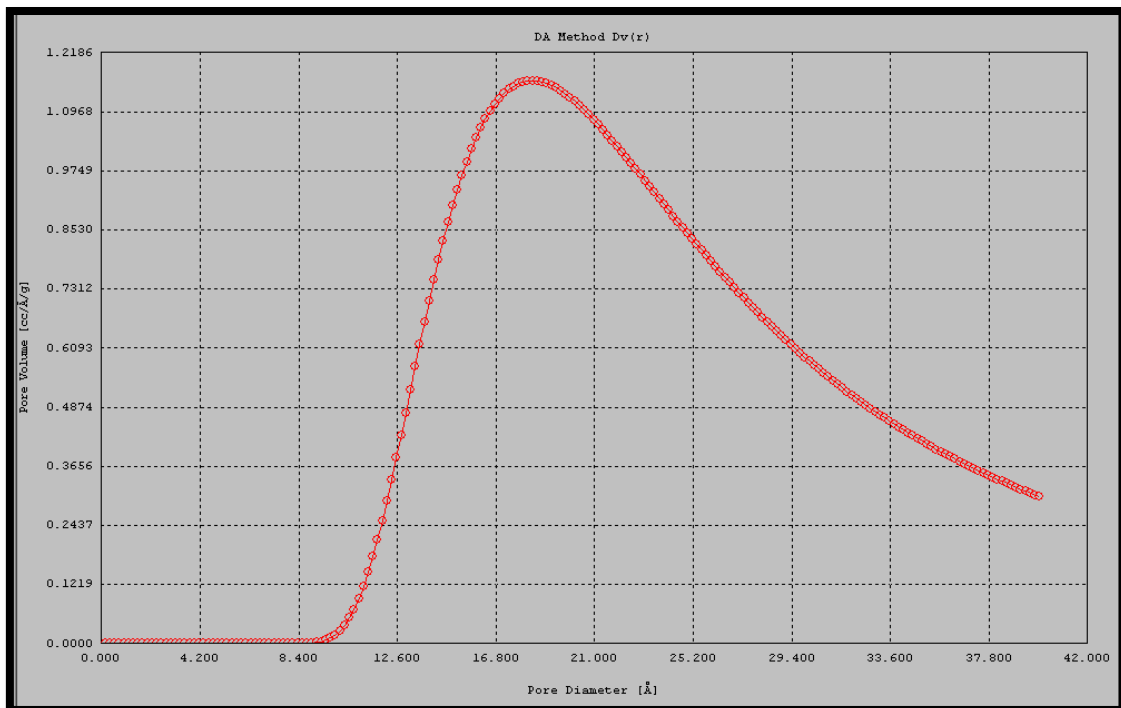




Tabla 6.6.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.

DATOS DE AREA DE SUPERFICIE DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON CATECOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Multipoint BET	1.037E+01 m ² /g
Single Point BET	9.725E+00 m ² /g
Langmuir Surface Area	6.964E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	2.403E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	7.962E+00 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	2.576E+01 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	8.084E+00 m ² /g
t-Method External Surface Area	1.037E+01 m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.039E+01 m ² /g

Tabla 6.7.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.

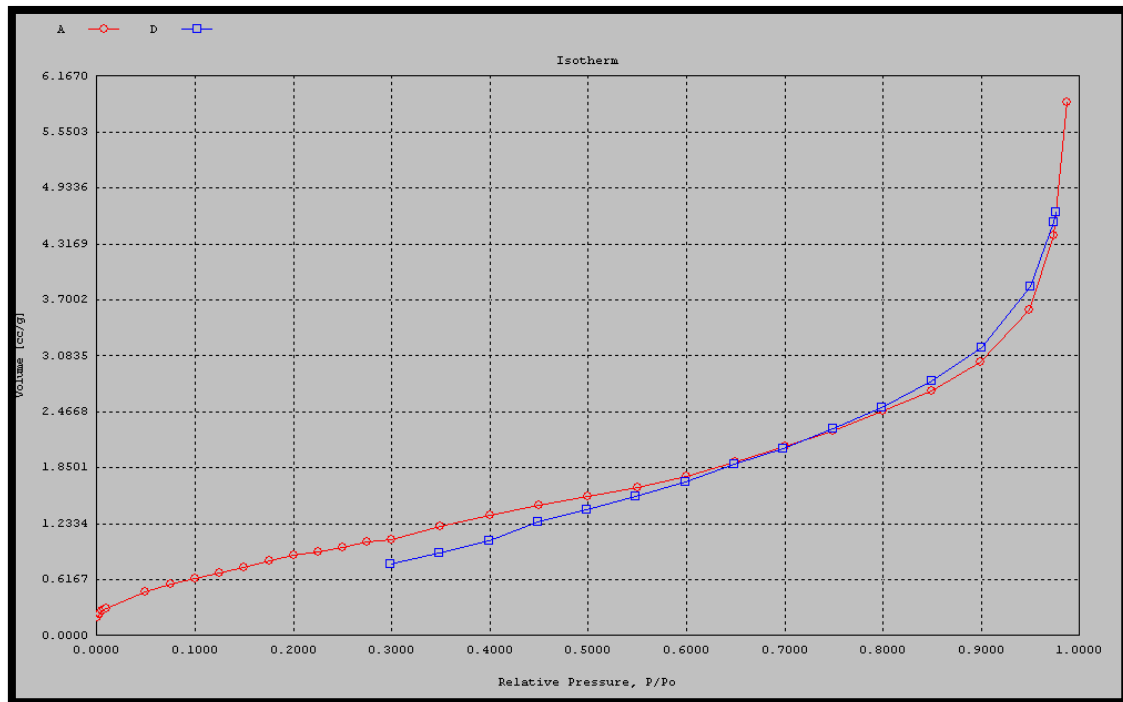
DATOS DEL VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON CATECOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	3.681E-02 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	3.378E-02 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	1.569E-02 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	1.426E-02 cc/g
DR Method Micro Pore Volume	3.692E-03 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	3.804E-03 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	3.939E-03 cc/g



Tabla 6.8.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON CATECOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	7.420E+00 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	1.407E+02 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.070E+03 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	1.153E+03 Å
DR Method Micro Pore Width	4.220E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.840E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)	7.625E+00 Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	1.366E+01 Å

Grafica 14.- Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol a 500°C .



Grafica 15.- Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).

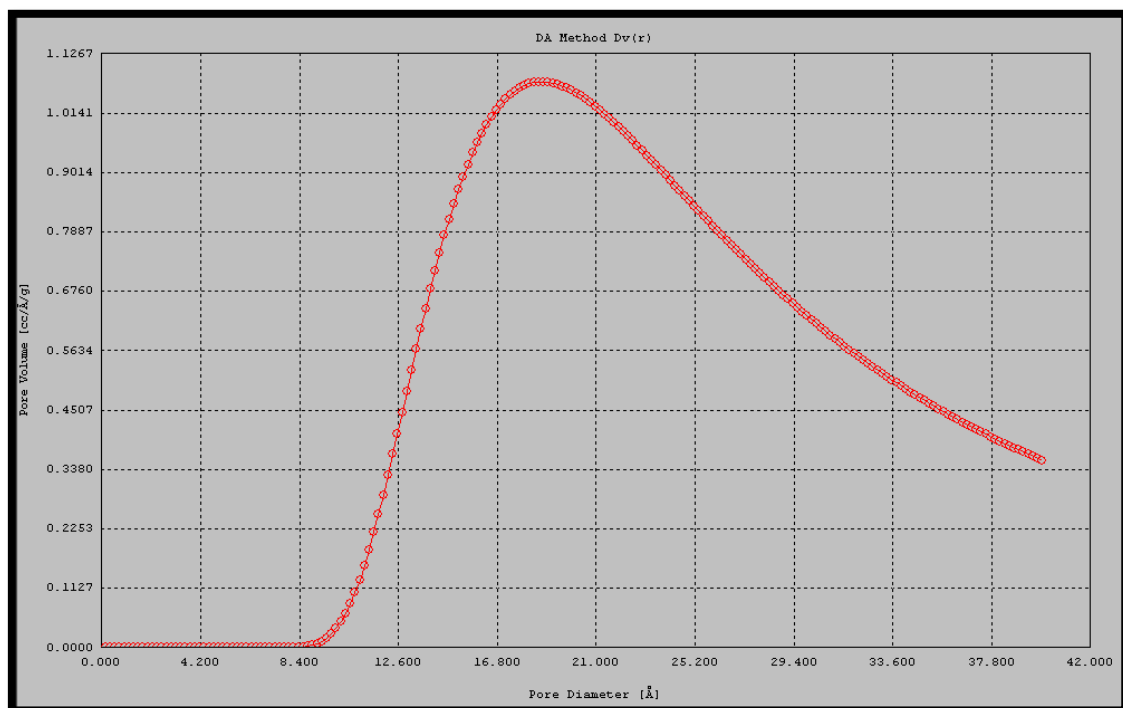




Tabla 6.9.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.

DATOS DE AREA DE SUPERFICIE DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ISOUGENOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
Multipoint BET	2.745E+00 m ² /g
Single Point BET	2.711E+00 m ² /g
Langmuir Surface Area	2.364E+01 m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	6.028E+00 m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	3.816E+00 m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	6.201E+00 m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	3.897E+00 m ² /g
t-Method External Surface Area	2.745E+00 m ² /g
DR Method Micro Pore Area	4.015E+00 m ² /g

Tabla 6.10.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.

DATOS DEL VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ISOUGENOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	1.005E-02 cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.702E-03 cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	4.266E-03 cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	3.278E-03 cc/g
DR Method Micro Pore Volume	1.427E-03 cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.173E-03 cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.231E-03 cc/g



Tabla 6.11.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SINTETIZADO CON ISOUGENOL CALCULADO POR VARIOS METODOS	
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	2.744E+01 Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.409E+01 Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	1.227E+03 Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.409E+01 Å
DR Method Micro Pore Width	5.129E+01 Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.880E+01 Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.242E+01 Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.316E+01 Å



CAPITULO VII

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE

RESULTADOS



Este apartado hace énfasis al análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, destacando primeramente la parte de síntesis experimental para la obtención de cuatro materiales de sistemas de óxidos mixtos de silicio y titanio variando los agentes quelantes usados en la misma síntesis (Acetilacetona, Anhídrido Itaconico, Catecol e Isougenol), para posteriormente realizar 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).

En la síntesis de los sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ fue necesario aplicar las bases teóricas aprendidas a lo largo de nuestra carrera profesional, para poder determinar la estequiometria adecuada en las reacciones presentes en cada uno de los sistemas y a partir de ello se hizo una propuesta acerca de las cantidades a utilizar en función de la molaridad de los precursores iniciales.

A través de la experimentación en la síntesis a escala micro en el laboratorio, se determino 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 el proceso de síntesis a partir de la metodología Sol Gel, se observó de forma cualitativa la homogeneidad y transparencia de los cuatro sistemas mixtos y las cuales son características principales de este método; apreciando una coloración amarilla para el sistema sintetizado con Acetilacetona, una coloración transparente para el sistema sintetizado con Anhídrido Itaconico, la coloración cobriza para el sistema sintetizado con Catecol y un color anaranjado se presentó en el sistema sintetizado con Isougenol. En las mismas muestras se observa la etapa de gelificación de los cuatro sistemas de óxidos mixtos debido a la evaporación del agua y etanol presentes en la muestras obteniendo así los correspondientes Xerogeles de sílice y titanio.

El análisis a partir del estudio por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis), muestra en los gráficos el avance de la polimerización de los cuatro sistemas de óxidos mixtos, observando las diferencias en los tiempos de gelificación el cual demuestra una pronta polimerización para el sistema sintetizado con Anhídrido Itaconico, seguido del sistema que fue preparado con Catecol, para continuar con mayor gelificación con el precursor de Isougenol y finalmente se presente una gelificación tardía con el precursor de Acetilacetona.



El análisis por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar los principales grupos funcionales correspondientes a cada sistema, tomando como base la misma técnica y la cual hace referencia a la vibración de las moléculas, dando como resultado bandas características de cada especie dentro del espectro, y con lo cual a través de una adecuada interpretación, se pudo confirmar la presencia de bandas vibracionales en su caso de transmitancia, las cuales lograron determinar los enlaces químicos deseados y requeridos en los sistemas, para así darnos cuenta de una homogeneidad deseada al encontrar los enlaces en la región $1090-1050\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a vibraciones de alargamiento C—O—Ti de grupos alcoxi enlazados al átomo de Ti, esta es una prueba de que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente, puesto que dichas bandas son intensas. La banda en el intervalo $950-970\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración del enlace Si—O—Ti. Los estudios de FTIR fueron llevados a cabo en la etapa líquida hasta la gelificación de las muestras, así como en la posterior calcinación y obtención de los óxidos mixtos de sílice y titanio a 400°C , 500°C y 600°C .



A partir del análisis de la Isotherma de adsorción-desorción de N_2 se determinaron las principales propiedades texturales de los sistemas de óxidos mixtos a la temperatura de calcinación de $500^\circ C$ y las cuales fueron el Área Langmuir (m^2/g), el Volumen Total de Poro (cc/g), el Diámetro de poro promedio (Å), el Diámetro de Poro (Å) y la Superficie Externa (m^2/g). Dichos resultados muestran una microporosidad para los sistemas de óxidos mixtos sintetizados con Catecol e Isougenol. El sistema de óxidos mixtos sintetizado con Acetilacetona arroja que las muestras tienen microporos y mesoporos. Es importante señalar que el sistema de óxidos mixtos sintetizado con Anhídrido Itaconico 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 con este precursor no debe de ser llevada a cabo a mas de $100^\circ C$, y este sistema debe ser tratado solamente a la temperatura de síntesis ($60^\circ C$).

Se presentan otros datos del Área de Superficie de la muestras de óxidos mixtos sintetizados con Acetilacetona, Catecol e Isougenol calculados por los siguientes métodos: Multipoint BET, Single Point BET, Langmuir Surface Area, BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area, BJH Method Cumulative Desorption Surface Area, DH Method Cumulative Adsorption Surface Area, DH Method Cumulative Desorption Surface Area, t-Method External Surface Area, DR Method Micro Pore Area.



También otros datos calculados para la determinación del Volumen de Poro fueron aplicados como el BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume, BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume, DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume, DH Method Cumulative Desorption Pore Volume, DR Method Micro Pore Volume, HK Method Cumulative Pore Volume y SF Method Cumulative Pore Volume.

Finalmente, se calculo el Tamaño de Poro por los siguientes métodos: BJH Method Adsorption Pore Diameter, BJH Method Desorption Pore Diameter, DH Method Adsorption Pore Diameter, DH Method Desorption Pore Diameter, DR Method Micro Pore Width, DA Method Pore Diameter, HK Method Pore Width y SF Method Pore Diameter.



CAPITULO VIII

CONCLUSIONES



El objetivo principal planteado en este proyecto de investigación fue logrado, ya que se sintetizaron materiales de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ variando el Agente Quelante en la obtención de los materiales con Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH), Isoeugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$), Catecol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) y Anhídrido Itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$), todos ellos en una relación molar 90% de silicio y 10% de titanio, aplicando el proceso Sol-Gel y observando en dichos sistemas las particularidades características de este método como la homogeneidad y transparencia de las muestras, determinando así sus principales propiedades a través de las caracterizaciones de dichas muestras por espectroscopia UV-Vis y FT-IR.

Los análisis a partir de las técnicas de caracterización que fueron utilizados tanto la espectroscopia de UV-VIS como la espectroscopia FT-IR demostraron la presencia de enlaces característicos a escalas moleculares y lo cual abre una gran gama de posibilidades en cuanto a la utilización de este sistema para estudios posteriores obtenidos mediante el proceso Sol-Gel, determinando así los enlaces de Si-O-Ti en cada sistema.

La medición de propiedades texturales de los materiales, es de vital importancia en diversas áreas de la industria y el sustento de estas se encuentra en el reporte del área específica y el volumen total de poro, y que han sido los datos más frecuentemente utilizados para la evaluación de operación ya sea de un catalizador, evaluación de un fármaco, en el área de las membranas para la separación de mezclas azeotrópicas o dando un enfoque a los biomateriales.



BIBLIOGRAFÍA

1. E. Minor Perez, R. Mendoza Serna, J. Mendez Vivar, R.C. Pless, D. Quintana Zavala, "Preparation and characterization of multicomponent porous materials prepared by the Sol Gel Process", *Journal of Porous Materials*, Vol. 13, No. 1, p. 13-19, 2007.
2. J. A. Toledo Fernández, R. Mendoza Serna, A. Santos, M. Pinero, N. De La Rosa Fox, L. Esquivas. "Improvement of the Bioactivity of Organic Inorganic Hybrid Aerogels Wollastonite Composites with TiO₂", *Journal of Sol Gel Science and Technology*, Vol. 45, No. 3, p. 261-267, 2008.
3. RAMÍREZ PALMA, M., & HUIRACHE ACUÑA, R., & ESPINOSA ACOSTA, G., & HERNÁNDEZ PADRÓN, G. (2010). "Estado del arte del proceso sol-gel en México". *Ciencia Ergo Sum*, 17(2), 183-188.
4. Andrea H.F. "Propiedades Texturales obtenidas de un arreglo en la isoterma de adsorción" p.93.2015.
5. Brunauer S., Emmett P.H y Teller E. "J. Amer. ChemSoc." p.60, 309. 1938.
6. Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P.P., " J. Amer. Chem. Soc.", p.73,373. 1951.
7. LUIS M. CARBALLO S., HUGO M. GALINDO V. (Diciembre de 2001). Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*, Vol.48, 57-63.
8. MONTALVO, L y RODRÍGUEZ, J. "Aspectos a Considerar Durante el Sinterizado de Materiales Cristalinos". En: Cuadernos: Cerámicos & Vítreos. No. 3, Agosto - Dic. 1994, p 7-17.
9. LIVAGE, J., HENRY, M. Y SÁNCHEZ, C. "Sol - Gel Chemistry of Transition Metal Oxides". En: *Progress in Solid State Chemistry*.
10. MEHROTRA, R.C. "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides". En: *Journal of Non - Crystalline Solids*. Vol. 100, 1988, p. 1-15.
11. YAMANE, M., et al. "Preparation of a Gel from Metal Alkoxide and its Properties as a Precursors of Oxide Glass". En: *Journal 01: Materials Science*. Vol. 13, 1978, p. 865-870.
12. YOLDAS, B. E. "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal - Organic Compounds". En: *Journal 01: Materials Science*. Vol. 12, 1977, p. 1203-1208
13. SCHMIDT, H. "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process". En: *Journal 01 Non - Crystalline Solids*. Vol. 100, 1988, p. 51-64.



14. SCHWARZ, J.A., CONTESCU, C. Y CONTESCU, A. "Methods for Preparation of Catalytic Materials". En: Chemical Reviews. Vol. 95, 1995, p. 477-510.
15. ULRICH, D.R. "Prospects of Sol - Gel Processes". En: Journal 01 Non - Crystalline Solids. Vol. 100, 1988, p.174-193.
16. PAJONK, G.M. "Catalytic Aerogels". En: Catalysis Today. Vol. 35, 1997, p. 319-337.
17. LUIS M. CARBALLO SUÁREZ. (2002). "Introducción a la catálisis heterogénea". Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
18. MIGUEL YESID HERNÁNDEZ SÁNCHEZ (2013). Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales Técnica sol-gel. (Tesis de pregrado) Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Ingeniería de Materiales. Medellín, Colombia.
19. G. KICKELBICK. (2007). "Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications". Ed. G. Kickelbick. Weinheim, German. Wiley-VCH. pp. 1-48.
20. MONTALVO, L y RODRÍGUEZ, J. "Aspectos a Considerar Durante el Sinterizado de Materiales Cristalinos". En: Cuadernos: Cerámicos & Vítreos. No. 3, Agosto - Dic. 1994, p 7-17.
21. GARCÍA FERNÁNDEZ MARIA TERESA. (2012). "Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales". (Tesis Doctoral). Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Valencia, España.
22. PAJONK, G.M. "Catalytic Aerogels". En: Catalysis Today. Vol. 35, 1997, p. 319-337.
23. GONZÁLEZ, R. (2010). "Curso: calibración de Espectrofotómetro Ultravioleta Visible". CASMET. Querétaro, Qro. México. (2004)
24. HERNÁNDEZ ET-AL. (2002). "Introducción al análisis experimental". Ariel Ciencia.
25. THOMAS, MICHAEL. (1996). "Ultraviolet and Visible Spectroscopy". Second Edition. Editorial John Wiley & Sons. USA.
26. Dullien F. A. L. Porous Media (1992). "Fluid Transport and Pore Structure". Academic Press. 2 Ed.
27. Lic. Raúl Horacio López. (2004). "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte". (Tesis para optar al Grado de Doctor en Física). Universidad Nacional de San Luis. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales Departamento de Física. San Luis, Argentina.



28. Collins R. E. (1961). "Flow of Fluids through Porous Material". Van Nostrand.-Reinhold.
29. Scheidegger A. E. (1974). "The Physics of Flow through Porous Media". Univ. of Toronto Press.
30. Yolanda Vargas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Álvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez. (1 de mayo de 2013). "Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores". Revista Digital Universitaria, Vol.14, p. 5.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Agentes Quelantes utilizados en la síntesis del sistema SiO ₂ -TiO ₂ ...	2
Figura 2. Esquema del proceso Sol-Gel	13
Figura 3. Forma como un ligando se une al metal para formar un quelato. ..	25
Figura 4. Esquema del funcionamiento de la espectroscopia ultravioleta visible.....	30
Figura 5. Transiciones en la zona UV-VIS.....	31
Figura 6. Representación del movimiento vibracional de las moléculas y su banda de absorción representada en la región infrarroja.....	32
Figura 7. Modelo hipotético de movimientos vibracionales de una molécula de agua.....	32
Figura 8. Modos de vibración de los átomos en una molécula.....	33
Figura 9. Esquema que muestra cómo se utiliza la expansión de un gas para calcular ϕ_i	36
Figura 10. Representación de tortuosidad.	37
Figura 11. Ejemplos de materiales poroso naturales vistos con un microscopio electrónico	38
Figura 12. Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces.....	39
Figura 13. Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w	41



LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Reactivos químicos utilizados en la síntesis.....	47
Fotografía 2. Agentes Quelantes participantes en la reacción de síntesis	47
Fotografía 3. Sistema de reacción para la síntesis del Sol A2	49
Fotografía 4. Filtrado de la solución y obtención del Sol A2	50
Fotografía 5. Sistema de reacción aplicado como agente quelante a la Acetilacetona (2,4-Pentanodiona).....	50
Fotografía 6. Sol Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando como Agente Quelante a la Acetilacetona	51
Fotografía 7. Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia de la marca Cole Parmer Modelo CPX 750	51
Fotografía 8. Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ incorporando a sus sistemas Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico	51
Fotografía 9. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Anhídrido Itacónico	53
Fotografía 10. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona	53
Fotografía 11. Xerogel Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol	53
Fotografía 12. Xerogel de Titanio con Isoeugenol	53
Fotografía 13. Xerogel de Titanio con Acetilacetona	53
Fotografía 14. Xerogel de Titanio con Catecol.....	53
Fotografía 15. Xerogel de Titanio con Anhídrido Itacónico	53
Fotografía 16. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol ...	54
Fotografía 17. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona.	54
Fotografía 18. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol	54
Fotografía 19. Fase Polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Anhídrido Itacónico	54
Fotografía 20. Mufla programable de la Marca Vulcan.....	55
Fotografía 22. Equipo de Ultravioleta Visible (UV-Vis), de la Marca Perkin Elmer, Modelo Lambda 10.....	57
Fotografía 23. Equipo de FT-IR, de la Marca Varían Modelo 640	64
Fotografía 24. Equipo de Propiedades Texturales, de la Marca Bell Japan y desgasificador utilizando Helio molecular y Nitrógeno como adsorbato.....	71



LISTA DE TABLAS

Tablas 5.1 Propiedades Cualitativas de los Sistema Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en variación a los Agentes Quelantes de Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico.	52
Tabla 5.2 Tiempo de Gelificación (envejecimiento) de los Sistema Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en variación a los Agentes Quelantes de Isoeugenol, Acetilacetona, Catecol y Anhídrido Itacónico	52
Tabla 6.1 Asignaciones de Bandas de los espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Agentes Quelantes	66
Tabla 6.2 Propiedades Texturales de los Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona, Catecol e Isougenol.....	73
Tabla 6.3 Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.....	75
Tabla 6.4 Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.....	75
Tabla 6.5 Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Acetilacetona.....	76
Tabla 6.6 Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.....	78
Tabla 6.7 Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.....	78
Tabla 6.8 Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Catecol.....	79
Tabla 6.9 Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.....	81
Tabla 6.10 Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.....	81
Tabla 6.11 Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado con Isougenol.....	82



LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Agentes Quelantes, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.....	59
Gráfica 2. Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Anhídrido Itacónico como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización	60
Gráfica 3. Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Catecol como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización	61
Gráfica 4. Espectros de Ultravioleta Visible (UV-Vis) correspondientes al Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ utilizando Isoeugenol como Agente Quelante, Recién Preparados y con varios días de Polimerización	62
Gráfica 5. Determinación de la presencia de sustancias por Espectroscopia UV-Vis para las cuatro Muestras de Sol Mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ variando el Agente Quelante después de varios días de Polimerización	65
Gráfica 6. Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a 400°C, 500°C y 600°C utilizando como agente quelante Acetilacetona.....	67
Gráfica 7. Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C utilizando Anhídrido Itacónico como agente quelante	68
Gráfica 8. Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C utilizando Catecol como agente quelante.	69
Gráfica 9. Espectros FTIR correspondientes al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado y calcinado a las temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C utilizando Isoeugenol como agente quelante.....	70
Gráfica 10. Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona a 500°C	74
Gráfica 11. Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Acetilacetona a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).	74
Gráfica 12. Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol a 500°C	77



Gráfica 13. Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Catecol a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).....	77
Gráfica 14. Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol a 500°C	80
Gráfica 15. Gráfica correspondiente al Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con Isoeugenol a 500°C obtenida por el método Dubinin-Astakhov (DA).....	80



APÉNDICES

APÉNDICE A. CALCULOS

A continuación se presentan los cálculos utilizados para la realización de este trabajo:

1. Síntesis del Sol Stock y Sol 2A.

$$60\text{mL Si(OEt)}_4 \left(0.933 \frac{\text{g Si(OEt)}_4}{\text{mL Si(OEt)}_4} \right) \left(\frac{1\text{mol Si(OEt)}_4}{208\text{g Si(OEt)}_4} \right) = 0.2691\text{mol de TEOS}$$

$$60\text{mL EtOH} \left(0.7911 \frac{\text{g EtOH}}{\text{mL EtOH}} \right) \left(\frac{1\text{mol EtOH}}{46\text{g EtOH}} \right) = 1.031\text{mol de EtOH}$$

$$4.7\text{mL H}_2\text{O} \left(1 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1\text{mol H}_2\text{O}}{18\text{g H}_2\text{O}} \right) = 0.2611\text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$0.19\text{mL HCl} \left(\frac{1\text{mol HCl}}{1000\text{mL HCl}} \right) = 1.94 \times 10^{-4}\text{mol de HCl}$$

2. Sistema de Relación Molar para el Sol Stock y Sol 2A.

TEOS	:	EtOH	:	H ₂ O	:	HCl
0.2691	:	1.031	:	0.2611	:	0.00019

3. Sistemas de Agentes Quelantes.

$$\frac{(0.0028846\text{mol An Ita})(112.09\text{ g/mol})}{0.95} = 0.34035\text{g de An. Itaconico}$$

$$\frac{(0.0028846\text{mol Iso})(164.20\text{ g/mol})}{(1.077\text{ g/mL})(0.98)} = 0.44876\text{ mL de Isoeugenol}$$

$$\frac{(0.0028846\text{ mol Cat})(110.11\text{ g/mol})}{0.99} = 0.32083\text{ g de Catecol}$$

$$\frac{(0.0028846\text{ mol acacH})(100.1\text{ g/mol})}{0.973\text{ g/mL}} = 0.296761\text{ mL de acacH}$$



APENDICE B. HOJAS DE DATOS DE SEGURIDAD

Nombre: Acetilacetona

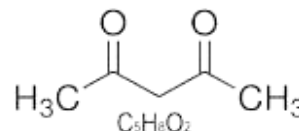
Fórmula: C₅H₈O₂

Masa molar: 100.13 g/mol

Punto de ebullición: 140°C

Densidad: 980 kg/m³

Otros Nombres: Pentano-2,4-diona



Nombre: Ácido Clorhídrico

Fórmula: HCl

Masa molar: 36.46 g/mol

Punto de ebullición: 48°C

Densidad: 1.12 g/cm³

Otros Nombres: Ácido muriático, ácido de sal, ácido hidroclicóric.

Nombre: Agua

Fórmula: H₂O

Masa molar: 18.01528 g/mol

Punto de ebullición: 100°C

Densidad: 997 kg/m³

Otros Nombres: Hidróxido de hidrógeno, protóxido de hidrógeno, hidrato, ácido hídrico, dihidruo de oxígeno, oxidano.



Nombre: Anhídrido Itacónico

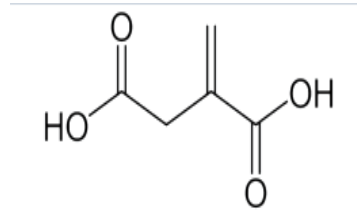
Fórmula: $C_5H_6O_4$

Masa molar: 130.1 g/mol

Punto de ebullición: 164°C

Densidad: 112.09 g/mol

Otros Nombres: Ácido Itacónico, ácido metilen succinico



Nombre: Caolín

Fórmula: $(Al_2 Si_2 O_5(OH)_4)$

Masa molar: 258 g/mol

Punto de ebullición: No hay información disponible

Densidad: 2.6 g/cm³

Otros Nombres: Caolinita, arcilla de china.

Nombre: Catecol

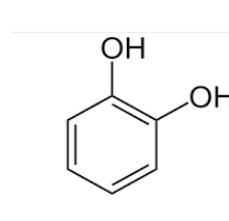
Fórmula: $C_6H_6O_2$

Masa molar: 110.1 g/mol

Punto de ebullición: 245.5°C

Densidad: 1.34g/cm³

Otros Nombres: Pirocatecol; 1,2bencenodiol; 2-hidroxifenol; 1,2-dihidroxibenceno





Nombre: Etanol

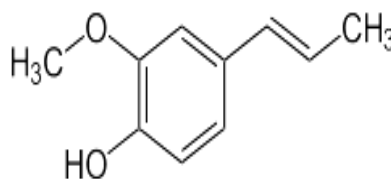
Fórmula: C_2H_5OH

Masa molar: 46.07 g/mol

Punto de ebullición: 78°C

Densidad: 0.789 g/cm³

Otros Nombres: Alcohol etílico.



Nombre: Isoeugenol

Fórmula: $C_{10}H_{12}O_2$

Masa molar: 164.201 g/mol

Punto de ebullición: 266°C

Densidad: 1.077 g/mL

Otros Nombres: Fenilpropileno

Nombre: Tetraetilortosilicato

Fórmula: $SiC_8H_{20}O_4$

Masa molar: 208.33 g/mol

Punto de ebullición: 168°C

Densidad: 0.94 g/cm³

Otros Nombres: Tetraetoxisilano, silicato de etilo, ortosilicato de tetraetilo.



APÉNDICE C. EQUIPOS

Equipo para la síntesis.

Parillas de Agitación y Calentamiento

Reóstato

Mantilla de Calentamiento

Balanza Analítica

Mufla Programable

Estufa de Secado

Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer Parmer CPX 750

Equipo para la caracterización.

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 en un intervalo de 200 a 400 nm usando celdas de cuarzo.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Espectrofotómetro Varian 640-IR usando placas de platino.

ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Analizador BELSORP-mini II y desgasificador BELPREP II de la marca BEL-JAPAN.

