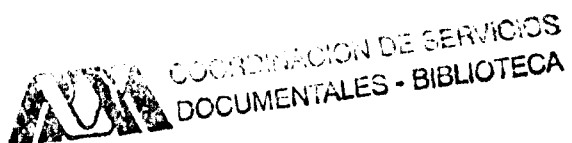


127

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SiO₂
SOL-GEL. EFECTO DEL CATALIZADOR DE
HIDROLISIS.**



TESIS QUE PRESENTA

MARTHA PATRICIA DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ

*PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUIMICA*

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
(MAYO 28, 1997)**

SINODALES

PRESIDENTE

Dra. Tessy Ma. López Goerne

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

SECRETARIO

Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

VOCAL

Dr. Juan Navarrete Bolaños

Instituto Mexicano del Petroleo

ASESOR

Dr. Maximiliano J. Asomoza Palacios

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

DEDICATORIA

A mi madre

Gracias por darme la vida y tu amor sin condiciones. Dondequiera que te encuentres, espero estes orgullosa de mí. Te quiero y te extraño mucho

A mi abuelita

A ti mi viejita linda que me cuidaste desde que era yo un bebé

A mi tía Esther y a mi papá

A ustedes que me han apoyado en todas mis decisiones

Agradecemos el apoyo económico a

CONACYT

para la realización de esta tesis

I N D I C E

225932

OBJETIVOS	1	
CAPITULO 1	Introducción.	2
1.1	Catalizadores tradicionales	2
1.1.1	Catálisis	2
1.1.2	Clasificación	2
1.1.3	Tipos de catalizadores	3
1.1.4	Catalizadores soportados	4
1.1.5	Tipos de soportes	4
1.2	Catalizadores no tradicionales	4
1.2.1	Antecedentes	5
1.2.2	Hidrólisis y condensación	6
1.2.3	Efectos del solvente	9
1.2.4	Efectos del pH	13
1.2.4.1	Condiciones de pH bajo	13
1.2.4.2	Condiciones de pH intermedio	14
1.2.4.3	Condiciones de pH alto	15
1.2.5	Efectos de la temperatura	15
1.2.6	Efectos del precursor	16
1.2.7	Efectos de la viscosidad	17
1.2.8	Aplicaciones de los sólidos obtenidos	19
1.3	Proceso sol-gel	26
	Bibliografía	31

CAPITULO 2.	Soportes sol-gel	40
2.1	Silice	40
2.1.1	Policondensación de ácido silicico	42
2.1.2	Síntesis de silice por el método sol-gel	42
	Bibliografía	47
CAPITULO 3.	Fundamentos de los métodos de análisis	48
3.1	Espectroscopía Infrarroja	48
3.1.1	Vibraciones moleculares	48
3.1.2	Espectrofotómetro Interferométrico (de Transformada de Fourier)	53
3.2	Calorimetría	56
3.2.1	Calorímetros adiabáticos	58
3.2.2	Calorímetros isotérmicos	60
3.3	Fisisorción de nitrógeno en sólidos	64
3.3.1	Area superficial y porosidad	64
3.3.2	Clasificación de las isotermas de adsorción	68
3.3.3	Determinación del área superficial	70
3.3.3.1	Aplicación del método BET	70
3.3.4	Evaluación de la mesoporosidad	74
3.3.4.1	Propiedades de los materiales porosos	74
3.3.4.2	Aplicación de la ecuación de Kelvin	75
3.3.5	Evaluación de la microporosidad	77

3.3.5.1	Terminología	77
3.3.5.2	Concepto de área superficial	77
3.3.5.3	Evaluación del volumen de microporo	78
3.4	Calorimetría Diferencial de Barrido	78
3.5	Análisis termogravimétrico	79
3.6	Espectroscopía de Rayos X	80
3.6.1	El origen de los Rayos X	80
3.6.2	Espectro continuo de Rayos X	81
3.6.3	Determinación precisa de longitudes de onda de Rayos X	83
3.6.4	Principios fundamentales de la Difracción de Rayos X	85
3.7	Estudios de Distribución radial de materiales no cristalinos	86
	Bibliografía	90
CAPITULO 4	Resultados y discusión	93
4.1	Síntesis	93
4.2	Calorimetría	94
4.3	Area superficial y porosidad de geles	102
4.4	Espectroscopía Infrarroja	108
4.5	Difracción de Rayos X	115
4.6	Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico	121
	Bibliografía	125
	CONCLUSIONES	126

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- Síntesis de sílice por el método sol-gel para ser empleado como soporte catalítico
- Caracterización del sólido obtenido en base a los diferentes métodos con que se cuenta: Calorimetría, FT-IR, DRX, Adsorción de N₂ (BET), DTA, TGA.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 CATALIZADORES TRADICIONALES

1.1.1 CATALISIS

El término catálisis fué empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto de una sustancia capaz de modificar la velocidad de una reacción, sin que ésta, aparezca en la ecuación estequiométrica.

1.1.2 CLASIFICACION

La catálisis se puede clasificar en:

- a) catálisis homogénea
- b) catálisis heterogénea

Cuando el catalizador se encuentra en la misma fase se denomina Catálisis Homogénea. Cuando el catalizador está constituido por una fase diferente a la del reactivo, entonces la reacción se denomina Catálisis Heterogénea. (1)

Los mecanismos de la catálisis heterogénea involucran una serie de etapas que ocurren en sitios específicos sobre la superficie de los catalizadores.

1.1.3 TIPOS DE CATALIZADORES

La catálisis heterogénea comprende a los catalizadores metálicos y a los no metálicos.

Los metales, en general, se usan para catalizar reacciones que involucran adición o remoción de átomos de hidrógeno, pero son malos catalizadores para la adición o remoción de átomos de oxígeno. La acción de estos catalizadores se basa en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta, que contienen orbitales "d" disponibles, siendo esto lo que determina sus propiedades catalíticas.

Los óxidos se pueden subdividir de acuerdo a su conductividad eléctrica en: óxidos conductores, óxidos semiconductores y óxidos no conductores.

Los óxidos semiconductores presentan cierta conductividad eléctrica y ganan o pierden oxígeno por acción de calor.

Los óxidos semiconductores que pierden oxígeno se conocen como tipo n (negativo) (ZnO , Fe_2O_3 , V_2O_5) y los óxidos semiconductores que ganan oxígeno se conocen como tipo p (positivo) (NiO , CoO , Cu_2O), su comportamiento puede estar relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos formados durante el proceso catalítico.

Los materiales no conductores agrupan a los catalizadores preparados con óxidos estequiométricos (SiO_2), los cuales carecen de electrones libres y dan lugar a intermediarios iónicos del tipo ión carbonio. La actividad de dichos materiales se debe a la presencia de centros activos ácidos y básicos en su superficie.

Entre los materiales no conductores se encuentran la sílice, la alúmina y los silico-aluminatos, con aplicaciones principalmente en reacciones de isomerización, deshidratación, alquilación, etc., su habilidad para catalizar reacciones de hidrogenación y oxidación es mínima.

1.1.4 CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores soportados son aquellos en donde la fase activa se coloca sobre un material con un área específica grande, dando como resultado una gran dispersión del metal activo sobre el soporte empleado.

1.1.5 TIPOS DE SOPORTES

Los materiales empleados como soportes son muy variados y se clasifican de acuerdo a sus características texturales y estructurales, por ejemplo: alúmina (γ , η), sílice, magnesia, circonia, vidrio molido, piedra pomez, silicoaluminatos, óxidos de zinc, carbón activado, óxido de titanio, asbesto, etc. (2). La afirmación de que no existe interacción química entre el metal y el soporte y que la interacción del soporte es puramente física, cada vez es menos aceptada, pues existen muchas evidencias que sugieren que las diferencias entre los metales soportados y los no-soportados, pueden atribuirse a la interacción metal soporte.

La selección del soporte depende en gran parte de la aplicación requerida. Soportes con áreas pequeñas son útiles cuando los metales son extremadamente activos, soportes con áreas grandes nos proporcionan condiciones de actividad y estabilidad máxima. (3, 4)

1.2. CATALIZADORES NO TRADICIONALES

La tendencia hacia el estudio de nuevos materiales en los cuales se pueda controlar las propiedades texturales, estructurales y catalíticas desde la síntesis, ha generado interés en la última década. (5-8)

El desarrollo de nuevos materiales que posean propiedades catalíticas, implica la modificación de éstos, controlando desde la síntesis la homogeneidad, la generación de superficies aptas para fijar elementos activos y la resistencia a la desactivación de la especie activa.

Los esfuerzos para la obtención de los materiales que se requieren para mejorar los procesos existentes o establecer procesos nuevos, se han dirigido hacia la síntesis de materiales principalmente por el método sol-gel en el cual es posible controlar los parámetros de síntesis (9-13).

1.2.1 ANTECEDENTES

El primer alcóxido metálico fué preparado a partir de SiCl_4 y alcohol por Ebelman (14) quien encontró que el compuesto gelaba exponiéndolo a la atmósfera. De cualquier modo, estos materiales fueron exclusivamente de interés para los químicos durante casi un siglo, siendo finalmente aceptado por Geffcken (15) en los años 30's cuando los alcóxidos pudieron utilizarse en la preparación de películas de óxido. Este proceso fué descubierto por la compañía Schott en Alemania.

Los geles inorgánicos de sales acuosas han sido estudiados por un largo tiempo. Graham (16) mostró que el agua en geles de sílice puede ser sustituida por solventes orgánicos. Otras teorías de la estructura de los geles consideran al gel como un sol coagulado con cada una de las partículas rodeadas por una capa de agua, o como una emulsión. El estudio de la estructura de los geles fue ampliamente aceptado mediante el trabajo de Hurd (17), quien demostró que consistían de un esqueleto polimérico de ácido silícico englobando una fase líquida

continúa. El proceso de secado para producir aerogeles fue inventado por Kistler (18) en 1932, quien estaba interesado en demostrar la existencia de los esqueletos sólidos del gel y en estudiar su estructura.

En la misma época, los mineralogistas llegaron a interesarse en el uso de soles y geles para la preparación de polvos homogéneos, los cuales serían utilizados en estudios de equilibrio de fases (19, 20).

Este método fue popularizado más tarde en el campo de las cerámicas por Roy (21, 22) para la preparación de polvos homogéneos. Trabajos mucho más sofisticados, tanto científicos como tecnológicos se dieron en la industria nuclear, pero no fueron publicados hasta mucho tiempo después (23, 24). La meta de este trabajo fue preparar pequeñas esferas de óxidos radioactivos que se empacaron en celdas para reactores nucleares. La ventaja del proceso sol-gel era que evitaba la generación de polvos peligrosos, que podían producirse en procesos convencionales de cerámica.

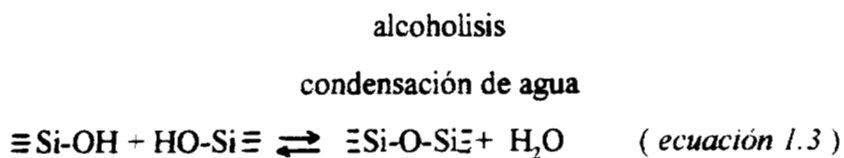
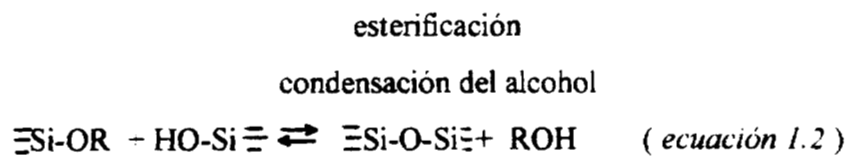
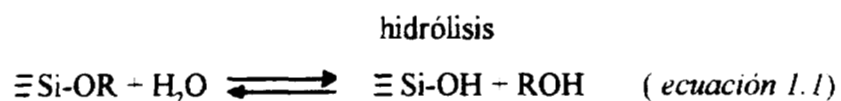
La hidrólisis y condensación controlada de alcóxidos en la preparación de cristales multicomponentes, fue descubierta independientemente por Levene y Thomas (25) y Dislich (26). Las fibras cerámicas fueron fabricadas a partir de precursores metalorgánicos por varias compañías (27-29).

1.2.2 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

El silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre. La evidencia de la hidrólisis y condensación del silicio para formar geles de polisilicatos y partículas se observa en algunos sistemas naturales. Por ejemplo, el ópalo está compuesto de partículas de sílice amorfo. Los ingredientes necesarios para formar ópalos son sílice y una fuente de agua.

El estado de oxidación +4 es el único importante en la química del silicio (30) y el número de coordinación N es casi siempre 4. Comparado con algunos metales de transición, el silicio es generalmente menos electropositivo, por ejemplo, la carga parcial del silicio $\delta(\text{Si})$ en $\text{Si}(\text{OEt})_4$ es -0.32 mientras que la del titanio $\delta(\text{Ti})$ es -0.63 en $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y la del zirconio $\delta(\text{Zr})$ es +0.65 en $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ (31). Esta carga parcial ocasiona que el silicio sea menos susceptible al ataque nucleofílico ocasionando que la cinética de hidrólisis y condensación sea considerablemente más baja que la observada en los sistemas de los metales de transición del grupo III.

Los geles de sílice son obtenidos mediante la hidrólisis monomérica, empleando un alcóxido tetrafuncional como precursor y utilizando un ácido (por ejemplo HCl) o una base (por ejemplo NH_3) como catalizador. Las tres reacciones siguientes describen el proceso sol-gel.



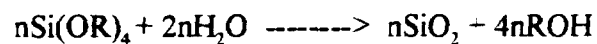
hidrólisis

donde R es un grupo alquilo $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ (IUPAC). La reacción de hidrólisis (ec. 1.1) reemplaza grupos alcóxido (OR) por grupos hidroxilo (OH). Las subsecuentes reacciones de condensación involucran grupos silanol produciéndose enlaces siloxano (Si-O-Si) más el alcohol (ROH) (ec. 1.2) o agua (ec. 1.3). Bajo algunas condiciones (ec. 1.2 y ec. 1.3), la condensación comienza antes de la hidrólisis (ec. 1.1) y es completa.

Debido a que el agua y los alcoxisilanos son inmiscibles, un solvente mutuo (por ejemplo un alcohol) es normalmente usado como agente homogeneizante. De cualquier modo, los geles pueden prepararse a partir de mezclas de alcóxidos de silicio con agua sin la adición de solvente (32), en virtud de que el alcohol obtenido como producto de la reacción de hidrólisis es suficiente para homogeneizar la fase inicialmente separada. Se debe hacer notar que el alcohol no es un simple solvente. Como se indica en las ecuaciones reversibles (ec. 1.1) y (ec. 1.2), el alcohol puede participar en reacciones de esterificación o alcoholisis.

La relación molar de Si en la ecuación 1.1 puede variar desde menos de una hasta por encima de 50 y la concentración de ácidos o bases puede variar desde menos de 0.01 (33) a 7M (34) dependiendo del producto final deseado. Los procedimientos típicos de síntesis de gel son usados para obtener películas, fibras, polvos, vidrios, etc.

Como el agua es obtenida como producto de la reacción de condensación y un valor para la relación molar Si/H₂O (al cual representaremos con r) de 2, es teóricamente suficiente para completar la hidrólisis y la condensación para obtener sílice anhidro como se muestra en la siguiente reacción

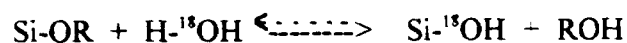


De este modo, si hay un exceso de agua ($r \gg 2$), la reacción no es completa.

Numerosas investigaciones han mostrado que variaciones en las condiciones de síntesis (valor de r, tipo y concentración de catalizador, solvente, temperatura y presión) causan modificaciones en la estructura y propiedades de los productos obtenidos.

Los tetraalcóxidos más usados en el proceso sol-gel para síntesis de sílice son Tetraetoxisilano (TEOS) y Tetrametoxisilano (TMOS). El método tradicional de preparación de tetraalcoxisilanos es haciendo reaccionar tetraclorosilano con alcohol (35).

La hidrólisis del tetraalcoxisilano ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua sobre los átomos de silicio.



La hidrólisis se facilita en presencia de agentes homogeneizantes (alcoholes, dioxano, THF, acetona. etc.)

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores (36). Muchos autores reportan que los ácidos minerales son más efectivos que concentraciones equivalentes de bases.

Aelion y sus colaboradores (37, 38) estudiaron la hidrólisis de TEOS bajo condiciones ácidas y básicas utilizando distintos solventes: etanol, metanol, dioxano. Ellos observaron que la ruta y extensión de la reacción de hidrólisis estaba sumamente influenciada por la fuerza y concentración del catalizador empleado. La temperatura y el solvente fueron de importancia secundaria, encontrando que todos los ácidos fuertes se comportaban de forma similar, mientras que los ácidos débiles requerían de tiempos largos de reacción para presentar la misma extensión de la reacción.

La polimerización para formar enlaces siloxano ocurre tanto por la reacción de condensación que produce un alcohol como por la reacción de condensación que produce agua. Esta última reacción ha sido discutida en detalle por Iler (11).

Aunque la condensación de silanoles puede realizarse térmicamente sin involucrar catalizadores, su uso en ocasiones es útil. En los sistemas sol-gel, ácidos minerales, amoníaco, hidróxidos de metales alcalinos, se utilizan comúnmente. La dependencia del pH sugiere que bajo condiciones básicas donde el tiempo de gelación aumenta, las reacciones de condensación proceden, pero la gelación no ocurre, (39).

1.2.3 EFECTOS DEL SOLVENTE

Tradicionalmente, los solventes son adicionados para prevenir una separación de fases líquido-líquido durante los estados iniciales de la reacción de hidrólisis, así como para

controlar las concentraciones de silicato y agua que influyen en la cinética de gelación. La Figura 1.1 muestra la región de inmiscibilidad en el sistema ternario TEOS-H₂O-ROH:

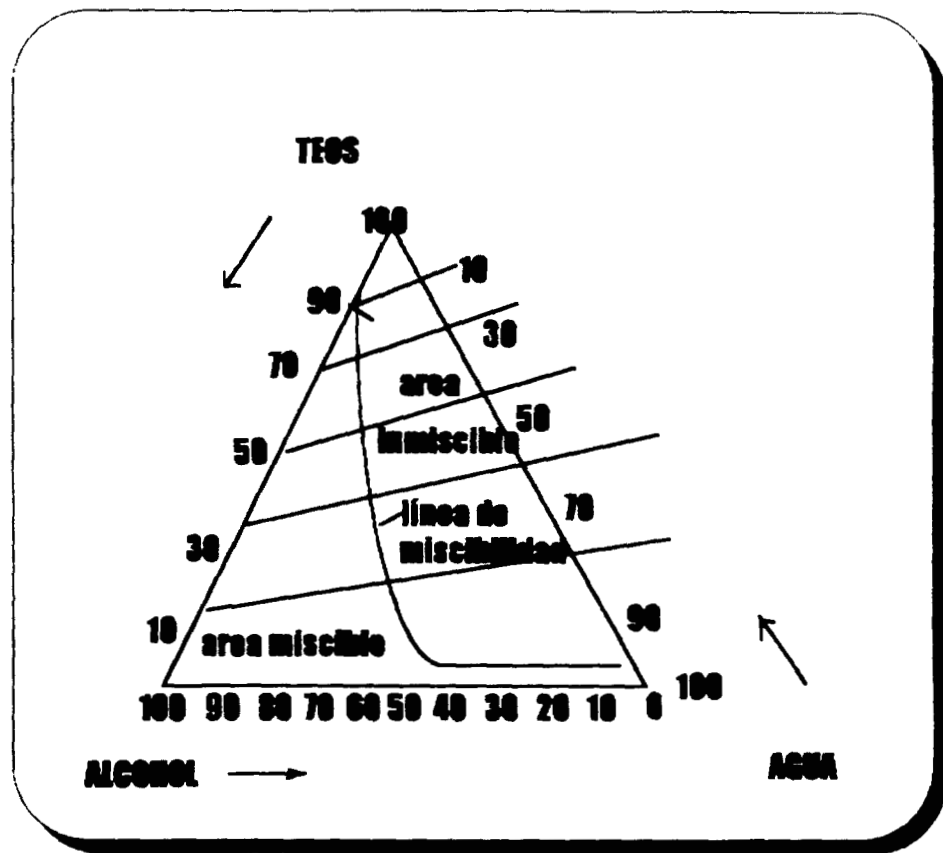


Figura 1.1 Diagrama de fases para TEOS, agua, sinasol (95% ETOH, 5% agua) a 25°C

Los solventes pueden clasificarse como polares, no-polares y próticos. Algunas características importantes de los solventes son:

1. polaridad
2. habilidad hacia protones lábiles.

• Muchos solventes polares (agua, alcohol, formamida) se utilizan para solvatar especies de silicatos tetrafuncionales utilizados en el proceso sol-gel. Solventes menos polares tales como el dioxano o tetrahidrofurano (THF) pueden utilizarse en sistemas alquilsustituídos o hidrolizados en forma incompleta.

Otros alcoholes tales como metoxietanol o etoxietanol presentan caracter tanto polar como no-polar y son de utilidad cuando una distribución de especies polares y no-polares están presentes en solución.

La habilidad por protones lábiles determina cuales aniones o cationes son solvatados más fuertemente a través del puente de hidrógeno. Debido a que la hidrólisis es catalizada tanto por iones hidroxilo ($\text{pH} > 7$) o iones hidronio ($\text{pH} < 7$), las moléculas de solvente unidas mediante puente de hidrógeno a los iones hidroxilo o a los iones hidronio, presentan una reducción en la actividad catalítica bajo condiciones básicas o ácidas respectivamente. Por lo mismo, los solventes apróticos que no forman puentes de hidrógeno con los iones hidroxilo tienen el efecto de hacer los iones hidroxilo más nucleofílicos, mientras que los solventes próticos hacen los iones hidronio más electrofílicos (40).

El momento dipolar de un solvente determina el alcance de las especies vecinas para cubrir la carga de una de las especies. Cuando más pequeño es el momento dipolar, más grande es este alcance. Esto es importante cuando consideramos la distancia sobre la cual una especie catalítica cargada por ejemplo un OH^- nucleofílico o un electrófilo H_3O^+ es atraído o repelido, dependiendo de su carga.

En la reacción de condensación, dependiendo del valor de pH, observamos que tanto silanoles protonados o desprotonados están involucrados en el mecanismo de condensación. Los solventes próticos retardan la condensación catalizada por bases y promueven la condensación catalizada por ácidos, mientras que los solventes apróticos tienen efectos contrarios.

De lo anterior se puede concluir que la modificación de los alcóxidos de metales de transición es comúnmente utilizada para retardar la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación (41, 42).

Esta modificación ocurre por una reacción de sustitución nucleofílica entre el agente nucleofílico (XOH) y el alcóxido metálico para producir un nuevo precursor molecular (42). La reactividad del alcóxido mediante esta modificación aumenta cuando $\delta(M) \gg 1$ y cuando XOH es un nucleófilo fuerte (41).

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes como a menudo se hace en las preparaciones sol-gel, debe considerarse que el solvente está lejos de ser un medio inerte no involucrado en los procesos químicos.

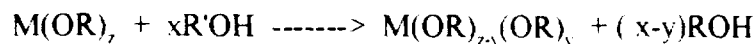
Pueden distinguirse dos casos:

- a) alcóxidos disueltos en alcoholes con igual grupo orgánico
- b) alcóxidos disueltos en alcoholes con diferente grupo orgánico

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales

La conducta durante la hidrólisis y la condensación del precursor modificado depende, por supuesto, de la estabilidad del ligando modificado; en general los ligandos menos electronegativos son removidos preferentemente durante la hidrólisis, mientras que los ligandos más electronegativos son removidos más lentamente durante la condensación (41).

Las reacciones de intercambio del alcohol ocurren realmente con los precursores de alcóxidos metálicos:



siendo éste, un método sumamente común para la síntesis de alcóxidos.

La facilidad de las reacciones de alcoholisis depende de los grupos alcoxi involucrados así como de factores estéricos (cuando R' es menos voluminoso que R). Por ejemplo, la velocidad de intercambio disminuye en la siguiente secuencia: MeOH > EtOH > PrOH > BuOH (41). Otro ejemplo se observa en el caso de los alcóxidos de boro que reaccionan completamente con alcoholes primarios (43), pero no con alcoholes terciarios donde los factores estéricos impiden la sustitución completa.

1.2.4 EFECTOS DEL pH

1.2.4.1 CONDICIONES DE pH BAJO

Por debajo de pH=2 la hidrólisis y la condensación ocurren mediante una reacción bimolecular de desplazamiento nucleofílico involucrando grupos alcóxi protonados (44, 45). Bajo estas condiciones, la velocidad de hidrólisis es grande comparada con la velocidad de condensación. Para valores de $r > 4$, se observa que la hidrólisis será esencialmente completa en un estado temprano de reacción. Después de que los monómeros son reducidos, la condensación entre las especies completamente hidrolizadas ocurre mediante una reacción racimo-racimo, conduciendo a estructuras de enramado débil (46).

Cuando la reacción de hidrólisis es llevada a cabo en cantidades no estequiométricas de agua ($r < 4$), la condensación comienza antes de que la hidrólisis sea completa. La condensación entre especies hidrolizadas en forma incompleta se supone que ocurre también por un proceso racimo-racimo; de cualquier modo la velocidad de condensación y producción de alcohol es menor que la velocidad de condensación y producción de agua.

Los grupos OR no hidrolizados efectivamente reducen la funcionalidad, promoviendo la

formación de más estructuras de enramado débil.

Si se agrega agua adicionalmente en una segunda etapa de hidrólisis, la hidrólisis se da en forma completa rápidamente, volviéndose con esto todos los sitios aproximadamente igual de reactivos.

1.2.4.2 CONDICIONES DE pH INTERMEDIO

Valores intermedios de pH (4-8), representan condiciones en las cuales un espectro de estructuras transitorias pueden esperarse. Las velocidades de disolución y condensación aumentan lentamente con el pH, mientras que la velocidad de hidrólisis llega a un mínimo en un valor de pH aproximadamente neutro.

Por ejemplo:

pH neutro : $r \ll 4$; la reacción de condensación inicialmente se da entre especies hidrolizadas en forma incompleta.

Por debajo de pH=7 : la velocidad de hidrólisis aumenta y las velocidades de disolución y condensación disminuyen. La hidrólisis ocurre por un mecanismo ácido catalizado involucrando un sustituyente alcoxi básico protonado. La condensación, ocurre por un mecanismo básico catalizado involucrando un silanol ácido desprotonado. Por eso, la hidrólisis ocurre preferentemente en monómeros y oligómeros de racimo débil que subsecuentemente se condensan en racimos.

Por debajo de pH=4 : el proceso de condensación llega a ser esencialmente irreversible y predominan las estructuras de enramado débil.

Entre pH=7 y pH=8 : Las velocidades de hidrólisis y disolución aumentan.

1.2.4.3 CONDICIONES DE pH ALTO

Por arriba de $\text{pH}=7$, la hidrólisis y la condensación ocurren mediante reacciones bimoleculares de desplazamiento nucleofílico involucrando aniones OH^- y SiO^- (11, 45). Para valores de $r \gg 4$, la hidrólisis de todas las especies poliméricas se espera sea completa. Las reacciones de disolución que ocurren preferentemente en sitios racimo-débil dando una fuente continua de monómeros. Reacciones de redistribución pueden dar lugar a monómeros no hidrolizados. Como la condensación ocurre preferentemente en especies debilmente ácidas que tienden a ser especies protonadas y fuertemente acidificadas que son desprotonadas. El crecimiento ocurre principalmente por agregación de monómero-racimo.

Adiciones no estequiométricas de agua ($r \ll 4$) origina sitios no hidrolizados que se incorporan en racimos crecientes. La probabilidad de condensación en estos sitios es menor que en los sitios hidrolizados. Bajo estas condiciones el crecimiento es descrito como un "envenenamiento". Se supone que la agregación de agua adicional en una segunda etapa de hidrólisis, hidroliza completamente los racimos y el ulterior crecimiento debería ser descrito por el modelo Eden (53), según el cual, dependiendo del número y distribución de los sitios envenenados puede dar lugar a superficies fractales o sólidos porosos uniformes.

1.2.5 EFECTOS DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura de envejecimiento de un gel en la distribución del tamaño de poro fué claramente ilustrada por Yamane y Okano (54) para un gel preparado a partir de Tetrametoxisilano (TMOS). Como se observa en la Figura 1.2, la porosidad y el tamaño de poro promedio aumentan rápidamente conforme aumenta la temperatura de 54 °C a 70 °C.

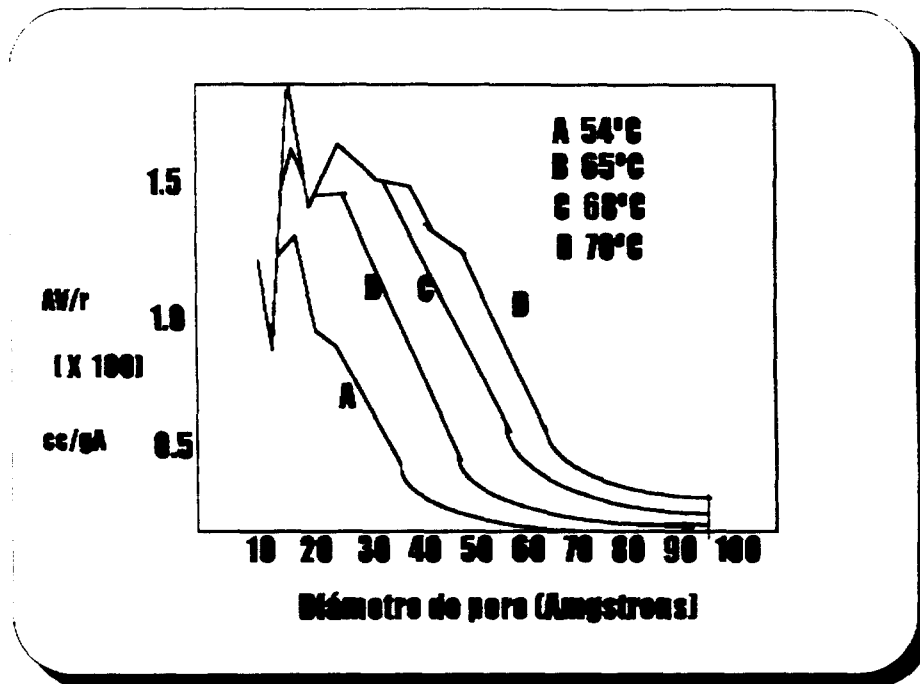


Figura 1.2 Distribución de tamaño de poro de xerogeles preparados a partir de geles de sílice

1.2.6 EFECTOS DEL PRECURSOR

Comparando los resultados del proceso de hidrólisis-condensación de mezclas de TPOS-1-propanol y TMOS-metanol, que se muestran a continuación, se observa que bajo condiciones idénticas, la velocidad de hidrólisis en la etapa ácida de TMOS es mucho mayor que para el caso de TPOS. De cualquier modo, la velocidad de dimerización en la etapa ácida de los silanoles obtenidos a partir de TPOS es mayor que para los obtenidos a partir de TMOS.

De lo anterior, se puede concluir que la velocidad de hidrólisis disminuye conforme aumenta el tamaño del precursor utilizado, es decir:

La velocidad de hidrólisis de los silanos en medio ácido decrece en la secuencia:



mientras que la velocidad de dimerización aumenta conforme aumenta el tamaño del precursor. O sea que dicha velocidad decrece de la siguiente manera:



1.2.7 EFECTOS DE LA VISCOSIDAD

Esta es una variable sobre la cual es posible tener un mayor control, ya que depende fuertemente de la temperatura. Para un silicato η cambia en un orden de magnitud por cada cambio de temperatura de 20–40 °C, siendo sumamente excesiva esta dependencia en la vecindad de la temperatura de transición vítrea, T_g . Esta conducta es mostrada en la Figura 1.3 para el caso de un silicato de cal sodada, donde es descrita por una ecuación de la forma Vogel-Felcher (55-57).

$$\eta = \eta_0 \exp (A/(T-T_0))$$

donde A, T_0 y η_0 son constantes y T es temperatura

η_0 tiene unidades de Pascal seg (Pa.s). Sobre un rango limitado de temperatura (aproximadamente 50 - 100 °C), η puede ser representada adecuadamente mediante la ecuación de Arrhenius

$$\eta = \eta_0 \exp (Q/RT) \quad (\text{ec. 1.4})$$

donde Q es la energía de activación, R es la constante del gas ideal.

La viscosidad de la sílice presenta ciertas anomalías, ya que obedece la ecuación de Arrhenius todo el tiempo, desde la fase líquida hasta T_g . Como se observa en la siguiente

figura, la energía de activación disminuye conforme aumenta el contenido de hidroxilo. La reducción de la viscosidad y de Q resulta de la sustitución de enlaces siloxano (Si-O-Si) por grupos silanol (Si-OH). Este efecto es observado en cristales multicomponentes (58) así como en la sílice. La adición de álcali o halógenos reduce la viscosidad en la misma forma.

La transición vítrea es el intervalo de temperatura donde la viscosidad tiene un valor de aproximadamente 10^{12} - 10^{13} Pa s. Si un líquido es enfriado en este intervalo de temperatura, el movimiento de los átomos llega a ser tan lento que la estructura del líquido pierde el equilibrio. Si dicho enfriamiento es detenido en el intervalo de transición vítrea, puede observarse que las propiedades del líquido varían con el tiempo hasta que su estructura adquiere su configuración de equilibrio. Este proceso es llamado relajación estructural (59). La Figura 1.3 muestra la viscosidad isoestructural medida por debajo de T_g , la cual fué realizada por Mazurin et al (60). La viscosidad es menor a su valor de equilibrio ya que la estructura es congelada en una configuración con un volumen libre alto.

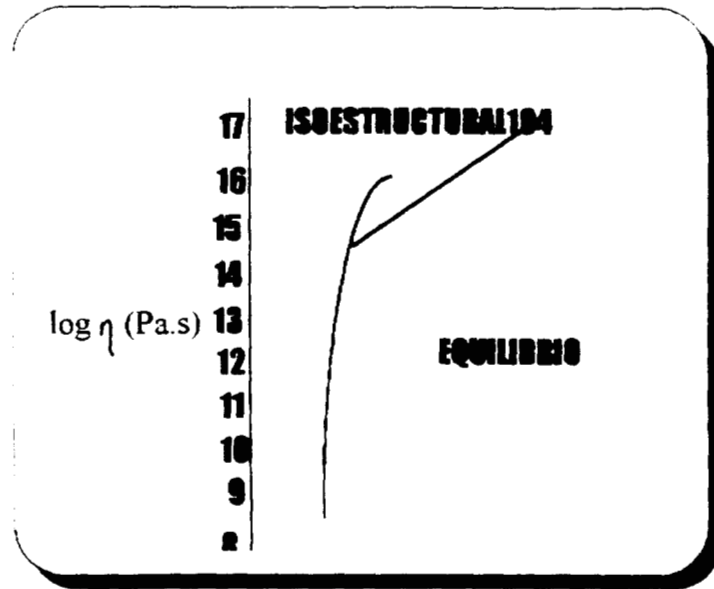


Figura 1.3 Viscosidad del cristal NBS710 de cal sodada

1.2.8 APLICACIONES DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de varios productos obtenidos directamente del estado gel, (por ejemplo: monolitos, cerámicas, películas, fibras, polvos y catalizadores) combinados con un control de la composición y de la microestructura, así como temperaturas bajas de proceso.

Las temperaturas bajas de proceso, resultan del control microestructural (por ejemplo áreas grandes y tamaños de poro pequeños), la extensión de las regiones de formación de los cristales evitando la cristalización o separación de fases, obteniendo nuevos materiales útiles a la tecnología.

Las ventajas del proceso sol-gel en la preparación de cristales se observan en la tabla 1

(61)

Tabla No. I Algunas ventajas del método sol-gel

1. Materiales homogéneos
2. Menor temperatura de preparación
 - a) Ahorro de energía
 - b) Minimización de pérdidas por evaporación
3. Mejores productos de propiedades especiales de gel
4. Productos especiales tales como películas, fibras ópticas etc.

Desde 1989, las películas delgadas son unas de las aplicaciones comerciales más útiles. Las aplicaciones útiles deben distinguirse de las aplicaciones en general. De acuerdo con Livage (62), para que una aplicación sea comercialmente útil, debe mejorar en forma significativa a los productos tradicionales. Algunas de estas aplicaciones son las siguientes:

PELICULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS: Las películas y recubrimientos representan la más temprana aplicación comercial de la tecnología sol-gel (63). Las películas delgadas pueden ser procesadas rápidamente sin fracturamiento, venciendo la mayoría de las desventajas del proceso sol-gel. Las primeras aplicaciones de las películas sol-gel fueron en recubrimientos ópticos tal como lo revisó Schroeder (64) en 1969. Desde entonces, han surgido nuevas aplicaciones de las películas sol-gel en electrónica y membranas.

- **RECUBRIMIENTOS OPTICOS.** - Los recubrimientos ópticos alteran la reflectancia, transmisión ó absorción del sustrato. IROX (TiO_2/Pd) es el mejor ejemplo: TiO_2 controla la reflectancia y el contenido de paladio da la absorción deseada. La introducción controlada de porosidad puede reducir posteriormente el índice de refracción de las películas de SiO_2 . La absorción de las películas delgadas puede ser también modificada por la incorporación de metales de transición para producir una variedad de recubrimientos coloreados en varios sustratos (65, 66).

- **PELICULAS ELECTRONICAS.** - Las películas delgadas electrónicas incluyen los superconductores a alta temperatura (67-70), el óxido de indio-estaño y el pentóxido de vanadio (71-76), el óxido de tungsteno electrocrómico (VI) (77) y las películas de titania (78, 79). Livage y sus colaboradores (61, 71, 72, 79) han revisado las propiedades electrónicas de los geles de óxidos de metales de transición incluyendo titania, vanadia y óxido de tungsteno. Una aplicación comercial interesante es un recubrimiento conductivo de vanadio depositado en películas fotográficas para reducir la estática.

Las películas de BaTiO_3 ferroeléctrico preparadas por métodos sol-gel fueron reportadas primeramente por Fukushima en 1975 (80), seguida por titanato de plomo (81), zirconato-titanato de plomo (82,83).

- **PELICULAS PROTECTORAS.** - Estas presentan resistencia a la corrosión ó abrasión, promueven la adición, aumentan la fuerza o proveen pasivación. Las películas sol-gel tienen muchas funciones protectoras.

La pasivación electrónica (84, 85) de una superficie requiere de una alta pureza y una baja conductividad. Las películas sol-gel son una alternativa a baja temperatura para sílice térmico.

- **PELICULAS POROSAS.** - El volumen de poro, el tamaño de poro, el área, o la reactividad de películas porosas pueden ser utilizadas para obtener metas específicas. Utilizando métodos desarrollados por Brinker y sus colaboradores (86), es posible variar estas propiedades, agregando precursores y/o controlando las velocidades de la evaporación relativa y de la condensación. El control del volumen de poro permite optimizar el índice refractivo para aplicaciones antireflexivas. El control del tamaño de poro y el área es útil en aplicaciones tanto de sensores como de superficies catalíticas. La reactividad de superficies (por ejemplo: propiedades ácido-base, comportamiento del intercambio de iones) puede ser modificada mediante la selección apropiada de los precursores metálicos.
- **MONOLITOS.** - Son definidos como geles voluminosos que pueden ser modelados y procesados sin cracking. Los geles de monolitos son de interés potencial porque modelos complejos pueden formarse a temperatura ambiente y ser consolidados rápidamente a bajas temperaturas sin ebullición. Las principales aplicaciones de los geles monolíticos son: fibras ópticas prefabricadas, lentes, cristales con índice de refracción graduado (GRIN) y espumas transparentes las cuales se emplean como detectores Cherenkov. La fabricación de fibras ópticas a partir de monolitos prefabricadas involucra el modelado de un cuerpo cilíndrico seguido de secado, sinterizando bajo condiciones que reduzcan la concentración de OH a niveles ppb. Este proceso tiene la ventaja de que no se requiere la ebullición, cuidando así la introducción de impurezas. Una gran área de aplicación de los monolitos es la formación de componentes ópticos de alta pureza sin necesidad de ebullición o polución (87-90).

Los cristales Grin preparados por métodos gel (91-98) presentan la ventaja de una gran difusividad de iones en la fase líquida en el punto de gel. La interdifusión y el intercambio de iones origina un gel GRIN. El secado y la sinterización produce un cristal GRIN. Las ventajas del proceso sol-gel sobre procesos convencionales de intercambio de

iones son las grandes cantidades de iones de índice-modificado que pueden interdifusionarse rápidamente (Horas comparadas con meses para métodos convencionales de intercambio de iones) (91).

Las aplicaciones de los cristales GRIN son principalmente como lentes en fotocopiadoras compactas, endoscopios y reproductores de discos compactos (91). Una de las primeras aplicaciones de los geles monolíticos fue usarlos como elementos de bajo índice refractivo en detectores Cherenkov usados en física de alta energía (91). A pesar de usar gases presurizados, los aerogeles proveen medios convenientes para disminuir exitosamente los índices de refracción por debajo de 1.1 ppb a condiciones ambiente. En general, buenas aplicaciones de los geles monolíticos son aquellas que dan ventajas en pureza, simplificación de procesos o la inherente porosidad de los geles. El proceso monolítico también reduce las temperaturas de procesamiento y expande las regiones de formación de cristales para posibles aplicaciones en síntesis de composiciones muy refractivas, tales como cristales de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ de ultrabaja expansión (92, 93).

- **POLVOS, GRANOS Y ESFERAS.** - Los polvos son el punto de partida para la mayoría de los esquemas de procesos de cerámica policristalina. Los polvos cerámicos y los granos son usados también como catalizadores, pigmentos y abrasivos y son empleados en inventos electro-ópticos y magnéticos. Las esferas de uranio son usadas como combustibles nucleares y las burbujas porosas son empleadas en cromatografía.

Las ventajas potenciales de los polvos sol-gel sobre los polvos convencionales, son el control del tamaño y la mejor reactividad. La diversidad de tamaños y modelos de los polvos preparados por precipitación homogénea, transformación de fase o técnicas aerosol son revisadas por Matijevic y Gherard (94). Los procesos sol-gel para el caso de abrasivos (95-100) son ventajosas sobre algunas tendencias perjudiciales para los geles a romperse en

pedazos durante el secado. La trituración y encolado del gel desmenuzable tiene ciertamente una energía de menor intensidad que a de la pulverización convencional de materiales calcinados o fundidos. Las temperaturas tan bajas de procesamiento de geles comparadas con las cerámicas policristalinas convencionales también representan un ahorro de costos. Los grandes abrasivos de alúmina han sido producidos comercialmente por 3M y Norton desde 1982 aproximadamente. Las patentes de Brauer (95, 96) representan el primer uso comercial del control de la evolución de fases de los geles de alúmina.

- **FIBRAS.**- Pueden obtenerse directamente de soles viscosos a temperatura ambiente y el congelamiento en una sola dirección de los geles. Las condiciones de preparación de soles viscosos a partir de alcóxidos son generalmente hidrólisis catalizadas por ácidos. En consecuencia, las fibras tienden a ser microporosas y a contener cantidades relativamente altas de residuos orgánicos. Además algunas condiciones de síntesis producen fibras con secciones transversales no circulares (101). Por estas razones, las fibras obtenidas de soles viscosos no son apropiadas para aplicaciones de fibras ópticas. Aplicaciones potenciales incluyen a los superconductores a alta temperatura y textiles refractarios. La ventaja del proceso sol-gel es que permite la fabricación de fibras muy refractarias y químicamente durables a temperatura ambiente que podrían ser extremadamente difíciles de preparar a altas temperaturas. Un buen ejemplo es la zirconia-resistente con un contenido de alcalí; fibras para el reforzamiento de concreto (101); cristales con un contenido de más de 20% de ZrO_2 , difíciles o imposibles de preparar convencionalmente, por las altas temperaturas de ebullición y la tendencia a cristalizar en frío. El método sol-gel puede también ser usado en la preparación de fibras policristalinas refractarias que presentan gran dureza e inflexibilidad, además de durabilidad química. Las aplicaciones de textiles refractarios incluyen filtración de partículas a alta temperatura, campanas de horno, relleno y cables.

El enfriamiento en una sola dirección de los geles (102, 103) originan fibras

- discontinuas con secciones transversales poligonales y áreas grandes (240-900 m²/g), siendo su aplicación como soportes para catalizadores y enzimas.
- COMPOSITES. - Estos combinan diferentes tipos de materiales para obtener propiedades sinérgicas inaccesibles para un material solo.
- GELES POROSOS Y MEMBRANAS. - Grandes áreas y pequeños tamaños de poro, características de geles inorgánicos son propiedades inaccesibles para los métodos convencionales de preparación de cerámicas. Estas propiedades únicas pueden ser explotadas en aplicaciones tales como filtración, separaciones, catálisis y cromatografía. El uso de geles porosos en separaciones y filtraciones fué revisado por Klein (104). En algunas ocasiones a pesar de un tratamiento a altas temperaturas, los geles de óxidos presentan una gran cantidad de poros, y esta característica les permite ser utilizados como membranas y filtros. Actualmente se preparan membranas de alúmina, con una porosidad de aproximadamente 50% y diámetros de poro de 3 a 4 nm, por el método sol-gel (105). Debido a sus pequeños poros, estas membranas son consideradas como aplicables para la separación de gases.

Comparadas con membranas poliméricas orgánicas, las membranas sol-gel ofrecen grandes ventajas (104): pueden ser operadas ó esterilizadas a altas temperaturas; no se hinchan ó encogen en contacto con líquidos y son mucho más resistentes a la abrasión.

El pequeño tamaño de poro permite aplicaciones en ultrafiltración y ósmosis reversa. Las aplicaciones incluyen microfiltración de agua, vino y bebidas; ultrafiltración de leche.

Los gránulos porosos de geles, polvos y películas son también empleados como desecantes y como soportes catalíticos.

1.3 PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel consiste en la transformación de una solución coloidal a gel. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (entre 1 y 1000 nm). Bajo estas condiciones la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones entre las partículas están afectadas por fuerzas de Van der Waals, además de cargas en la superficie (106).

La fase dispersa es tan pequeña que llega a mostrar movimiento Browniano (generado por el movimiento impartido por las colisiones de las moléculas suspendidas)

Una solución o sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Una emulsión es una suspensión de gotas de líquidos en otro líquido.

Todos estos tipos de coloides pueden generar polímeros o partículas, a partir de las cuales se obtienen cerámicas.

En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de un coloide son un metal o un metaloide rodeado por varios ligandos.

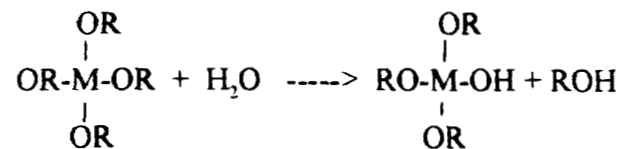
Existen dos procesos sol-gel importantes, denominados método del alcóxido (107, 108) y método coloidal (109-111). En este momento nos enfocaremos al método del alcóxido metálico, aunque también es posible utilizar sales orgánicas e inorgánicas.

Este método se basa en la química de alcóxidos, ya que ellos son en realidad los precursores más importantes; es por ello que su naturaleza, propiedades, reacciones y preparación deben ser consideradas, para poder dar una explicación general de las reacciones que afectan el proceso de fabricación y que determinan la forma del producto.

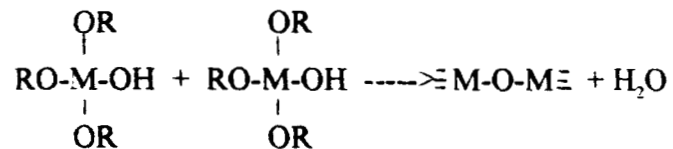
Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de compuestos metalorgánicos los cuales tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico; el ejemplo más estudiado es el caso del tetra etil ortosilicato, (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

El TEOS se hidroliza con agua formando intermediarios alcoxi e hidroxilo, para después condensarse y obtener como producto final un óxido, el cual va a ser utilizado como soporte catalítico de acuerdo al siguiente esquema:

Hidrólisis

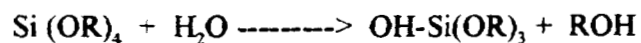


Condensación lineal



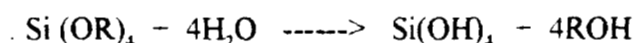
Un aspecto interesante de este método de síntesis es que un metal activo puede ser incorporado al soporte desde el inicio de la reacción (en el sol), es decir el soporte se forma al mismo tiempo que el metal se deposita, parte de éste queda dentro de la red y el resto sobre la superficie. El resultado es un material con propiedades fisicoquímicas diferentes a las propiedades de los catalizadores tradicionales (112-114).

Los alcóxidos metálicos son precursores que reaccionan con agua. La reacción es llamada hidrólisis, porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico. Tomese el ejemplo del Tetraetoxisilano (TEOS):

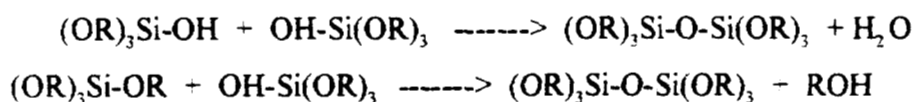


donde R representa un protón o un radical alquilo y ROH es un alcohol.

La hidrólisis alcanza diferentes grados, dependiendo de la cantidad de agua y de la presencia de algún catalizador. Cuando la hidrólisis es completa, todos los grupos OR se substituyen por OH formandose ácido ortosilícico.



La unión de dos moléculas parcialmente hidrolizadas, da lugar a la reacción de condensación.



Durante la condensación se tienen como subproductos agua y el alcohol correspondiente.

Las reacciones de hidrólisis y condensación permiten el crecimiento de capas que interaccionan entre ellas dentro del gel.

Los geles se definen algunas veces como fuertes y otras como débiles, de acuerdo a si los enlaces son permanentes o reversibles (115, 116), sin embargo, la diferencia entre fuerte y débil es función del tiempo. Las reacciones que se realizan en la gelación continúan más adelante del punto de gelificación, provocando cambios graduales en la estructura del gel. Una forma de interpretar la gelación es que permite un crecimiento de racimos por la condensación de polímeros o la agregación de partículas hasta que los cúmulos se unen entre sí, formando un cúmulo mayor al cual se le llama gel (115, 116). En este punto el sol residual continua fijando cúmulos al gel formado, interconectando de esta forma la red y por lo tanto aumentando su rigidez.

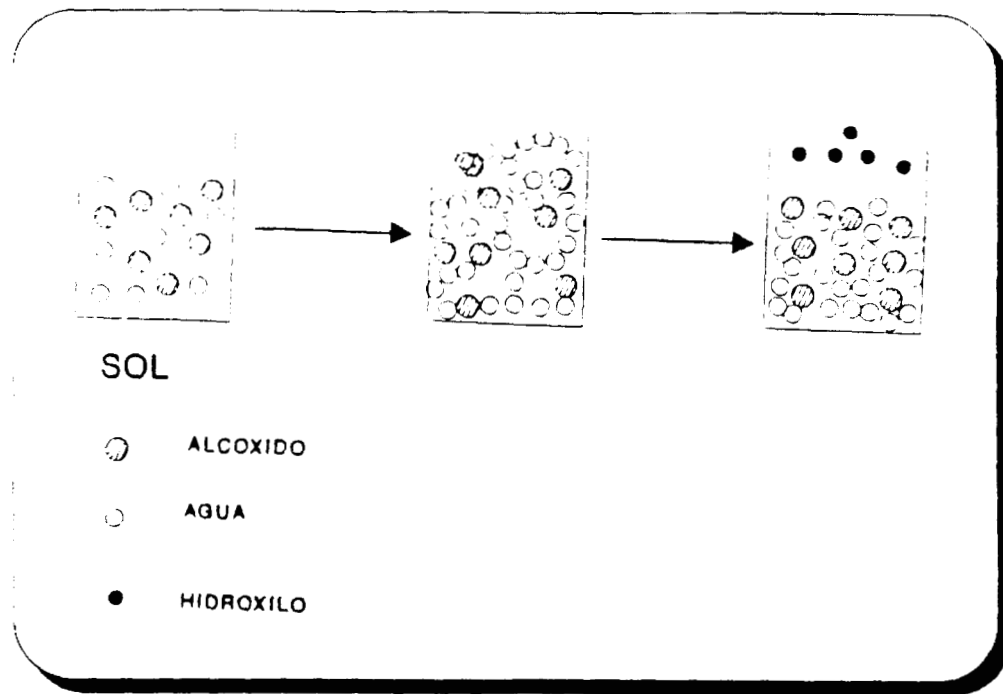


Figura 1.4 Diagrama de gelación

De acuerdo con esta descripción, el gel aparece al formarse los últimos enlaces entre los grandes racimos formados previamente. Los enlaces son responsables de la elasticidad por la formación de redes sólidas continuas. Durante este proceso no se genera un calor latente de gelación, sin embargo la viscosidad aumenta rápidamente y aparece una respuesta elástica al esfuerzo de compresión o de tensión (106). Las propiedades reológicas de dichos materiales permite definir en forma burda el punto de gelación. Acostumbramos relacionar el tiempo de gelación t_{gel} con valores de viscosidad η . El problema con las propiedades reológicas es que la viscosidad varía con las condiciones de preparación, lo cual conduce a obtener valores mayores de viscosidad en un tiempo dado para un sistema y valores muy diferentes de viscosidad para el mismo tiempo pero con sistemas diferentes (58).

Una manera más formal de describir la gelación, es midiendo el comportamiento

viscoelástico del gel en función de la velocidad del esfuerzo cortante (106). La viscosidad aumenta conforme el polímero crece, esto se verifica en función del esfuerzo necesario para hacer fluir el sol.

Una de las principales características de los geles es su porosidad. Las grandes áreas específicas BET de los geles, los hace atractivos como soportes en catálisis o como catalizadores ácidos en procesos como la deshidratación de alcoholes. La síntesis controlada de geles permite preparar materiales con macroporos o microporos, dependiendo de la aplicación requerida. La porosidad de los geles permite que su aplicación sea muy diversa.

Una característica muy notable de los geles es su capacidad para incorporar componentes orgánicos e inorgánicos (117-120).

La etapa de postgelación (121) se presenta después del punto de gelación e incluye los fenómenos que ocurren durante las etapas de secado y calcinación del gel. La etapa de postgelación se puede estudiar con los siguientes métodos fisicoquímicos: análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopia infrarroja (FT-IR), rayos X.

Las ventajas en la preparación de catalizadores por el método sol-gel sobre los métodos tradicionales se resumen a continuación:

1. Los precursores (alcóxidos) son fácilmente purificables
2. Los materiales obtenidos son homogéneos en virtud de que se parte de una mezcla homogénea.
3. Es posible la introducción de diferentes elementos en la red.
4. Con ayuda de catalizadores ácidos y básicos es posible controlar la gelificación, la velocidad de la reacción y las características del sólido final.
5. Facilita la obtención de polvos cerámicos activos.
6. Se obtienen materiales útiles para catálisis.
7. El área específica se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción
8. Las síntesis son altamente reproducibles.

225982

BIBLIOGRAFIA

1. J. E. Germain "Catalyse Heterogene", Ed. Dunod, Paris, 1959
2. S. J. Thomson y G. Webb, "Heterogeneous Catalysis".
3. J. M. Thomas and W. J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis.
4. J. R. Anderson, "Structure of Metallic catalysts".
5. G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984) 273
6. G. Cocco, L. Schiffini, G. Strukul and G. Carturan, *J. Catal.* **65** (1980) 348.
7. G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini and G. Strukul, *J. Catal.* **65** (1980) 359.
8. T. López, A. Romero and R. Gómez, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 105.
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Journal of Non-Cryst. Solids* **70** (1985) 301.
10. D. P. Partlow and B. E. Yoldas, *Journal of Non-Cryst. Solids* **46** (1981) 153.
11. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" (Wiley Nueva York) 1979.
12. R. C. Menhrota, *Journal of Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 1-15.
13. H. Schmidt, *Journal of Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 51-64.
14. J. J. Ebelmen, *Ann.* **57** (1846) 331.
15. W. Geffeken, *German Patent* 736 411 (May 1939).
16. T. Graham, *J. Chem. Soc.* **17** (1864) 318-327.
17. C. B. Hurd, *Chem. Rev.* **22** (1938) 403-422.
18. S.S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **36** (1932) 52-64.
19. R.H. Ewell and H. Ansley, *J. Res NBS* **15** (1935) 173-186.

20. R. M. Barrer and L. Hinds, *Nature* **166** (1950) 562.
21. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (4) (1956) 145-146.
22. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (6) (1969) 344.
23. M. Dell, in *Reactivity of Solids* eds. J. S. Anderson, M. W. Roberts and F. S. Stone (Chapman and Hall, N.Y., 1972) p. 553-566.
24. J. I. Woodhead, *Silicates Ind.* **37** (1972) 191-194.
25. L. Levene y I. M. Thomas, U. S. Patent 3,640,093 (February 8, 1972).
26. H. Dislich, *Angewandte Chem.* **10** (6) (1971) 363-370.
27. E. Wainer, German Patent 1,249,832 (April 11, 1968).
28. H. G. Sowman, U. S. Patent 3,795,524 (March 5, 1974).
29. S. Horikuri, K. Tsuji, Y. Abe, A. Fukui, and E. Ichiki, Japanese Patent 49-108325 (October 15, 1974).
30. C. F. Baes y R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations" (Wiley, New York), 1976.
31. J. Livage, M. Henry and C. Sánchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Progress in Solid State Chemistry*, 1989.
32. D. Avnir and V. R. Kaufman, *Journal of Non-Cryst. Solids* **192** (1987) 180-182.
33. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, and C. S. Ashley, *Journal of Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 47-64.
34. W. Stöber, A. Fink, y E. Bohn, *J. Colloid and Interface Sci.* **26** (1968) 62-69.
35. K. A. Andrianov, *Organic Silicon Compounds*, (State Scientific Publishing House for Chemical Literature, Moscow, 1955), translation 59-11239 U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C.
36. M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich and Y. A. Yuzhelevsky, *The Siloxane Bond* (Consultants Bureau, New York, 1978).

37. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5705-5712.
38. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *Recueil Travaux Chimiques.* **69** (1950) 61-75.
39. Stöber W., Fink A. and Bohn E., *J. Coll and Int. Sci.* **26**, (1968), 62.
40. R. A. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry* (Allyn & Bacon, Boston), 1966
41. J. Livage, M. Henry, and C. Sánchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides" *Progress in Solid State Chemistry*, **18** (1988) 259-342.
42. C. Sánchez, J. Livage, M. Henry, and F. F. Bonneau. *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 65-76.
43. R. C. Mehrotra and G. Srivastava. *J. Indian Chem. Soc.* **38** (1961) 1,
44. E. R. Pohl and E.D. Osterholtz, "Molecular Characterization of Composite Interfaces", eds. H. Ishida and G. Kumar, New York, 1985, p.157.
45. K. D. Keefer, *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C.J Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, North Holland, New York, 1984, pp. 15-24.
45. P- Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983), 1119.
47. K. A. Andrianov. "Organic Silicon Compounds" (State Scientific Publishing House for Chemical Literature, Moscow, 1955), translation 59-11239 U:S: Dept. of Commerce, Washington, D.C.
48. M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **15** (1845) 319.
49. M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **16** (1846) 129.
50. M. Ebelmen, *Comptes Rend. de l'Acad des Sciences*, **25** (1847) 854.
51. D. I. Mendelejev, *Khim Zhur. Sok. i. Eng.*, **4** (1860) 65.
52. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **12** (1977) 1203-1208.

53. K. D. Keefer, "Better Ceramics Through Chemistry II". eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986. pp. 295-304.
54. M. Yamane and S. Okano, *Yogyo Kyokai-shi*, **87** (8) (1979) 56-60.
55. A. Napolitano, J. H. Simmons, D. H. Blackburn and R. E. Chidester, *J. Res. Natl Bur. Stand*, **78A** (3), (1974), 323-329.
56. O. V. Mazurin, Yu. K. Startsev and L. N. Potselueva, *Sov. J. Phys. Chem. Glass*, **5** (1), (1979), 68-79.
57. G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, (7), (1984), 504-511.
58. C.J.R. González-Oliver, P.S. Johnson and P.F. James, *J. Matter Sci.*, **14**, (1979), 1159-1169.
59. G. W. Scherer, "Relaxation in Glass and Composites" (Wiley, New York), 1986
60. O. V. Mazurin, Yu. K. Startsev, and L. N. Potselueva, *Sov. J. Phys. Chem. Glass*, **5** (1) (1979) 68-79 (Eng. trans.).
61. J. D. Mackenzie in "Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics and Composites", eds. L.L. Hench and D. R. Ulrich (Wiley, New York) , (1984). p.45.
62. J. Livage, Transformation in Organometalics into Common and Exotic Materials: Design and Activation, NATO, ASI series E, no. 141, ed. L. M. Laine, 1988, pp. 250-255.
63. W. Geffcken and E. Berger, Deutsches Reichspatent 736411 (May 6, 1939), assigned to Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Jena.
64. H. Schroeder in "Physics of Thin Films", ed. G. Hass, **5** (Academic Press, New York, 1969)p. 87-141.
65. A. Durán, J. M. Fernández Navarro, P. Mazon, and A. Joglar, *J. Non Cryst Solids*, **82** (1986) 391.

66. F. Orgaz and H. Rawson. *J. Non Cryst. Solids*, **82** (1986) 378.
67. P. Strehlow, H. Schmidt, and M. Birkhahn in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa. 1988) p. 791.
68. M. Tatsumisago, H. Sago, and T. Minami, *Chem. Express* **3** (1988) 311-314.
69. S. A. Kramer, G. Kordas, J. McMillan, G. C. Hilton, and D. J. Van Harligen, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 156-158.
70. W. W. Davison, S. G. Shyu, R.D. Roseman and R. C. Buchanan in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa. 1988) p. 797.
71. J. Livage and J. Lemerle, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **12** (1982) 103-122.
72. J. Livage, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Elsevier, New York, 1984, p 125.
73. C. J. R. González-Oliver e I. Kato. *J. Non Cryst. Solids*. **82** (1986) 400.
74. N. J. Arfsten. *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984) 243.
75. C. Sánchez, F. Babonneau, R. Morineau, J. Livage, and J. Bullo, *Phil. Mag. B.*, **47** (1983) 279.
76. H. Dislich and P. Hinz, *J. Non -Cryst. Solids*. **48** (1982) 11.
77. A. Chemseddine, R. Morineau, and J. Livage, *Solid State Ionics*, **9-10**, (1983) 357.
78. T. Yoko, K. Kamiya, and S. Sakka, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **54** (1986) 284-285.
79. J. Livage, "Better Ceramics Through Chemistry II, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa. 1986) p. 717
80. J. Fukushima, *Yogyo Kyoaishi*, **83** (1975) 204.

81. K. D. Budd, S. K. Dey, and D. A. Payne in "Better Ceramics Through Chemistry II", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa). 1986 p 711.
82. R. A. Lipeles, D. J. Coleman and M. S. Leung in "Better Ceramics Through Chemistry II", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa.) 1986 p.665.
83. R. A. Lipeles, and D. J. Coleman in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York), 1988 p. 919.
84. Y. W. Lam and H. C. Lam, J. Phys. A. Appl. Phys. **9**, (1976) 1677.
85. A. Nazeri-Eshghi, J. D. Mackenzie and J. M. Yang in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, y D. R. Ulrich (Mat. Res Soc. Pittsburg, Pa. 1988) p. 561.
86. C. J. Brinker , A. J. Hurd and K. J. Ward in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988), p. 223.
87. H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, **73** (1985) 681-691.
88. S. H. Wang, C. Campbell, and L. L. Hench in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York), 1988, p. 145.
89. L. L. Hench and J. L. Nagues in Proceedings of IVth Int'l Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, eds. D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich (Wiley, New Yoirk to be published, 1990).
90. R. D. Shoup in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New Yoirk, 1988), p. 347.

91. M. Cantin, M. Casse, L. Koch, R. Jouan, P. Mestran, D. Roussel, F. Bonnin, J. Moutel, and S. J. Teichner. Nucl. Instrum. Methods, **118** (1974), 177.
92. R. T. Paine, J. F. Janik, and C. Narula in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res Soc. Pittsburg, Pa.), (1988) p. 461.
93. L. V. Interrante, C. L. Czekaj, J.L.J. Hackney, G. A. Sigel, P. J. Schields, and G.A. Slack in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mat. Res Soc. Pittsburg, Pa. 1986) p. 765.
94. E. Matijevic and P. Gherardi, "Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials": Design and Activation, NATO ASI series E. no. 141, ed. R. M. Laine p. 279.
95. R. Bauer, European patent App 85106752.0, 0168606 a2, MAY 31, 1985.
96. R. Bauer, European patent App. 85100506.6, January 18, 1985.
97. A. P. Gerk, U. S. Patent 4574003, March 4, 1986.
98. A.P. Gerk and M.G Schwabel, European Patent App 86303121.7, 0200487 A2, April 24, 1986.
99. E. Breval, G. C. Dodds, and N. H. Macmillan, Mat. Res. Bull, **20** (1985) 413-429.
100. T. E. Cottringer, R. H. Van de Merwe, and R. Bauer, European Patent App. EP 152768 A2, August 28, 1985.
101. S. Sakka in "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", ed. L. C. Klein, p. 140, (Noyes, Park Ridge, N.J. 1988).

102. N. Yamamoto, T. Goto, and Y. Horiguchi, European Patent App. EP 261593 A1, March 30, 1988.
103. W. Mahler and M.F. Bechtold, *Nature*, 285 (1980) 27.
104. L. C. Klein in "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", ed. L. C. Klein, p. 382, (Noyes, Park Ridge, N.J. 1988).
105. A. F. M. Leenars, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Chemtech.* (1986) 560.
106. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *sol-gel science: "The Physics and Chemistry of sol-gel processing"*. Academic Press Inc. 1990.
107. S. Sakka and K. Kamiya. *Journal of Non-Cryst. Solids* **42** (1980) 403.
108. G. W. Scherer, *Yogyo-Kyokai-Shi* **95** (1987) 21.
109. E. M. Rabinovich, *J. Mat. Sci.* **20** (1985) 4259.
110. E. M. Rabinovich, D. W. Johnson Jr, J. B. Mac Chesney y E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 683.
111. D. L. Segal, *Journal of Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 183.
112. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 51.22
113. Mckenzie J. D., *J. Non-Cryst.* **100** (1968) 162
114. Guiglielmi M. and Carturain G., *J. Non-Cryst.*, **100** (1988) 16.
115. P.J. Flory, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **57**, (1974), 7-18.
116. E. M. Rabinovich, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preform, Electronics and Speciality Shapes", ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J. 1988), p. 260-294.
117. H. Schmidt, "Better Ceramics Through Chemistry", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (North-Holland, New York), (1984) p. 327-335.

118. H. Schmidt and B. Seiferling in "Better Ceramics Through Chemistry II", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 1986) p- 739-750.
119. H. Schmidt, G. Rinn, R. Nass and D. Sporn in "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. C.J. Brinker, D. E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Pittsburgh, Pa., 1988) p. 743-754
120. H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp and K. Deichmann in "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", ed. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, Nueva York), 1988, p. 651-660
121. T. López, Tesis de Doctorado "Obtención de soportes y Catalizadores por el Método Sol-Gel", UAM-I, 1989.

CAPITULO 2

SOPORTES SOL - GEL

2.1 SILICE

La sílice porosa es una de las formas de sílice amorfa. Otras formas son precipitados no porosos, hidrogeles de sílice, materiales pirogenéticos como el aerosil, el mineral ópalo, etc. Estos compuestos varían considerablemente en su apariencia, su dureza y su grado de hidratación, pero todos ellos se pueden considerar como productos de la policondensación del ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. La sílice amorfa es un sistema de unidades policondensadas de partículas elementales cuyo tamaño y empaquetamientos son factores determinantes en su estructura y textura. Las partículas elementales consisten de una red de tetraedros de silicio, SiO_4 .

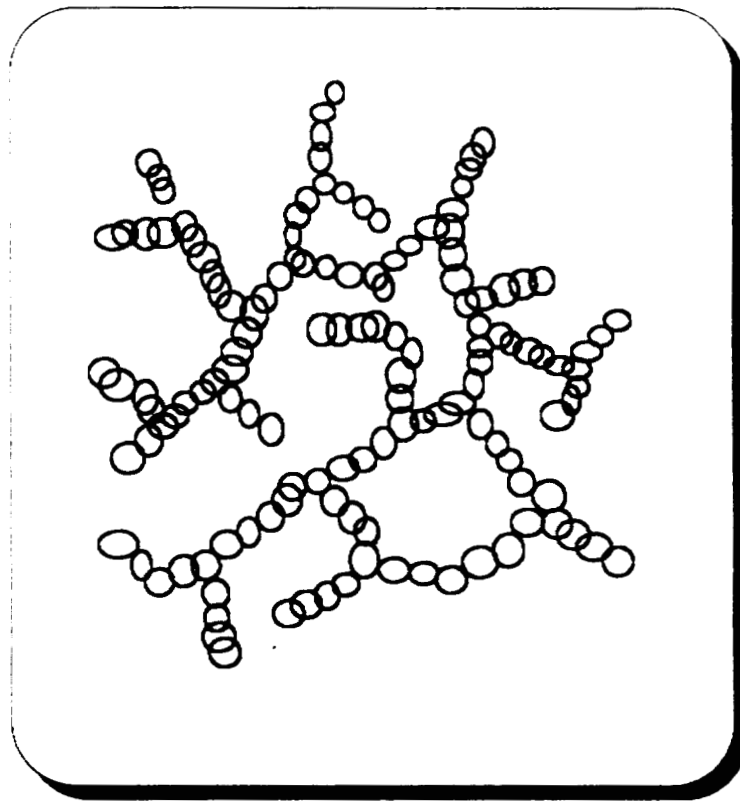
El método tradicional de preparación, es la precipitación con ácido a partir de soluciones de silicatos (1) o la hidrólisis de derivados de silicio como tetracloruro de silicio (2) o tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

El descubrimiento de la sílice se atribuye a Sir Thomas Graham (1861) (3), quién la preparó por la mezcla de silicato de sodio con ácido clorhídrico en solución acuosa.

La sílice tiene muchas aplicaciones: como adsorbente, como catalizador para la oxidación de NO a NO_2 (4), como soporte de catalizadores metálicos, así como para la formación de óxidos mixtos.

225982

La estructura física de la sílice coloidal se puede describir como un agregado de partículas elementales de forma esférica irregular (4, 5), con diámetros del orden de 100 Å. El sistema poroso de estos aglomerados se forma por los espacios abiertos entre las partículas elementales. (Figura 2.1).



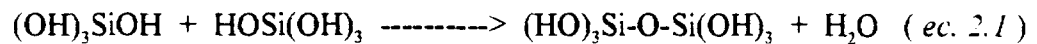
CSA
COORDINACION DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Figura 2.1 Estructura de Sílice Coloidal

La textura porosa de la sílice caracterizada por el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro, dependen del tamaño y el empaquetamiento de las partículas elementales.

2.1.1. POLICONDENSACION DE ACIDO SILICICO

El desarrollo de la estructura porosa de la sílice depende directamente de las etapas de hidrólisis y condensación. La formación de sílice monomérica y polimérica formada por la neutralización de una solución de metasilicato de sodio, puede condensarse de acuerdo a la siguiente reacción:



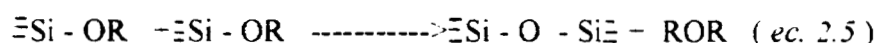
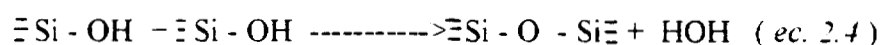
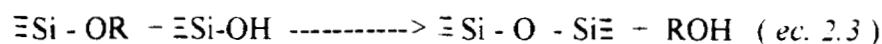
Como resultado de esta condensación se forma una macromolécula de ácido silícico, la cual crece gradualmente formando una partícula polimérica de carácter coloidal. En los sitios en donde aún no se realiza la condensación de los grupos OH, existirán átomos de silicio que contendrán uno, dos o tres grupos OH. En la etapa de gelación, la condensación también se realiza a partir de los grupos OH de las diferentes partículas elementales.

2.1.2 SINTESIS DE SILICE POR EL METODO SOL-GEL

El proceso se realiza en dos etapas, la primera es la obtención de una solución homogénea de TEOS, H₂O y EtOH, produciéndose la hidrólisis del alcóxido (5).



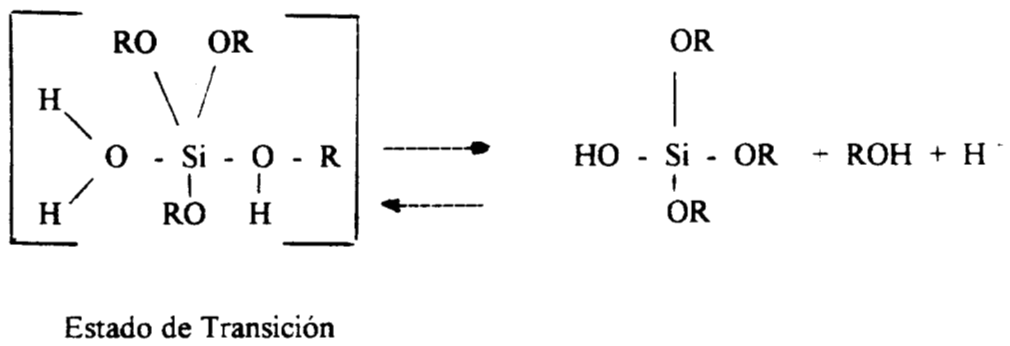
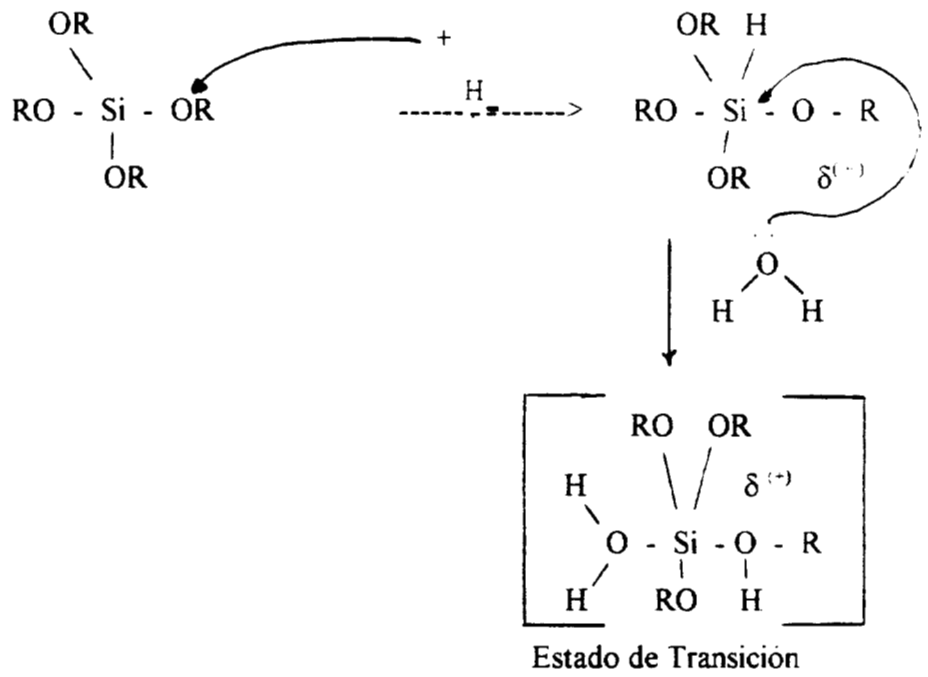
Posteriormente, se lleva a cabo la etapa de condensación, donde se agrupan las especies presentes para formar la estructura que tendrá el material.



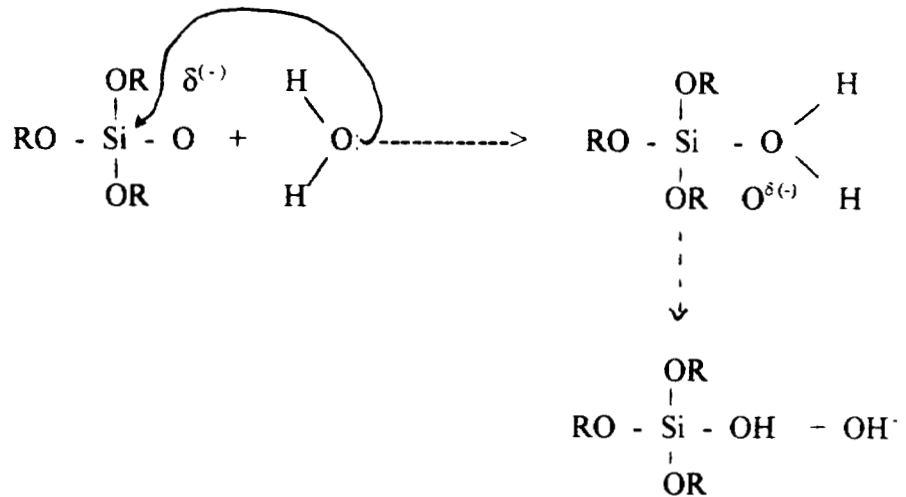
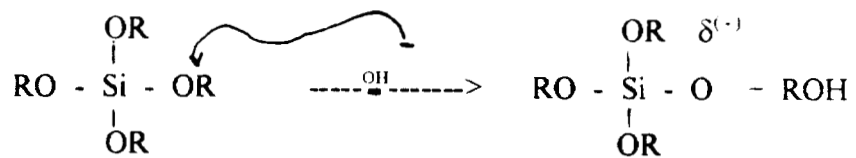
La reacción de hidrólisis puede ser catalizada por ácidos o bases, obteniéndose etapas intermedias donde aparecen grupos silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), grupos etoxi ($\equiv\text{Si}-\text{OEt}$), oligómeros de ácido silícico y oligómeros de éter.

La reacción de condensación (6-9) ocurre entre los silanoles y los grupos etoxi, dando lugar a los siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), permaneciendo en solución los intermediarios que no polimerizan. Los productos obtenidos se conocen como alcogel cuando el solvente es etanol (10) e hidrogel cuando el medio es agua (11). En base a un tratamiento térmico se eliminan todos los residuos orgánicos e intermediarios que no polimerizan durante el proceso de gelación o condensación.

La reacción de hidrólisis en medio básico se realiza mediante una sustitución nucleofílica molecular $\text{S}_{\text{N}}2$ (12, 13), planteando un estado de transición similar a la formación de un ión carbonio, esto en el caso de silicio sería la formación de un ión siliconio. En base a todo lo anterior, se plantea que bajo condiciones ácidas el mecanismo es una sustitución electrofílica y el grupo alcóxido se protona, generando una densidad de carga positiva para formar el estado de transición. Al utilizar una base como catalizador, el grupo OR es susceptible de ser atacado nucleofílicamente por un OH^- , produciéndose una inversión en la configuración según se muestra a continuación:



Reacción de hidrólisis en medio ácido



Reacción de hidrólisis en medio básico

Algunos de los parámetros que intervienen en el grado de hidrólisis y condensación son la relación TEOS/H₂O, la concentración del catalizador empleado, el pH, el solvente, la temperatura, etc.

Shaefer (14) propone que para una relación baja de TEOS/H₂O en medio ácido, se obtienen redes poliméricas con pocas ramificaciones, sin embargo, para relaciones grandes de TEOS/H₂O se obtienen redes poliméricas altamente ramificadas.

A condiciones intermedias se producen estructuras intermedias (de acuerdo a los dos extremos).

La hidrólisis se realiza con mayor velocidad y en mayor grado con ácidos fuertes como HCl, HF, etc. Boonstra (15) encontró una influencia muy marcada entre el tiempo de gelación y la presencia de HF, obteniendo para tiempos cortos de hidrólisis tiempos largos de gelación, disminuyendo considerablemente el tiempo de gelación con la presencia de catalizadores básicos como NH_4OH , KOH, etc

BIBLIOGRAFIA

1. J. C. Vall, "Soluble silicates" Vol 1 y 2 Reinholds, 1952, N. Y.
2. F. E. Bartell and Y. J. Fu. Phys. Chem. **33**, 676, 1929.
3. Sir Thomas Graham. "Encyclopedia of chemical Technology", Vol 1 y 2. 1954, Interscience, New York.
4. R. K. Iler, "The colloid chemistry of silica and silicates". Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1955.
5. H. J. Schmidt., Non-Cryst. solids, **100**, (1988), 51
6. L. C. Klein., Ann. Rev. Mater. Sci., **15**, (1985), 227.
7. D. P. Partlow and B. E. Yoldas., J. Non-Cryst. solids, **46**, (1981), 153.
8. A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J. M. Fernández Navarro., J. Non-Cryst. solids, **82** (1986), 69.
9. A. H. Boonstra and T. N. N. Benards, J. Non-Cryst. solids, **105**, (1988), 207.
10. S. H. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini and G. E. E. Gardes, Adv. Colloid interface Sci. **5**, (1976), 245.
11. G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim. Fr., **8**, (1968), 3107.
12. K. J. Mcnell, J. A. Dicarpio, D. A. Walsh and R. F. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **102**, (1980), 1859.
13. E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. solids, **87**, (1986), 185.
14. D. W. Schaefer and K. D. Keefer, in: "Better ceramics through chemistry II", eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburg, 1986), p. 277.
15. A. Boonstra and T. Benards, J. Non-Cryst. solids. **105**, (1988), 207.

CAPITULO 3

FUNDAMENTOS DE LOS METODOS DE ANALISIS

3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo final del espectro visible hasta las microondas; es decir, esta región incluye radiaciones de longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm o, en números de onda, entre 14000 cm^{-1} y 20 cm^{-1} . El intervalo espectral de mayor uso es la región del infrarrojo medio, que cubre las frecuencias de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (50 a 2.5 μm). La espectroscopía infrarroja implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula. Las vibraciones dan lugar a los movimientos; la principal es la de stretching (alargamiento). Al interactuar con la radiación infrarroja, los materiales absorben parte de la radiación incidente se absorben a determinadas longitudes de onda. La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en forma simultánea produce un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los enlaces de los grupos funcionales constitutivos de la molécula, así como de la configuración total de los átomos.

3.1.1 VIBRACIONES MOLECULARES

Los átomos o grupos atómicos de las moléculas están en continuo movimiento unos con respecto a otros. Las posibles formas vibratorias de una molécula poliatómica pueden visualizarse mediante un modelo mecánico del sistema, tal como lo demuestra la Figura 3.1. Las masas atómicas se representan con bolas cuyo peso es proporcional al correspondiente peso atómico y que se distribuyen de acuerdo con la geometría espacial de la molécula. Las bolas se conectan y se mantienen en sus posiciones de equilibrio usando resortes mecánicos cuyas fuerzas son proporcionales a las fuerzas de unión de los enlaces químicos. Si el

modelo se suspende en el espacio y se golpea, las bolas se moverán en forma aparentemente caótica. Si embargo, si el modelo vibratorio se observa con una luz *estroboscópica* de frecuencia variable, se encontrarán ciertas frecuencias lumínicas con respecto a las cuales las bolas parecen permanecer estacionarias. Esto representa las frecuencias vibratorias específicas de estos movimientos.

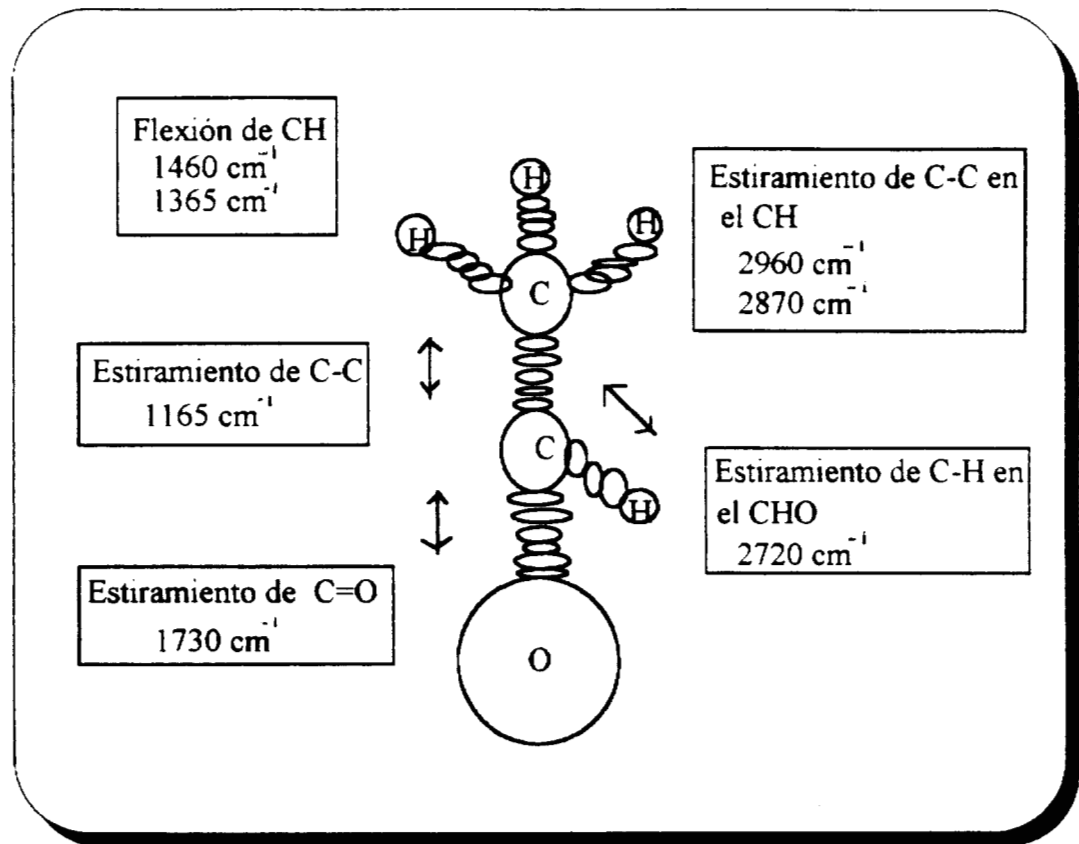


Figura 3.1 Vibraciones y frecuencias características del acetaldehído

Para que se verifique la absorción infrarroja deben cumplirse dos condiciones. Primero, la energía de la radiación debe coincidir con la diferencia de energía entre los estados excitado y el normal de la molécula, entonces la molécula absorberá la energía radiante, aumentando su vibración natural. En segundo lugar, la vibración debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar eléctrico, que es lo que distingue a la espectroscopia infrarroja de la Raman.

Las vibraciones de estiramiento involucran cambios en la frecuencia de los átomos unidos a lo largo de un eje de enlace. En la Figura 3.2 se ilustran las formas de vibración de un grupo metileno. En los grupos simétricos como éste existen frecuencias de vibración idénticas. Por ejemplo, la vibración asimétrica (b) se verifica en el plano del papel y también en el que está perpendicular al mismo. En el espacio no se pueden distinguir estas dos formas y se dice entonces que se trata de una vibración *doblemente degenerada*. En el estiramiento simétrico (a) no hay cambio en el momento dipolar, pues los dos hidrógenos se mueven a distancias iguales en direcciones opuestas, con respecto al átomo de carbono y la vibración es inactiva en el infrarrojo. Sin embargo, en (b) se presenta un cambio en el momento dipolar, pues durante estas vibraciones, los centros donde se concentran las cargas positivas (hidrógenos) y la carga negativa (carbono) se mueven de tal manera que el centro eléctrico del grupo se desplaza alejándose del átomo de carbono. Estas vibraciones aparecen en el espectro infrarrojo del grupo metileno.

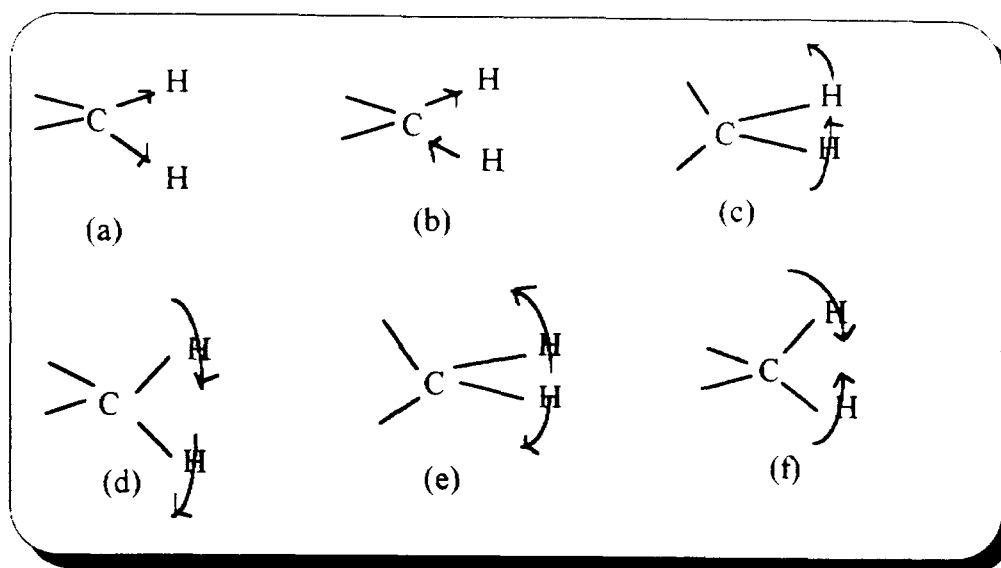


Figura 3.2 Bandas de vibración del grupo H-C-H. (a) Estiramiento simétrico. (b) Estiramiento asimétrico. (c) oscilación o flexión espacial. (d) balanceo o flexión asimétrica plana. (e) torsión o flexión espacial. (f) tijereteo o flexión simétrica plana.

Cuando una molécula grande contiene un sistema de tres átomos, es posible que existan vibraciones de flexión o deformación. Estas son vibraciones que implican movimientos de átomos que salen del eje del enlace. Se pueden considerar cuatro tipos:

1. *Deformación o tijereteo.* Los dos átomos conectados a un átomo central se mueven acercándose y alejándose uno del otro con deformación del ángulo de valencia.
2. *Balanceo o flexión plana.* La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro en el punto de simetría de la molécula.
3. *Oscilación o flexión espacial.* La unidad estructural se inclina alternativamente de

un lado hacia el otro en un plano perpendicular al plano de simetría de la molécula.

4. *Torsión*. La unidad estructural gira alternativamente en dos direcciones alrededor del plano de simetría de la molécula.

Cuando existen grupos grandes unidos por un átomo central, se presentan varias flexiones simultáneas debidas a vibraciones planares y espaciales. Un ejemplo es el doblete producido por los grupos dimetilo geminales (nombre que se les da a los grupos idénticos enlazados a un mismo átomo de carbono). Los movimientos de flexión producen absorciones a frecuencias menores que los estiramientos fundamentales.

Las moléculas formadas por varios átomos vibran no sólo de acuerdo a las frecuencias de los enlaces, sino que también dependen de los sobretonos de dichas frecuencias. Cuando un enlace vibra, también queda involucrado el resto de la molécula. Las vibraciones *armónicas* (de *sobretono*) poseen frecuencias que representan aproximadamente múltiplos enteros de la frecuencia fundamental. Una banda de combinación es la suma, o la diferencia entre las frecuencias de dos o más vibraciones fundamentales o armónicas. La singularidad de un espectro infrarrojo se debe principalmente a estas bandas, que son características de la totalidad de la molécula. Las intensidades de las bandas de sobretono y de combinación son por lo general de una centésima parte de las bandas fundamentales.

La intensidad de una banda de absorción infrarroja es proporcional al cuadrado de la velocidad de variación del momento dipolar con respecto al desplazamiento de los átomos. En algunos casos, la magnitud del cambio del momento dipolar puede ser muy pequeña, produciéndose únicamente bandas de absorción debidas al grupo $C\equiv N$, que es relativamente no polar. En contraste, el alto momento dipolar del grupo $C=O$ produce bandas de absorción fuertes que suele ser la característica más distintiva de un espectro infrarrojo. Si no se crea un momento dipolar, como sucede en el enlace $C-C$ cuando presenta una vibración de estiramiento no se absorbe radiación y se dice que la forma de vibración es

inactiva en el infrarrojo. Afortunadamente, la forma inactiva en el infrarrojo generalmente produce una fuerte señal de Raman.

Tal como lo definen las leyes de la mecánica cuántica, las vibraciones no son movimientos aleatorios sino que se verifican a frecuencias específicas dadas por las masas atómicas y las fuerzas de los enlaces químicos. En forma matemática esto puede expresarse como,

$$\nu = (1/2\pi c) (k/\mu)^{1/2} \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde ν es la frecuencia de vibración, c es la velocidad de la luz, k es una constante de fuerza y μ es la masa reducida de los átomos involucrados. La frecuencia aumenta a medida que disminuye la masa de los núcleos vibratorios y a medida que aumenta la fuerza que restaura la posición de equilibrio de los núcleos. Los movimientos de los átomos de hidrógeno se verifican a frecuencias mucho más altas que los de átomos más pesados. Para enlaces múltiples, las constantes de fuerza de los enlaces dobles o triples son aproximadamente dos y tres veces mayores que las de los enlaces simples, y la posición de absorción también resulta de frecuencia dos y tres veces mayor. La interacción con los átomos vecinos puede alterar estos valores y lo mismo sucede con la estructura de resonancia, los enlaces de hidrógeno y las tensiones en los anillos.

3.1.2 ESPECTROFOTOMETRO INTERFEROMETRICO (DE TRANSFORMADA DE FOURIER) FTIR

La configuración básica de la porción del interferómetro de un espectrómetro de transformada de Fourier, tal como el que se muestra en la figura 4.5 (a), incluye dos espejos planos formando un ángulo recto entre sí y un separador de haces a 45° con los

espejos. La luz modulada de la fuente se colima y pasa al separador de haces que la divide en dos haces iguales para los dos espejos. Se coloca un espesor igual de material de soporte llamado compensador, en uno de los brazos del interferómetro, para equilibrar la longitud de trayecto óptico en ambos brazos. Cuando estos espejos se colocan de tal manera que las longitudes de los trayectos ópticos de los haces reflejado y transmitido son iguales, los dos haces estarán en fase al regresar al separador de haces y se interferirán constructivamente. Desplazando el espejo móvil un cuarto de longitud de onda provocará un defasamiento de 180° de los dos haces y se interferirán destructivamente. Al continuar el movimiento del espejo en cualquier dirección, se hará que el campo oscile de la luz a la oscuridad por cada movimiento de un cuarto de longitud de onda del espejo, lo que corresponde a $\lambda/2$ cambios. Cuando el interferómetro se ilumina con luz monocromática de longitud de onda λ y el espejo se mueve a una velocidad v , la señal del detector tiene una frecuencia $f = 2v/\lambda$. Una gráfica de la señal en función de la distancia del espejo es una onda cosenoidal pura. Con luz policromática, la señal de salida es la suma de todas las ondas cosenoidales, que es la transformada de Fourier del espectro. Cada frecuencia tiene una modulación de intensidad, que es proporcional tanto a la frecuencia de la radiación incidente, como a la velocidad del espejo móvil. Una transformación inversa apropiada del interferograma dará el espectro deseado. En lugar de dispersar la radiación policromática como lo haría un espectrómetro dispersante convencional, el espectrómetro de transformación de Fourier efectúa una transformación de frecuencia. La reducción de los datos requiere de técnicas de computación digital y dispositivos de conversión analógicos.

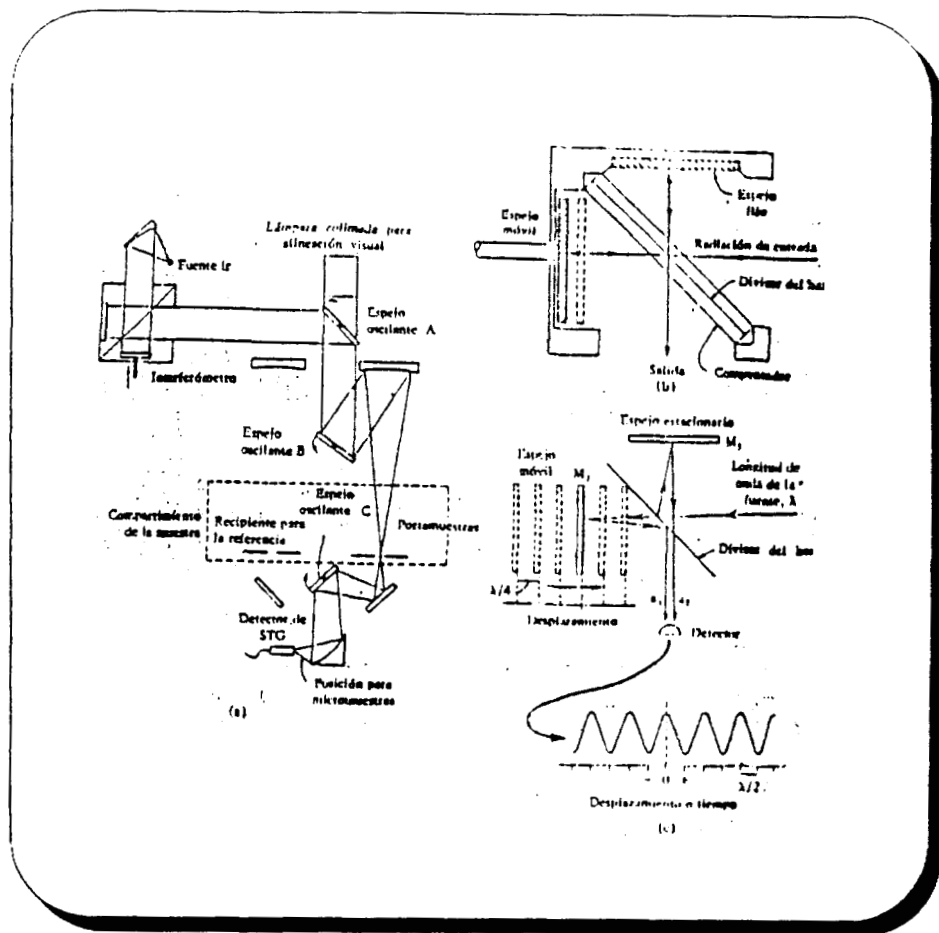


Figura 3.3 Espectrómetro de transformada de Fourier (a) Configuración FTS-4, (b) Diagrama simplificado de un interferómetro de Michelson; (c) Movimiento del espejo transformado en una onda cosenoidal.

Para que la medición de intensidad tenga una utilidad práctica, es necesario conocer con precisión el desplazamiento del espejo móvil. Con una velocidad constante para el movimiento del espejo, éste deberá moverse tan lejos y tan uniformemente como sea posible. Si la velocidad es precisa, puede generarse una coordenada acoplada electrónicamente para el interferograma.

3.2 CALORIMETRIA

La calorimetría es el método instrumental que nos permite medir el calor en cualquiera de sus manifestaciones

Las tres formas más comunes de medir el calor son

1. El cambio de temperatura en un sistema conocido puede ser observado y relacionado con el flujo de calor en el sistema.
2. Seguir un cambio de estado, tal como la ebullición de un sistema conocido, y determinar el flujo de calor de calor que fluye del material transformado en el sistema conocido.
3. La conversión de calor en cantidades de energía química, eléctrica o mecánica conocidas puede ser utilizada para duplicar (o compensar) el flujo de calor, y de esta forma medir el calor por comparación. (Figura 3.4)

La definición más antigua de la calorimetría parece existir desde el siglo XVIII. En 1760 Joseph Black (1) describió experimentos calorimétricos haciéndolo con ayuda de bloques huecos

de hielo, como se esquematiza en la Figura 3.4. La muestra fue colocada dentro de un bloque hueco de hielo. Una segunda capa de hielo fue colocada en la parte superior. Después de que paso suficiente tiempo para que el sistema llegara al equilibrio térmico ($t_1 = 273.15\text{K}$), la cantidad total de hielo fundido fue medida sacando el agua de la cavidad y pesandola.

$$W_{\text{agua}} L = W_{\text{muestra}} (h_1 - h_0) \quad (\text{ec. 3.2}),$$

donde L es el calor de fusión del agua

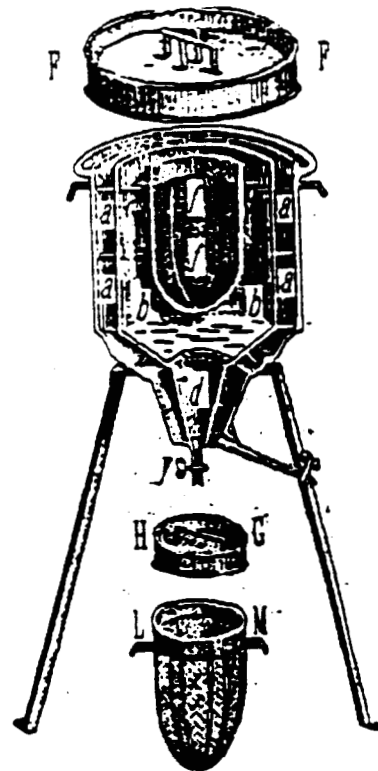
$$c = \frac{h_1 - h_0}{t_1 - t_0} = \frac{W_{\text{agua}} L}{W_{\text{muestra}} (t_1 - t_0)} \quad (\text{ec. 3.3})$$

donde c es la capacidad calorífica específica

En calorimetría, las mediciones de calor involucran:

1. Determinación de cambios de temperatura,
2. Seguimiento de cambios de estado,
3. Comparación con energía química, eléctrica o mecánica.

Experimento de
J. Black 1760



Calorímetro de La Place, 1781

a, F capa aislante llena de hie
b, H, G Capa medidora de hie
a través de d, y
f contenedor de la muestra.

Figura 3.4

La *ecuación 3.2* muestra que la masa de agua multiplicada por su calor de fusión por gramo, L , es igual a la masa de la muestra multiplicada por el cambio en su contenido de calor. Si la temperatura original de la muestra antes de colocarla en la cavidad de hielo, t_1 , fue medida, la capacidad calorífica específica promedio, c , entre la temperatura inicial, t_1 , y la temperatura final t_0 , puede calcularse como se muestra en la *ecuación 3.3*.

En 1781 La Place publicó la descripción de un instrumento. Un dibujo de él puede encontrarse en el libro de Lavoisier "Elementos de Química" (2), una copia de este dibujo es mostrada en la parte inferior de la Figura 3.4. Lavoisier llamó a este instrumento calorímetro, un instrumento que permite la medición de calor.

Los experimentos calorimétricos para la determinación de calores de reacción, son de gran aplicación e importancia. Permiten medir la cantidad de calor involucrada cuando los reactivos se ponen en contacto en el calorímetro, el cual se mantiene a la temperatura seleccionada.

El nombre de calorímetro, es utilizado para la combinación de la muestra y el sistema de medición.

Los calorímetros pueden dividirse en dos partes: el calorímetro propiamente, o celda calorimétrica en la cual se lleva a cabo el fenómeno térmico y la capa protectora. Existen 2 clases de calorímetros:

- ♦ ADIABÁTICOS
- ♦ ISOTÉRMICO

3.2.1 CALORIMETROS ADIABATICOS

En este tipo de instrumentos, el intercambio de calor entre el calorímetro y los alrededores es mantenida cerca de cero haciendo la diferencia de temperaturas pequeña

y la resistencia térmica grande. La Figura 3.5 muestra un esquema de un calorímetro adiabático.

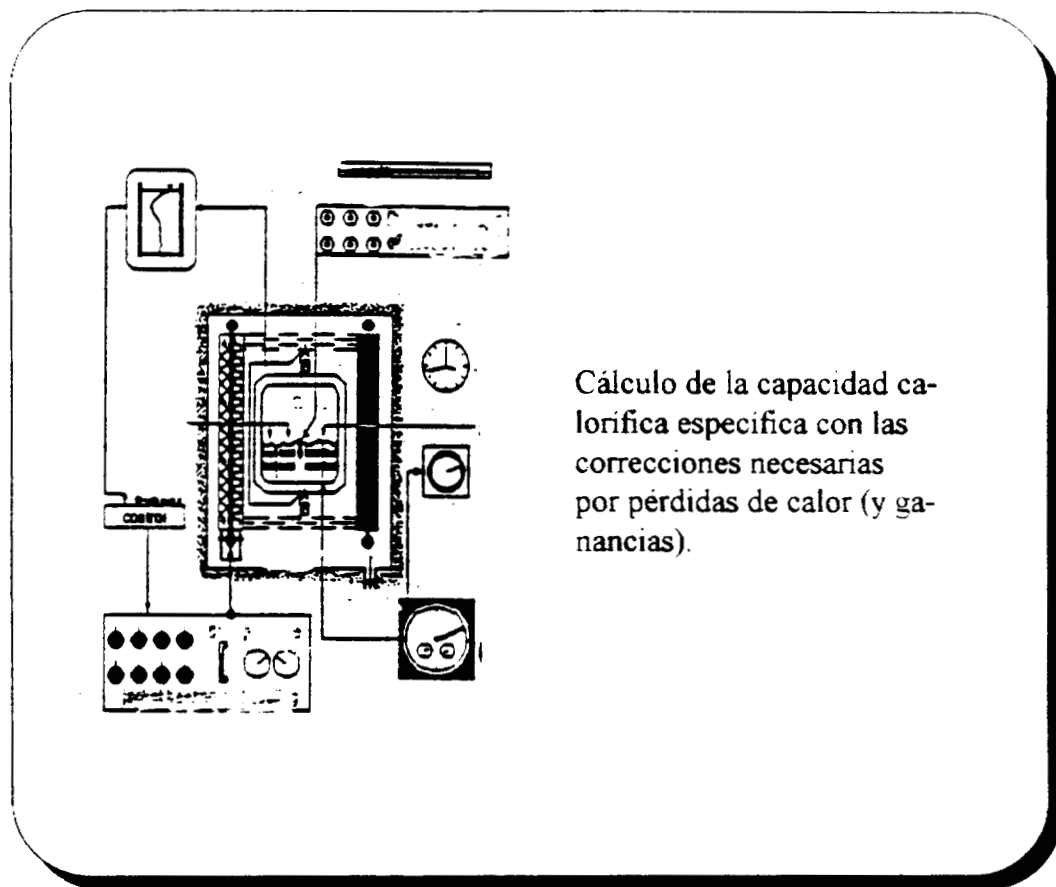


Figura 3.5 Esquema de un calorímetro adiabático construido por Dole y sus colaboradores, 1955

El primer calorímetro adiabático de este tipo fue descrito por Nernst en 1911 (3). Uno de los primeros calorímetros que puede considerarse realmente como adiabático ha sido descrito por Swietoslowski y ha sido utilizado en mediciones de calores de adsorción

en carbón activado, calores específicos y calores de vaporización (4). En este instrumento se encuentra una esfera de plata suspendida en el interior de otra esfera más grande la cual actúa como capa protectora. Las temperaturas de ambas esferas son comparadas por medio de una serie de termopares diferenciales y se mantienen las condiciones adiabáticas durante todo el experimento cambiando la temperatura de un baño termostático en el cual se encuentra inmerso.

En el caso de un calorímetro perfectamente adiabático, el calor total es calculado directamente del incremento de temperatura de la celda después de la determinación de su capacidad calorífica.

La principal ventaja de los calorímetros adiabáticos son su alta precisión

3.2.2 CALORIMETROS ISOTERMICOS

Los calorímetros isotérmicos son aquellos en los cuales la celda se mantiene a temperatura constante a lo largo de todo el experimentos. La cantidad de calor involucrada es usualmente determinada en forma indirecta comparando la corriente eléctrica consumida antes, después y durante el experimento.

El método más preciso de mantener condiciones isotérmicas es regular la temperatura de la vasija del calorímetro. El primer calorímetro de este tipo, basado en el principio de un cambio constante de calor entre el recipiente del calorímetro y la capa protectora fue descrito por Smith

(5) y ha sido empleado en diversos estudios (6).

Dentro de los calorímetros isotérmicos, se encuentra también el calorímetro de flujo de calor, en el cual profundizaremos un poco más debido a que fue utilizado para la obtención de nuestros resultados.

Los calorímetros de flujo de calor modernos, son conocidos también como calorímetros

de conducción (7). El conductor de calor facilita la transferencia de calor, por lo tanto todos los picos observados contribuyen de alguna forma al calor total.

El calorímetro típico de flujo de calor es el calorímetro Tian-Calvet (8), representado en la Figura 3.6. en el cual el calor fluye a lo largo de un gran número de termopares agrupados en serie. Cada termopar está conectado a la pared exterior del recipiente del calorímetro.

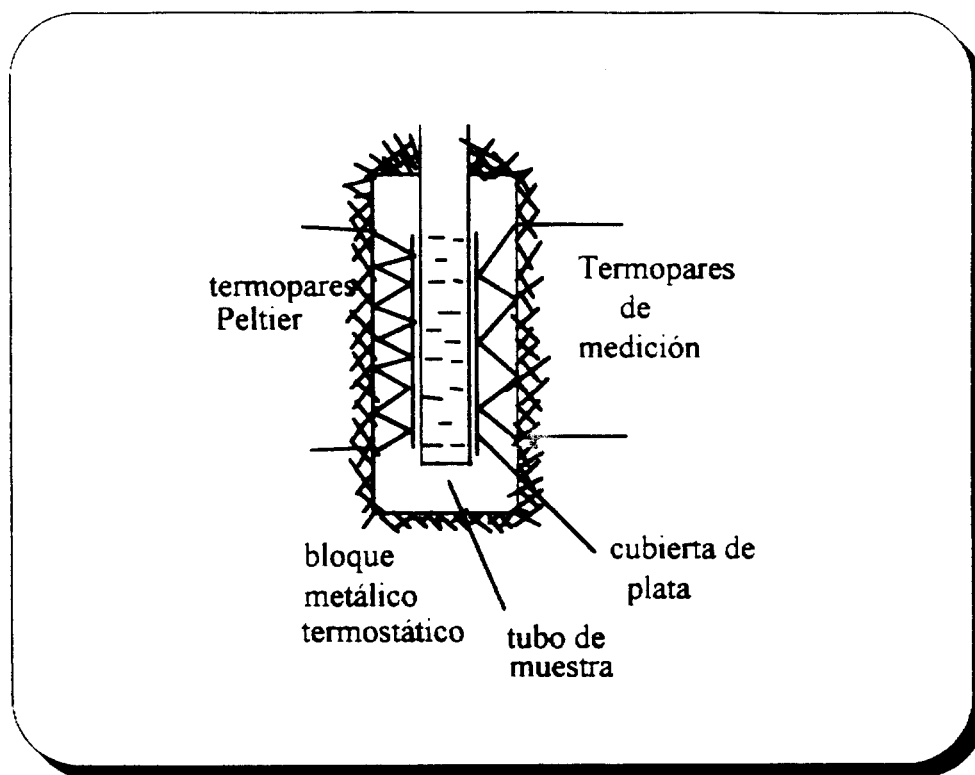


Figura 3.6. Esquema de un Calorímetro Tian-Calvet

En la Figura 3.6 se observa que la muestra es contenida en el tubo central del calorímetro que se encuentra rodeado por una cubierta de plata, a través de la cual ocurre el

intercambio de calor. El calor generado o absorbido por la muestra es compensado por el efecto Peltier de cientos de termopares. Estos termopares están conectados en serie a la cubierta de plata mediante una junta. Además de los termopares Peltier, tenemos termopares de medición, considerablemente pequeños en número (aprox. 20). Estos termopares de medición están entremezclados entre los termopares Peltier y son utilizados para medir la diferencia de temperatura entre la cubierta de plata y el bloque metálico.

Los calorímetros de flujo de calor se basan en el principio de Calvet, según el cual se colocan dos recipientes dentro de un bloque calorimétrico, en el cual se impone la temperatura del experimento como fija o variable.

Si uno de los recipientes es una fuente de potencia W continua y constante, esta potencia fluirá a través de los termopares dentro del bloque calorimétrico.

Si uno de los termopares i transfiere una potencia elemental W_i , hay una pequeña diferencia en temperatura entre las juntas externa e interna de i :

$\delta\theta_i$: diferencia de temperatura entre las juntas de i

$$w_i = \gamma \delta\theta_i \quad (\text{ec. 3.4})$$

γ_i : conductancia térmica

Esta pequeña diferencia genera una f.e.m.

$$e_i = \epsilon_i \delta\theta_i \quad (\text{ec. 3.5})$$

ϵ_i : valor termoeléctrico del termopar

ó

$$e = \frac{\epsilon l}{\gamma_i} - w_i \quad (\text{ec. 3.6})$$

Como todos los termopares están conectados en serie, la f.e.m. total es obtenida:

$$E = \sum e_i$$

$$E = \sum (\epsilon_i / \gamma_i) w_i \quad (\text{ec. 3.7})$$

Todos los pares son idénticos, tienen la misma conductancia térmica y la misma constante termoeléctrica

$$E = \frac{\epsilon}{\gamma} \sum w_i$$

$$\sum w_i = W$$

$$E = \frac{\epsilon}{\gamma} W$$

$$W = AE \quad (\text{ec. 3.8})$$

La señal eléctrica es proporcional a la potencia y A es la constante de calibración. Si la potencia W, varía con el tiempo, la señal de la f.e.m. varía proporcionalmente.

Al iniciar el experimento, el recipiente y el medidor de calor pueden ser representados respectivamente por una capacidad calorífica " M " y una conductancia " I " conectando el recipiente al bloque calorimétrico a una temperatura constante θ_0 .

Con "W" igual a la potencia generada en el recipiente, "w" la potencia intercambiada por el medidor y θ la diferencia de temperatura entre la vasija y el bloque de calentamiento, el sistema se rige por la siguiente ecuación

$$W = w + M d\theta/dt \quad \text{con } \theta = w/\Gamma$$

$$W = w + M/\Gamma dw/dt \quad (\text{ec. 3.9})$$

La constante de tiempo del sistema es $T = M/\dot{T}$

Como el medidor de flujo de calor produce una señal proporcional al intercambio de potencia "w", la relación entre el voltaje generado en el recipiente y la señal eléctrica es:

$$W = A (e + T dE/dt)$$

donde, las constantes "A" y "T" representan la calibración dinámica y estática del calorímetro

3.3 FISISORCION DE NITROGENO EN SOLIDOS

3.3.1 AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

La *adsorción* es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. La *fisisorción* es un fenómeno general: ocurre siempre que un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido (9). Las fuerzas intermoleculares implicadas son de la misma naturaleza que las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores.

Además de las fuerzas de dispersión atractivas y de las fuerzas de repulsión de corto alcance, se presentan con frecuencia interacciones moleculares específicas, como resultado de las propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente y del adsorbible.

Es conveniente considerar dividida la capa interfacial en dos regiones: la capa *superficial del adsorbente*, y el *espacio de adsorción*, en el que puede producirse el enriquecimiento del adsorbible. El material en el estado adsorbido se conoce como *adsorbato*, que debe distinguirse del adsorbible, es decir, la sustancia en la fase fluida capaz de ser adsorbida

Cuando las moléculas del adsorbible atraviesan la capa superficial y penetran en el seno del sólido, se usa el término *absorción*. A veces, es difícil, imposible o irrelevante distinguir entre adsorción y absorción; entonces, es conveniente usar el término más amplio *sorción*, que abarca ambos fenómenos y los términos derivados *sorbente*, *sorbato* y *sorbible* (10, 11).

El término adsorción puede también usarse para denominar el proceso en el que las moléculas de adsorbible se transfieren a la capa interfacial y se acumulan en ella. La palabra *desorción* denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye. Adsorción y desorción se usan frecuentemente a modo de adjetivos para indicar la dirección desde la que se han alcanzado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente. Se produce *histéresis de adsorción* cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como *isoterma de adsorción* (12).

Muchos adsorbentes de área superficial alta son porosos, con tales materiales suele ser útil distinguir entre superficie *externa e interna*. Se considera generalmente la *superficie externa* como la envolvente de las partículas discretas o aglomeradas, pero es difícil definirla con precisión porque las superficies sólidas raramente son lisas a escala atómica. Se ha sugerido la convención de considerar que la superficie externa incluya todas las prominencias, así como la superficie de las grietas más anchas que profundas, entonces, la superficie interna comprenderá las paredes de todas las grietas, poros y cavidades más profundas que anchas, accesibles al adsorbible.

En la práctica, es probable que la distinción dependa de los métodos de estimación y de la naturaleza de la distribución de tamaño de poro. Dado que la accesibilidad de los poros puede depender del tamaño y la forma de las moléculas gaseosas, el área de la superficie interna, y el volumen limitado por la misma, cuando se determinan por adsorción de gases, pueden depender de las dimensiones de las moléculas del adsorbible. La rugosidad de una

superficie sólida puede caracterizarse mediante un *factor de rugosidad*, a saber, la relación entre la superficie externa y la superficie geométrica escogida.

En el contexto de la fisisorción, conviene clasificar los poros de acuerdo con sus tamaños:

1. Los poros cuya anchura excede de unos 50 nm (0.05 μm) se llaman *macroporos*;
2. Los poros cuya anchura está comprendida entre 2 nm y 50 nm se llaman *mesoporos*;
3. Los poros cuya anchura no excede de unos 2 nm se llaman *microporos*.

Estos límites, son, en cierta medida, arbitrarios, puesto que los mecanismos de llenado de poros dependen de la forma de estos y están influenciados por las propiedades del adsorbible y por las interacciones adsorbente-adsorbato. La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción y el proceso que entonces ocurre es el *llenado de microporos*, distinto del recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abiertos. El llenado de los microporos puede considerarse un proceso primario de fisisorción; en cambio, la fisisorción en los mesoporos transcurre en dos etapas más o menos distintas.

En la *adsorción en monocapa*, todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente (13). En la *adsorción en multicapa*, el espacio de adsorción sirve de acomodo a más de una capa de moléculas, de modo que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con la capa superficial del adsorbente (13). En la *condensación capilar*, el espacio residual del poro que sigue vacío después de haber tenido lugar la adsorción en multicapa se llena de un condensado, separado de la fase gaseosa por meniscos. La condensación capilar viene frecuentemente acompañada de histéresis. El término condensación capilar no debe usarse para describir el llenado de microporos porque este proceso no implica la formación de meniscos líquidos.

En fisisorción, se define generalmente la *capacidad de la monocapa* (n_m) como la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de

moléculas. En algunos casos, éstas pueden disponerse en un empaquetamiento compacto, pero, en otros, el adsorbato puede adoptar una estructura diferente. Las magnitudes que se refieren a la capacidad

de la monocapa pueden designarse con el subíndice m. El *recubrimiento superficial* (θ), tanto en monocapa como en multicapa, se define como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa.

El *área superficial* (A_1) del adsorbente puede calcularse a partir de la capacidad de la monocapa siempre que se conozca el área (a_m) que ocupa efectivamente una molécula adsorbida en la monocapa completa.

Entonces

$$A = n_m L a_m \quad (\text{ec. 3.10})$$

donde L es la constante de Avogadro. El *área superficial específica* (a_s) se refiere a la unidad de masa del adsorbente:

$$a_s = A_1/m \quad (\text{ec. 3.11})$$

En español es frecuente denominar a esta magnitud simplemente *área específica* o *superficie específica*.

En el caso del llenado de microporos, la interpretación de la isoterma de adsorción en términos de recubrimiento superficial puede perder su significado físico. Puede ser conveniente, entonces, definir un *área equivalente a la monocapa* como el área, o *área específica*, respectivamente, que resultaría si la cantidad de adsorbato necesaria para llenar los macroporos se extendiera en una monocapa de moléculas en empaquetamiento compacto (14).

3.3.2 CLASIFICACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION

La mayoría de las isotermas de fisorción pueden agruparse en los seis tipos de la Figura 3.7 (13).

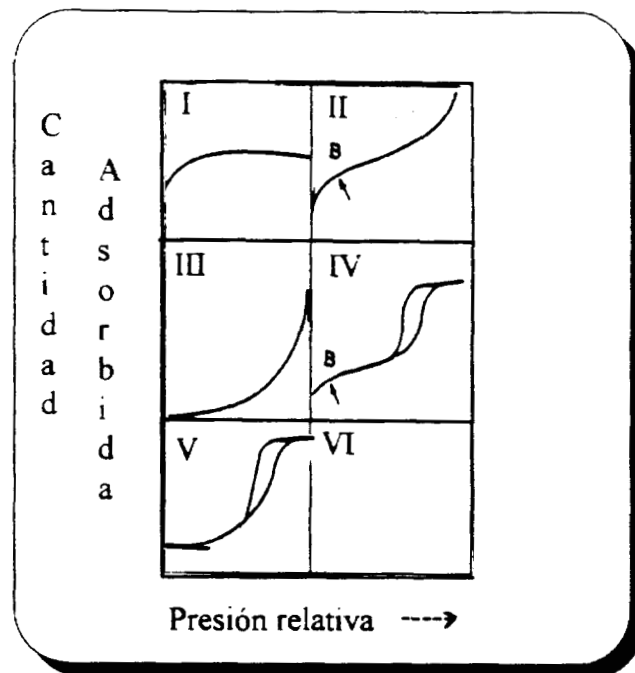


Figura 3.7 Tipos de isotermas de fisorción

En la mayor parte de los casos la isoterma, a un recubrimiento suficientemente bajo, se reduce a una forma lineal, la cual se denomina frecuentemente región de la ley de Henry.

Las isotermas del *Tipo I* se presentan en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo: carbones activados, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos porosos), y la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área superficial interna (13).

La isoterma reversible del *Tipo II* es la forma normal de isoterma que se obtiene con un

adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma del Tipo II representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el Punto B, el principio de la parte central, casi lineal de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de comenzar la adsorción en multicapa (13).

La isoterma reversible del *Tipo III* no es común, pero hay un cierto número de sistemas (por ejemplo nitrógeno sobre polietileno) que dan isotermas con una curvatura gradual y un punto B indiscernible. En tales casos, las interacciones adsorbente-adsorbato juegan un papel importante (13).

Rasgos característicos de la isoterma del *Tipo IV* son su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos, y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del Tipo IV se atribuye a adsorción en monocapa- multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma del Tipo II obtenida, con el adsorbible dado, sobre la misma área superficial del adsorbente en forma no porosa. Se encuentran isotermas del Tipo IV en muchos adsorbentes mesoporosos industriales (13).

La isoterma del *Tipo V* es poco frecuente; se parece a la isoterma del Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos (13).

La isoterma del *Tipo VI*, donde la definición de los escalones depende del sistema y de la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa (13). La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa absorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

3.3.3 DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

3.3.3.1 APLICACION DEL METODO BET

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de gases se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales finamente divididos y porosos, a pesar de la excesiva simplificación del modelo en que se basa la teoría (13).

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal

$$\frac{p}{n^* (p^{\circ} - p)} = \frac{1}{n_m^* C} + \frac{(C-1)}{n_m^* C} \frac{p}{p^{\circ}} \quad (\text{ec. 3.12})$$

donde n^* es la cantidad adsorbida a la presión relativa p/p° y n_m^* es la capacidad de la monocapa.

De acuerdo con la teoría BET, C se relaciona exponencialmente con la entalpía (calor) de adsorción de la primera capa adsorbida. Sin embargo, se acepta ahora generalmente que, aunque el valor de C puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma en el intervalo BET, no proporciona una medida cuantitativa de la entalpía de adsorción, sino una simple indicación de la magnitud de la energía de interacción adsorbente-adsorbato. Así, al presentar datos BET de adsorción, se recomienda especificar el valor de C , pero sin convertirlo en entalpía de adsorción.

Un alto valor de C (C aprox igual a 100) se asocia con un codo bien definido en la isoterma, que hace posible obtener, por simple inspección visual, la cantidad adsorbida en el punto B, que generalmente concuerda con el valor de n_m^* calculado de la ecuación anterior dentro de un pequeño porcentaje. Por otro lado, si C es bajo (<20), el punto B no puede identificarse como un punto concreto de la isoterma. Puesto que, en sí mismo, el punto B no es susceptible de una descripción matemática precisa, el significado teórico de la cantidad adsorbida en el punto B es incierto.

La ecuación BET requiere una relación lineal entre $p/n^*(p^0-p)$ y p/p^0 (la representación BET). El rango de linealidad solo abarca una parte limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo de p/p^0 entre 0.05 y 0.30. Algunos sistemas de adsorción dan representaciones BET lineales (o casi lineales) en varios intervalos de p/p^0 , pero sólo en la región alrededor de $\theta = 1$ puede esperarse que la representación BET proporcione el verdadero valor de n_m^* . Este intervalo se desplaza hacia presiones relativas más bajas en el caso de sistemas con energías de adsorción altas, especialmente si la superficie es energéticamente homogénea, como en la adsorción de nitrógeno o argón sobre carbón grafitizado o xenón en películas metálicas limpias (15).

El segundo paso en la aplicación del método BET es el cálculo del área superficial (llamada con frecuencia área BET) a partir de la capacidad de la monocapa. Esto requiere un conocimiento del área media, a_m^* (área por molécula adsorbida) ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa.

Entonces

$$A_s(\text{BET}) = n_m^* L a_m^*$$

y

$$a_s(\text{BET}) = A_s(\text{BET}) / m \quad (\text{ec. 3.13})$$

donde $A_s(\text{BET})$ y $a_s(\text{BET})$ son las áreas superficiales total y específica, respectivamente, del adsorbente (de masa m) y L es la constante de Avogadro (15).

Actualmente se considera el nitrógeno como el adsorbible más adecuado para la determinación del área superficial y se supone generalmente que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con $a_m^*(\text{N}_2) = 0.162 \text{ mn}^2$ a 77K. Con un amplio espectro de adsorbentes parece comprobado que el uso de este valor conduce a áreas BET con desviaciones menores del 20% respecto a la áreas superficiales verdaderas. Sin embargo, no es probable que exista un valor de $a_m^*(\text{N}_2)$ estrictamente constante, y cada vez va siendo más

evidente que dicho valor puede variar hasta un 20% de una superficie a otra. Con otros adsorbibles, generalmente se requieren ajustes arbitrarios del valor de a_m para hacer coincidir el área BET con el valor obtenido con nitrógeno. Los valores ajustado de a_m para un adsorbible particular dependen de la temperatura y de la superficie adsorbente. También pueden diferir apreciablemente del valor calculado para la monocapa con empaquetamiento compacto, a partir de la densidad del adsorbible en estado líquido ó sólido. En vista de esta situación y del hecho de que, a temperaturas aprox. a 77K pueden medirse convenientemente isothermas de nitrógeno completas, se recomienda continuar usando el nitrógeno para la determinación tanto del área superficial como de la distribución de tamaños de mesoporo (15).

El procedimiento BET estándar requiere la medida de, por lo menos, tres, y preferiblemente cinco o más puntos, en el intervalo apropiado de presión de la isoterma de adsorción de N_2 en el punto de ebullición normal de nitrógeno líquido (13).

Para medidas de rutina de área superficial, por ej., de productos industriales finamente divididos o porosos, puede usarse un procedimiento simplificado que implica la determinación de un solo punto de la isoterma de adsorción comprendido dentro del intervalo lineal de la representación BET. En muchos sólidos, el valor de C para N_2 es generalmente suficientemente grande (>100) para respaldar la suposición de que la línea recta BET pasa por el origen del sistema de coordenadas. En este caso,

$$n_m^* = n^* (1 - p/p^0) \quad (\text{ec. 3.14})$$

La validez de esta hipótesis, cae generalmente dentro de la dispersión de las determinaciones de área superficial, pero necesita ser comprobada para cada sistema particular, bien por calibrado frente al procedimiento BET estándar o usando muestras de referencia de área superficial del mismo material.

Se recomienda que, al presentar valores de a_s (BET), se especifiquen las condiciones de desgasificación, la temperatura de la medida, el intervalo de linealidad de la representación

BET y los valores de p° , n_m^* , a_m y C .

Si se usa el procedimiento BET estándar, debe comprobarse que el proceso operativo sea el de formación de monocapa-multicapa y que no esté acompañado por el llenado de microporos, el cual viene generalmente asociado con un alto valor de C (13). Debe tenerse en cuenta que el análisis BET no contempla la posibilidad de llenado de microporos o la penetración en cavidades de tamaño molecular. Estos efectos pueden así falsear las áreas superficiales BET y, en caso de duda, debe comprobarse su ausencia por medio de un método empírico de análisis de isothermas o mediante el uso de muestras de referencia de áreas superficiales.

Para la determinación de áreas superficiales específicas pequeñas se usan adsorbible con presiones de vapor relativamente bajas, preferiblemente kriptón o xenón a la temperatura del nitrógeno líquido, para minimizar la corrección por volumen muerto. En el caso del kriptón, el uso del valor de p° extrapolado para el líquido sobreenfriado tiende a dar un intervalo de linealidad más amplio en la representación BET y capacidades de la monocapa más grandes, comparadas con las obtenidas usando el valor de p° para el Kr en estado sólido. La evaluación de las áreas superficiales se complica más por la dificultad de escoger el valor de a_m , el cual se ha encontrado que varía de un sólido a otro cuando se compara con las áreas BET obtenidas con nitrógeno (13).

Las técnicas de ultra alto vacío permiten realizar estudios de adsorción en superficies sólidas rigurosamente limpias, mientras que la desgasificación en condiciones de vacío moderado, normalmente aplicada en la determinación de áreas superficiales, deja el adsorbente cubierto de una capa preadsorbida de impurezas y/o de adsorbato. En la adsorción posterior, el llenado completo de la monocapa fisisorbida se alcanza generalmente a $p/p^\circ = 0.1$, mientras en superficies limpias este estado tiene lugar a valores de p/p° que pueden ser inferiores en varios órdenes de magnitud. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, debe

tenerse presente que la linealidad de la representación BET no aporta, en si misma, evidencia concluyente para la validez de nam.

Se supone frecuentemente que la adsorción de gases nobles es la forma menos complicada de fisorción. Sin embargo, sobre superficies sólidas limpias, el área molecular puede depender de la formación de estructuras del adsorbato ordenadas en correspondencia con la red del adsorbente.

3.3.4. EVALUACION DE LA MESOPOROSIDAD

3.3.4.1 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES POROSOS.

La mayor parte de los sólidos de área superficial alta son, en cierta medida, porosos. La *textura* de tales materiales se define por la geometría detallada del espacio ocupado por huecos y poros. La porosidad, ϵ , es un concepto relacionado con la textura y se refiere al volumen de los poros en un material. Un *poro abierto* es una cavidad o canal en comunicación con la superficie de una partícula; el término opuesto es un *poro cerrado*. Se llama *huevo* al espacio o interstición entre partículas. En el contexto de la adsorción y la penetración de fluidos, la *porosidad del polvo* es la relación entre el volumen de los huecos más el volumen de los poros abiertos y el volumen total ocupado por el polvo. De modo similar, la *porosidad de la partícula* es la relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen total de la partícula. Debe observarse que estas definiciones hacen hincapie en la *accesibilidad* del volumen de poro al adsorbible (15).

El *volumen total de poro* se obtiene frecuentemente de la cantidad de vapor adsorbida a una presión relativa cercana a la unidad, suponiendo que, entonces, los poros están llenos de adsorbible condensado en estado líquido normal (15).

Si el sólido no contiene macroporos, la isoterma es casi horizontal en un intervalo de p/p^0

cercano a la unidad y el volumen total de poros queda bien definido. En presencia de macroporos, la isoterma crece rápidamente cerca de $p/p^\circ = 1$ y, si los macroporos son muy anchos, puede presentar una subida prácticamente vertical. La adsorción límite al final de la subida rápida y el volumen total de poro sólo pueden identificarse con seguridad si la temperatura de la muestra está controlada muy cuidadosamente y no hay "puntos frios" en el aparato (que originan una condensación masiva del gas y una medida falsa de la adsorción en el método volumétrico).

El radio hidráulico medio, r_h , de un grupo de mesoporos, se define como $r_h = (V/A)_p$ donde $(V/A)_p$ es la relación entre el volumen y el área de las paredes del grupo. Si los poros tienen una forma bien definida, hay una relación simple entre r_h y el radio medio de poro, r_p . Así en el caso de capilares cilíndricos que no se cruzan $r_p = 2r_h$

Para un poro en forma de rendija con paredes paralelas, r_h es igual a la mitad de la anchura de la rendija.

La distribución de tamaños de poro es la distribución de los volúmenes de poro respecto a su tamaño. El cálculo de la distribución de tamaños de poro requiere un cierto número de hipótesis (forma de los poros, mecanismo de llenado de poros, validez de la ecuación de Kelvin (16), etc.).

3.3.4.2 APLICACION DE LA ECUACION DE KELVIN

Para el cálculo del tamaño de los mesoporos, se usa generalmente la ecuación de Kelvin, en la forma

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = - \frac{RT}{\rho^l v^l} \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (ec. 3.15)$$

que relaciona los radios principales de curvatura r_1 y r_2 , del menisco líquido en el poro, con la presión relativa p/p^0 , a la que ocurre la condensación: γ^* es la tensión superficial del líquido condensado y v^l es su volumen molar. Se supone generalmente que esta ecuación puede aplicarse localmente a cada elemento de superficie líquida (16).

Cuando se usa este enfoque para obtener el *radio de poro* o la *anchura de poro*, es necesario aceptar (I) un modelo para la formación de poros y (II) que la curvatura del menisco está relacionada directamente con la anchura de poro. Se supone habitualmente que los poros son cilíndricos o en forma de rendijas; en el primer caso, el menisco es hemisférico y $r_1 = r_2$; en el segundo el menisco es hemicilíndrico, $r_1 =$ anchura de la rendija y $r_2 =$

Ordenando la ecuación de Kelvin y sustituyendo $(1/r_1 + 1/r_2)$ por $2/r_k$, se obtiene

$$r_k = (2\gamma^* v^l / RT \ln(p/p^0)) \quad (\text{ec. 3.16})$$

(r_k se denomina frecuentemente *radio de Kelvin*)

Si el radio de un poro cilíndrico es r_p y se aplica una corrección por el espesor de una capa previamente adsorbida en las paredes del poro, es decir, por el *espesor de la multicapa*, t , se verifica

$$r_p = r_k + t \quad (\text{ec. 3.17})$$

Análogamente, para una rendija con paredes paralelas, la anchura de la rendija, d_p , viene dada por

$$d_p = r_k + 2t \quad (\text{ec. 3.18})$$

Los valores de t se obtienen a partir de los datos de adsorción del mismo adsorbible sobre una muestra no porosa que tenga una superficie similar a la muestra investigada (16).

3.3.5 EVALUACION DE LA MICROPOROSIDAD

3.3.5.1 TERMINOLOGIA

Se admite generalmente que el mecanismo de la fisisorción se modifica en poros muy finos (es decir, poros de dimensiones moleculares), puesto que la proximidad entre las paredes de los poros da origen a un aumento en la fuerza de las interacciones adsorbente-adsorbato. Como resultado de la intensificación de la energía de adsorción, los poros se llenan de moléculas fisisorbidas a valores bajos de p/p° . Los adsorbentes que contienen poros tan finos se denominan generalmente *microporosos* (15).

Es difícil especificar exactamente las dimensiones que delimitan los microporos, pero el concepto de *llenado de microporos* es especialmente útil cuando se aplica al llenado primario del volumen del poro, que debe distinguirse del proceso secundario de condensación capilar en mesoporos (15).

La terminología referente al tamaño de poro se ha vuelto algo confusa por la costumbre de designar las diferentes categorías de poros en términos de sus dimensiones exactas en lugar de hacer referencia a las fuerzas y mecanismos particulares que operan en un sistema gas-sólido dado, además del tamaño y la forma del poro (15).

3.3.5.2 CONCEPTO DE AREA SUPERFICIAL

En los últimos años ha tenido lugar un cambio radical en la interpretación de la isoterma del Tipo I para adsorbentes porosos. De acuerdo con la teoría clásica de Langmuir, la adsorción límite representa el final del recubrimiento de la monocapa y puede usarse por tanto, para el cálculo del área superficial. Una interpretación alternativa, ahora ampliamente

aceptada, consiste en que la parte inicial (pendiente) de la isoterma del Tipo I corresponde al llenado de microporos y que la baja pendiente en la meseta se debe a adsorción en multicapa en la pequeña área externa.

3.3.5.3 EVALUACION DEL VOLUMEN DE MICROPORO

Ninguna teoría existente es capaz de proporcionar una descripción matemática general del llenado de microporos, por lo que se recomienda cautela en la interpretación de las magnitudes derivadas obtenidas por aplicaciones de ecuaciones relativamente simples a los datos de isotermas de adsorción en un intervalo limitado de p/p_0 y a una sola temperatura. El hecho de que una ecuación particular ajuste una isoterma razonablemente bien no constituye, en sí mismo, evidencia suficiente de un mecanismo particular de adsorción.

3.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, es empleada para medir el flujo de calor dentro y fuera de una muestra como también para determinar la temperatura del fenómeno térmico durante un cambio controlado de temperatura. El análisis térmico diferencial fue inventado por Sir William Chandler Roberts-Austen en 1899 (17).

El principio del DSC es el siguiente: Dos resistencias son calentadas linealmente. Una de las resistencias contiene la muestra en una celda, el otro contiene una celda vacía como un balance, llamada de referencia. Si no ocurre nada en la muestra, la celda de la muestra y la de referencia se encuentran a la misma temperatura durante el calentamiento. Si ocurre algún cambio como por ejemplo una fusión de la muestra, la energía es usada por la muestra y la temperatura permanece constante o aumenta lentamente después del cambio. De este modo

una diferencia de temperaturas ocurre entre la muestra y la referencia (18).

Cuando es detectada alguna diferencia entre la muestra y la referencia, esta es corregida para mantener la temperatura igual en ambos recipientes; es entonces cuando ocurre un proceso endotérmico o exotérmico.

Entre las principales aplicaciones del DSC tenemos la **determinación de propiedades** tales como:

- Evaporación de agua
- Evaporación de solventes
- Transiciones de fase
- Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
- Calor de fusión (Cal/g)
- Descomposición térmica
- Capacidad calorífica a presión constante ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)
- Transiciones cristalinas
- Transición vítrea (T_g)
- Deshidroxilación
- Reducción Térmica Programada
- Oxidación Térmica Programada, etc.

3.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

La instrumentación está basada en una termobalanza, la cual permite medir las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura que aumenta linealmente.

La balanza opera generalmente bajo el principio de balance a cero y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente.

Los brazos de la balanza están unidos mecánicamente a una bobina, en forma muy semejante a un galvanómetro. El brazo posterior de la balanza tiene una pequeña lámina con una ranura que cubre o descubre un pequeño foco cuya luz incide sobre una celda fotoeléctrica la cual regula la corriente que circula a través de la bobina. Un aumento en la masa de la muestra provoca un aumento correspondiente en la corriente de la bobina a fin de mantener la posición de equilibrio, a su vez, esta corriente es proporcional a la masa de la muestra.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X

3.6.1 EL ORIGEN DE LOS RAYOS X

Los rayos X son producidos cuando electrones con movimiento rápido se impactan sobre la materia. El fenómeno resultante de la desaceleración de algunos electrones es muy complejo y los rayos X resultan de dos tipos generales de interacción de los electrones con los átomos del material estudiado. Un electrón a alta velocidad puede golpear y desplazar un electrón que está localizado cerca del núcleo ionizando de este modo al átomo. Cuando una cierta órbita interna de un átomo ha sido ionizada de esta forma, un electrón de la capa exterior puede caer en el espacio vacante con la emisión resultante de un rayo X característico del átomo involucrado. Tal producción de rayos X es un proceso cuántico

similar al del origen del espectro óptico. Los fundamentos de esta teoría fueron originalmente descubiertos por Kossel (19), en base a la teoría atómica de Bohr (20) y Moseley realizó mediciones de espectros de rayos X (21). Ideas similares fueron concebidas en forma independiente por Barkla (22).

Un electrón a alta velocidad puede ser retardado mediante otro proceso. A pesar del choque con un electrón interno del átomo del material estudiado, puede ser retardado simplemente por el paso a través de un campo eléctrico fuerte cerca del núcleo de un átomo. Esto también es un proceso cuántico, la disminución de energía ΔE del electrón apareado como un fotón de rayos X de frecuencia ν como está dado por la ecuación de Einstein

$$h\nu = \Delta E \quad (\text{ec. 3.19})$$

donde h es la constante de Planck. La radiación X producida de esta manera es independiente de la naturaleza de los átomos que son bombardeados, y aparece como una banda de longitud de onda que continuamente varía y cuyo límite inferior es una función de la energía máxima de los electrones bombardeados.

3.6.2 ESPECTRO CONTINUO DE RAYOS X

La distribución de energía en el espectro continuo de un elemento puede ser estudiada mediante la medición de la intensidad de los rayos X en diversas longitudes de onda. Cuando esto es hecho a varios voltaje aplicados, una serie de curvas similares a las de los resultados para el tungsteno (fig.3.10) y varias características importantes de tal espectro son evidentes inmediatamente. Los límites de longitud de onda de la radiación y la distribución de la intensidad son determinados por la magnitud del voltaje aplicado.

El espectro continuo resulta de la desaceleración de los electrones de alta energía por los

campos eléctricos de los átomos de blanco, cada uno sucesivamente disminuye en una energía de electrón ΔE apareciendo como un fotón de rayos X de frecuencia ν , de acuerdo con la relación $\Delta E = h\nu$. Hay una muy pequeña pero finita probabilidad de que un electrón pueda perder toda su energía cinética. Cuando esto ocurre, la energía del fotón liberado es igual a la energía E del electrón.

La energía de los electrones en movimiento rápido que golpean al blanco es:

$$E = Ve \quad (\text{ec. 3.20})$$

donde

V : voltaje aplicado

e : carga del electrón (4.803×10^{-10} ues = 1.602×10^{-20} uem). La frecuencia de los rayos excitados está entonces relacionada con la energía

$$E = Ve = h\nu$$

como $\nu = c/\lambda$

$$\lambda = hc/Ve \quad (\text{ec. 3.21})$$

donde c es la velocidad de la luz (2.998×10^{10} cm/seg), λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck (6.6255×10^{-27} erg seg).

entonces

$$\lambda = \frac{6.6255 \times 10^{-27} (2.998 \times 10^{10})}{V (1.602 \times 10^{-20})}$$

$$\lambda = 12399/V \quad (\text{ec. 3.22})$$

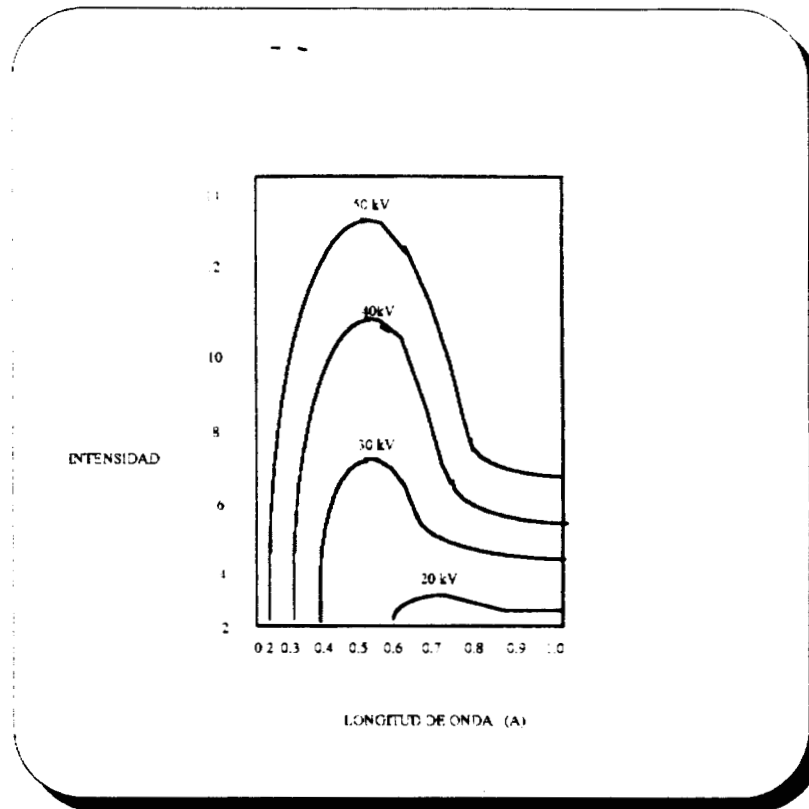


Figura 3.10 Distribuciones de intensidades en el espectro continuo de rayos X del tungsteno a varios voltajes

3.6.3 DETERMINACION PRECISA DE LONGITUDES DE ONDA DE RAYOS X

Poco después del descubrimiento de Laue, Bragg (26) dió una interpretación geométrica simple de la difracción con un emparrillado de cristal. Usando una analogía con la reflexión

especular, mostró que las condiciones para una reflexión (difracción) estaban dadas por la relación

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 3.24})$$

donde n es un entero, "el orden de la reflexión". λ es la longitud de onda de los rayos X, d el espacio interplanar entre planos atómicos sucesivos en el cristal y θ el ángulo entre el plano atómico y los rayos de luz incidente y reflejado. Esta relación fundamental es conocida como la ecuación de Bragg o ley de Bragg.

Si un cristal es montado como se muestra en la figura 3.13 con una cara en el eje de rotación u oscilación y un rayo angosto de rayos X monocromáticos definidos por S_1 y S_2 golpean la cara, las condiciones de la *ecuación 3.24* encontrarán a ciertos valores definitivos del ángulo θ , y el rayo producirá un espectro de varios ordenes sobre un plano fotográfico P. Bragg sustituyó una cámara de ionización por un plano fotográfico y observó el espectro característico de rayos X monocromáticos (27). Mediciones de las posiciones de estos rayos difractados producen datos solo de n y θ en la *ecuación 3.24*. No es necesario haber realizado una determinación de la estructura del cristal para poder evaluar d y hacer una determinación absolutamente precisa de longitudes de onda. La determinación de las estructuras de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (KCl) fueron realizadas por Bragg (28) mediante una brillante consideración de su simetría e intensidades de difracción. Este análisis de la estructura dió un valor de 2.81 Å para el espaciamiento d de la cara cúbica del cristal de sal y permitió a Bragg hacer la primera determinación absoluta de longitud de onda, 1.10 Å para la línea fuerte en su espectro de platino.

Pronto llegó a ser evidente que mediciones relativas de longitudes de onda de los rayos X podían ser hechos con una precisión más grande que las mejores mediciones del número de Avogadro, N y la densidad del cristal ρ .

Primeramente en el campo de espectroscopia de rayos X, por varios años fué Siegbahn

(29), quien reportó valores de espacio de emparrillado. La inmensa cantidad de trabajos experimentales precisos y el estudio crítico son evidentes en la revisión de Bearden (30).

La ecuación de Bragg, limita la longitud de onda máxima, la cual puede ser medida con un cristal dado a $2d$, desde que el $\text{sen}\theta$ no puede exceder la unidad. Para evitar esta dificultad se utilizan ocasionalmente en varias mediciones cristales orgánicos de espacio grande.

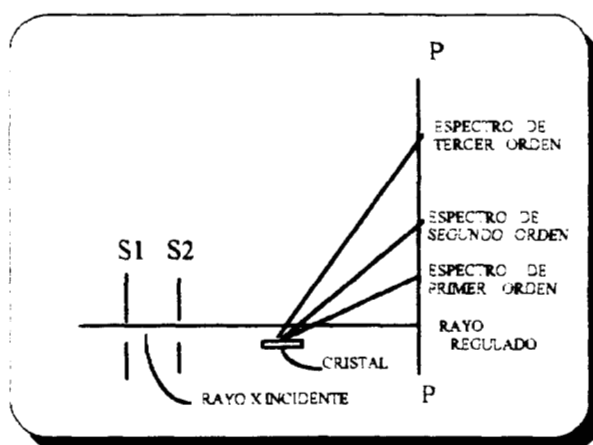


Figura 3.13 Producción de un espectro de la cara de un cristal

3.6.4 PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA DIFRACCION DE RAYOS X

Cerca de 2 años después del descubrimiento de la difracción de rayos X, Darwin (31) presentó varios artículos en los que discutía la intensidad de difracción de un cristal perfecto. Su aproximación trató el fenómeno como un problema de difracción Fraunhofer en tres dimensiones y llegó a conocerse como la teoría cinemática de difracción de rayos X. Con esta teoría, el espaciamiento de cada elemento de volumen de un cristal fue considerado independiente de aquel de otros elementos de volumen.

Ewald (32) también trató el mismo problema, independientemente. Su teoría llamada la teoría dinámica, toco todas las interacciones de ondas cerca del cristal. Los rayos de luz incidentes y refractados son coherentemente acoplados.

3.7 ESTUDIOS DE DISTRIBUCION RADIAL DE MATERIALES NO CRISTALINOS

Este estudio trata de aquellas sustancias en las cuales el grado de regularidad de la posición de los átomos, es muy pequeña. No es necesario un arreglo cristalino regular para producir efectos de difracción como señalo Debye (33). En contraste a los efectos de difracción agudos de los materiales cristalinos, se ha encontrado que los líquidos, vidrios, resinas y polímeros desordenados generan uno o más halos difusos.

En líquidos y gases monoatómicos, el medio ambiente de los átomos cambia constantemente; sin embargo se presenta una cantidad pequeña de orden local del hecho de que dos átomos no pueden estar separados por una distancia menor que la suma de sus dos radios atómicos.

En gases y líquidos moleculares se introduce una distancia entre moléculas adicional, la cual se determina por la longitud del enlace y los ángulos característicos entre ellos.

Una característica estructural nueva en vidrios, resinas y polímeros sólidos desorientados, es aquella en la cual cada átomo tiene un vecino permanente a distancias definidas y en direcciones definidas. Sin embargo, en general estas propiedades vectoriales que relacionan un átomo con su medio ambiente atómico no es el mismo para dos átomos cualesquiera en el conjunto (Figura 3.14).



Fig. 3.14 Representación bidimensional de la diferencia entre un cristal A y un vidrio B de la misma composición A_2O_3

La figura 3.14 representa la diferencia entre el arreglo de átomos en un cristal hipotético A y un vidrio B, ambos de la misma composición A_2O_3 , (34).

En ambos casos el arreglo de átomos de oxígeno alrededor de los átomos de A es el mismo, pero el cristal posee un orden adicional de los grupos AO_3 dentro de un patrón repetitivo que no se observa en el vidrio.

A pesar de que no hay una división clara entre los materiales cristalinos y los amorfos, en forma arbitraria, designamos como *cristalinos* a los materiales caracterizados por un periodicidad en tres dimensiones en una distancia apreciable, es decir del orden de seis o más unidades. Inversamente, los materiales que solo tienen una o dos dimensiones o menos grados de orden se denominan como *no cristalinos* (amorfo se considera como sinónimo de

no cristalino).

Este término también comprende materiales que tienen una estructura tridimensional muy distorsionada tal que genera patrones de difracción difusos. Como se mencionó, prevalece un cierto grado de orden local, aún en líquidos, vidrios, resinas, etc.; así como también en las partes más pequeñas de materiales cristalinos.

La falta de regularidad estructural produce patrones que tienen la consecuencia directa de que la información de intensidad que se obtiene permite determinar la magnitud de los vectores interatómicos pero no su dirección. El resultado se puede expresar como una función de distribución radial (FDR), la cual especifica la densidad de átomos o electrones en el sistema.

A pesar de que la intensidad dispersada por materiales no cristalinos se puede expresar como función de cualquier variable angular como θ , 2θ ó $\sin \theta$, es especialmente apropiado y útil especificar su dependencia sobre $(\sin \theta) / \lambda$, $s = 2 (\sin \theta) / \lambda$ ó $s = 4\pi(\sin \theta) / \lambda$

La teoría para el análisis de la FDR fué establecida por Debye, quien demostró que la intensidad en unidades electrónicas dispersadas por un arreglo no cristalino de átomos en el ángulo θ está dado por

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \quad (\text{ec. 3.25})$$

Donde

f_m y f_n son los factores de dispersión atómicos respectivos para el m th y el n th átomo.

r_{mn} es la magnitud del vector que separa estos dos átomos.

La doble sumatoria se toma sobre todos los pares de átomos en el conjunto.

La validez de la *ecuación 3.25* es también originada por los arreglos atómicos asumiendo todas las orientaciones en el espacio, en las cuáles en efecto es realizada para materiales no cristalinos sin rotación de especies.

BIBLIOGRAFIA

1. W. Hemminger and G. Höhne. "Calorimetry". Verlag Chemie, Weinheim. 1984.
2. A. Lavoisier, "Elements of Chemistry", Part III, Chapter III. Paris, 1789. Traducido por R. Kerr, Edinburg, 1790: reimpresso, Dover, New York, NY, 1965.
3. W. Nernst, *Ann. Physik*, **36**, (1911), 395, ver también F. Lindemann, F. Koref, and W. Nernst, *Sitzber. d. Preus. Akad. Wiss.* 247 (1910).
4. M. W. Swietoslowski, *Ann. Chim.*, **16**, (1937), 251.
5. C. S. Smith, *Trans. Soc. Mining Eng AIME*, **137**, (1940), 236.
6. F. E. Wittig and F. Huber, *Z. Elektrochem.*, **60**, (1956), 1181.
7. H. A. Skinner, in *Biochemical Microcalorimetry* (H. D. Brown, ed.), Academic, New York, 1969, p. 7.
8. E. Calvet and H. Prat, *Microcalorimetrie, applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956; E. Calvet, H. Prat, and H. Skinner, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon, New York, 1963.
9. B.C. Lippens, B.G. Linsen and J.H. de Boer, *J. Catal.* **3**, 1964, 32-37
10. J.H. De Boer, B.G. Linsen and Th. J. Osinga, *J. Catal.*, **4**, 1965, 643.
11. B.C. Lippens and J.H. De Boer, *J. Catal.*, **4**, 1965, 319.
12. R.W. Cranston and F.A. Inkley, *Adv. in Catalysis*, **9**, 1957, 143-154.
13. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938, 309-319.
14. B.C. Lippens and J.H. De Boer, *J. Catal.*, **3**, 1964, 44.
15. S.J. Gregg, and K.S.W. Sing, ; "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition Academic Press, 1982.
16. J. Kelvin, (Published under the name of Sir William Thomson), *Phil. Mag.*, **42**, 1871, 448-452.

17. W. Wm Wendlandt, "Thermal Analysis", third edition (Chemical Analysis, Vol. 19, P.J. Elving, J.D. Winefordner, and I. M. Kolthoff ed) John Wiley, New York, 1986.
18. W. Hemminger and G Höhne, Calorimetry, Fundamentals and practice, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
19. W. Kossel, Verh. deut. phys. Ges., **14**, (1914), 953; **18**, (1916), 339, 396; Phys. Z., **18**, (1917), 240; Z. Phys., **1**, (1920), 119 ; **2**, (1920), 470
20. N. Bphr, Phil. Mag., **6**, 1913, .26, 1.
21. H. G. J. Moseley, Phil. Mag., **26**, (6), (1913), 1024; **27**, (1914), 703
22. C. G. Barkla, Nature, **95**, (1915), 7.
23. C. G. Barkla, Proc. Camb. Phil. Soc., (May, 1909); Phyl. Mag., (6), 22, 396 (1911).
24. W. H. Bragg, Nature, **91**, (1913), 477.
25. H. G. J. Moseley, Phil. Mag., **26**, (6), (1913), 1024; **27**, (1914), 703.
26. W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil., Soc., **17**, (1912), 43.
27. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (London), 89A, 248, (1913).;
28. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2nd. ed., Springer, Berlin, 1931. An English translation of the first edition was published by Oxford University Press., London, in 1925.
29. J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys., **39**, (1967), 78.
30. A. Larsson, M. Siegbahn, and I. Waller, Naturwissenschaften. **12**, (1924), 1212; Phys. Rev., **25**, (1925), 235.
31. A. Ross, Phys. Rev., **28**, (1926), 425.
- 32.
33. P. Debye, Ann. Phys., **46**, (1915), 809

34. W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., **54**, (1932), 3841.
35. R. W. James. "The Crystalline State". vol II. The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, G. Bell, London, 1948. Chapter 9.
36. E. C. Titchmarsh, Introduction to the Theory of Fourier Integrals. Oxford University Press, New York, 1937.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 SINTESIS

Las muestras se sintetizaron a partir de tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich, 98%), etanol (Baker, 99.9%) y agua desionizada. La relación molar fué 1:4:2.5.

Los geles se secaron por evaporación a 30°C, la velocidad de evaporación se controló a presión atmosférica y se utilizaron ácido clorhídrico e hidróxido de amonio como catalizadores para obtener materiales con distinta porosidad. Las muestras fueron etiquetadas como SiO₂-1, SiO₂-2 y SiO₂-3. Como referencia se utilizó una muestra de sílice comercial SiO₂-F₂, marca Ketjen, la cual presenta un área de 440 m²/g y un volumen de poro de 1.2 c.c./g

Las muestras fueron geladas de la siguiente manera:

- **SiO₂-1.** Para sintetizar esta muestra se mezclaron 0.1 mol de TEOS (Aldrich, 98%), con 0.25 mol de etanol (Baker 99.9%) . La muestra fué colocada en una celda e introducida en el calorímetro. Una vez que la mezcla llegó al equilibrio térmico se gotearon 0.4 mol de agua desionizada agitando para homogeneizar la solución.
- **SiO₂-2 y SiO₂-3.** Las muestras SiO₂-2 y SiO₂-3 fueron preparadas de la misma manera que la muestra SiO₂-1, pero en la muestra SiO₂-2 se agregó HCl (Baker, 36.5% en agua) al agua, hasta obtener un pH=3. En la muestra SiO₂-3 se adicionó NH₄OH (Baker, 35% en agua) al agua para obtener un pH=9.

Las tres muestras fueron colocadas en el calorímetro hasta que se alcanzó el punto de gelación.

El secado de los geles y la ruta de evaporación se llevaron a cabo manteniendo la temperatura a 30°C. La apariencia de los materiales fue muy diferente. SiO₂-1 es un monolito translúcido, que se fractura fácilmente. SiO₂-2 presenta baja porosidad, es un monolito transparente y se fractura con más dificultad que el SiO₂-1. SiO₂-3 es un polvo blanco.

4.2 CALORIMETRIA

El proceso de gelación fue seguido en un calorímetro de flujo de calor SETARAM, modelo G11. La temperatura del calorímetro fue mantenida a 30°C a lo largo del experimento. Cuando el sistema alcanzó el equilibrio térmico, se adicionó agua a la mezcla TEOS/etanol formada previamente, agitando para homogeneizar la solución y se comenzó la obtención del dato térmico. La sensibilidad del calorímetro fue 100 microvolts escala completa. El procedimiento para las muestras SiO₂-1, SiO₂-2 y SiO₂-3 fue el mismo.

En la Figura 4.1 se muestra el termograma obtenido durante la gelación de SiO₂-1. Puede verse claramente que la gelación sigue un comportamiento asombroso, de tipo oscilatorio. Cuando es alcanzado el equilibrio después de mezclar las soluciones alcóxido-alcohol con agua, aparece un pico exotérmico correspondiente a la reacción de hidrólisis. En esta muestra la reacción de hidrólisis tiene lugar periódicamente, cada 6.5 horas y es precedida por una transición de segundo orden (1) debida a la variación del contenido de calor de las sustancias.

La transición de segundo orden puede ser explicada en términos del ΔC_p , el cambio en la capacidad calorífica, C_p ; la estructura interna del gel seco de la muestra SiO₂-1; la microporosidad y conectividad, es determinada por la conducta térmica periódica del flujo

de calor, por ejemplo la reacción de hidrólisis. La reacción de condensación comienza en el momento en que se encuentran presentes especies hidrolizadas, silanol y siloxanos. Se observa un pico exotérmico sumamente ancho, sobre el cual se muestran los efectos térmicos de la reacción.

Durante las primeras 8 horas de reacción, en el intervalo de tiempo entre dos reacciones de hidrólisis, se observan una serie de reacciones oscilatorias, de baja intensidad comparadas con la señal de la reacción de hidrólisis. Esto está relacionado con la variación en el radio de las partículas de sílice observadas por Rodríguez en estudios de dispersión de luz (2). El calor exotérmico de gelación de la muestra $\text{SiO}_2\text{-1}$ es calculado mediante la integración de los picos de la reacción de condensación (3) y los múltiples picos de la reacción de hidrólisis. La superficie de pico obtenida es directamente proporcional al calor exotérmico de la transición.

Reservados todos los derechos. No se permite la explotación económica ni la transformación de esta obra. Queda permitida la impresión en su totalidad.

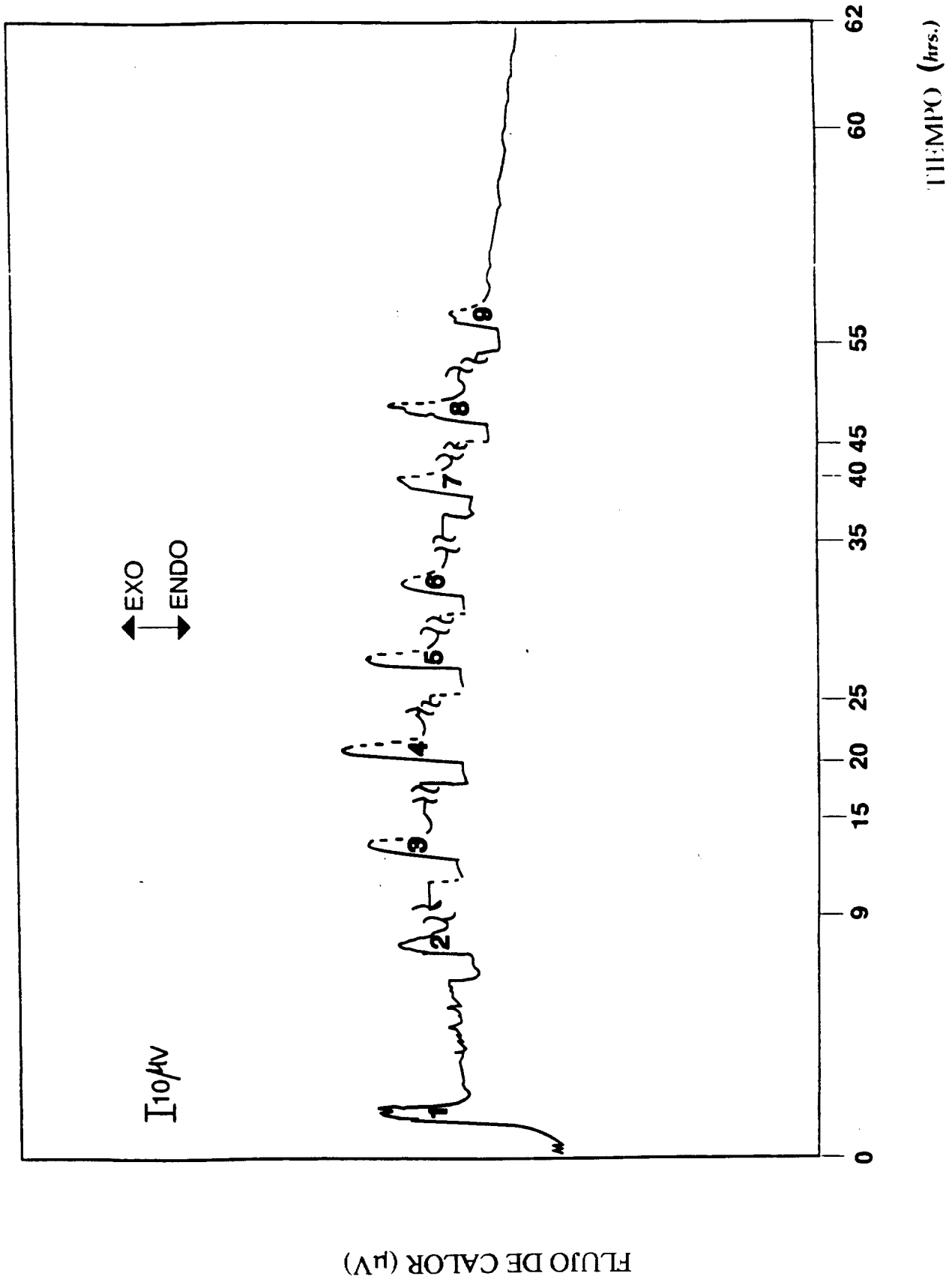


Figura 4.1 Termograma de la gelación de $\text{SiO}_2\text{-1}$

El calor de reacción es evaluado dividiendo el valor del área del pico por el coeficiente de calibración del instrumento. El final del pico de condensación indica el tiempo de gelación. (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Calor y tiempo de gelación

MUESTRA	ΔH (j/mol)	TIEMPO DE GELACION (hrs)
SiO ₂ -1	375.9	62
SiO ₂ -2	253.6	54
SiO ₂ -3	58.2	70

La Figura 4.2 muestra el termograma de la muestra SiO₂-2 (con HCl como catalizador). El perfil en este termograma es completamente diferente al obtenido para la muestra SiO₂-1. En este caso la reacción de hidrólisis es catalizada en medio ácido. La oscilación sumada a la variación de radio de las partículas de sílice es menos intensa y se muestra solamente durante las primeras cuatro horas. Las reacciones de hidrólisis y condensación son simultáneas y generan un pico exotérmico muy ancho.

La hipótesis es que cuando se encuentra presente un ácido durante el proceso de gelación, la reacción de hidrólisis es catalizada y la velocidad de condensación baja. De este modo el gran pico exotérmico observado en la Figura es la suma de la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación.

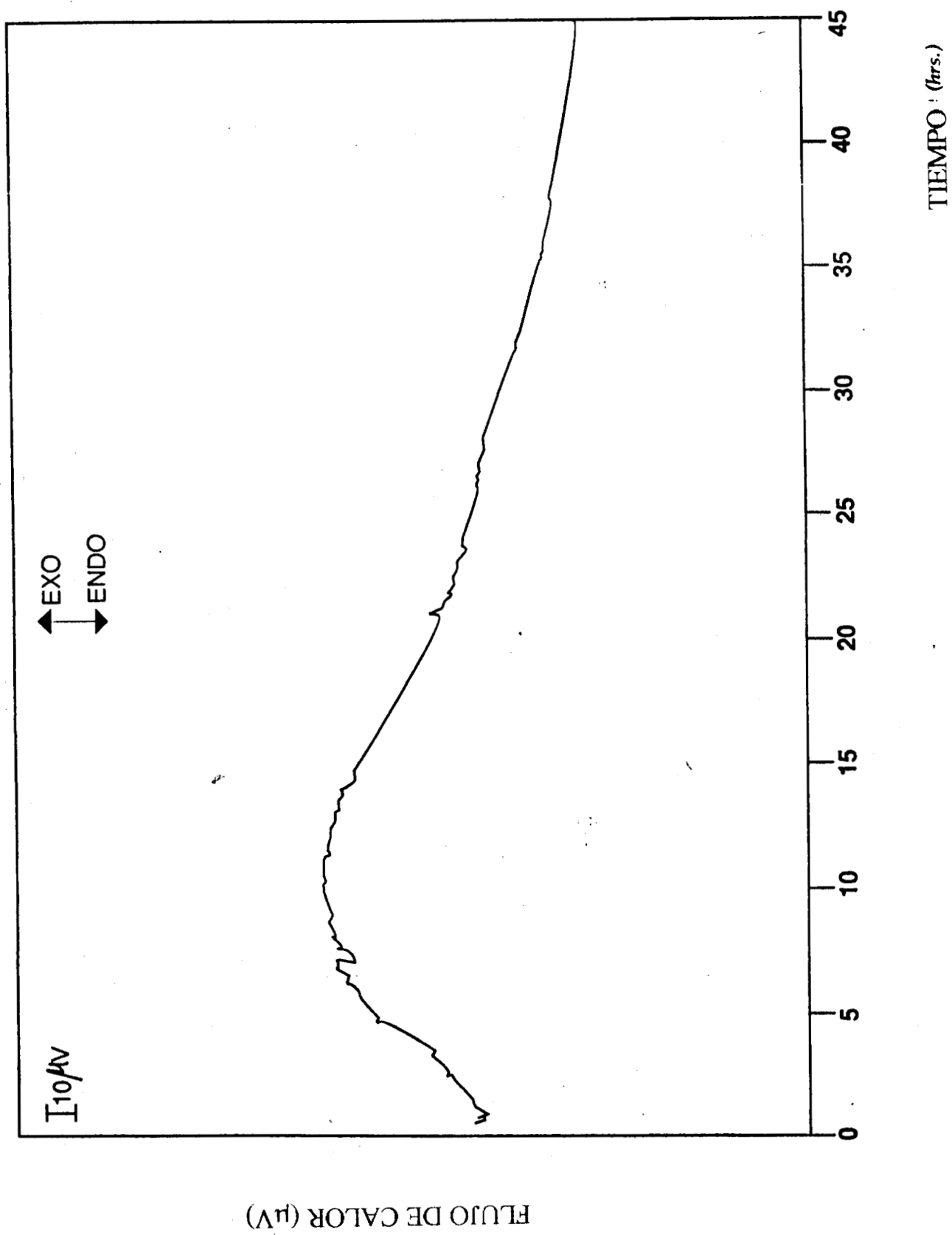


Figura 4.2 Termograma de la gelación de SiO₂-2

La Figura 4.3 muestra la curva obtenida para la muestra SiO₂-3 (catalizada a pH 9 con NH₄OH). El termograma muestra un pico exotérmico muy pequeño al comienzo de la reacción y después de que la curva permanece constante (tres plataformas se forman a lo largo del proceso). Esto es debido a que las bases catalizan la reacción de policondensación, reduciendo la velocidad de hidrólisis, la cual es la causa de los picos exotérmicos observados.

El calor exotérmico de reacción ΔH fue calculado mediante la medición del área del pico. El tiempo de gelación fue determinado tomando en consideración el final del efecto térmico de las reacciones de hidrólisis y condensación. La Tabla 4.1 muestra este calor de gelación obtenido para las tres muestras. Después del análisis de los resultados, se propuso que los átomos tetraédricos de SiO₄ están en desorden en el interior de la sílice amorfa. Todas las muestras presentan diferentes valores de ΔH y tiempos de gelación. Esto es, las propiedades de la sílice sol-gel dependen del pH de la reacción.

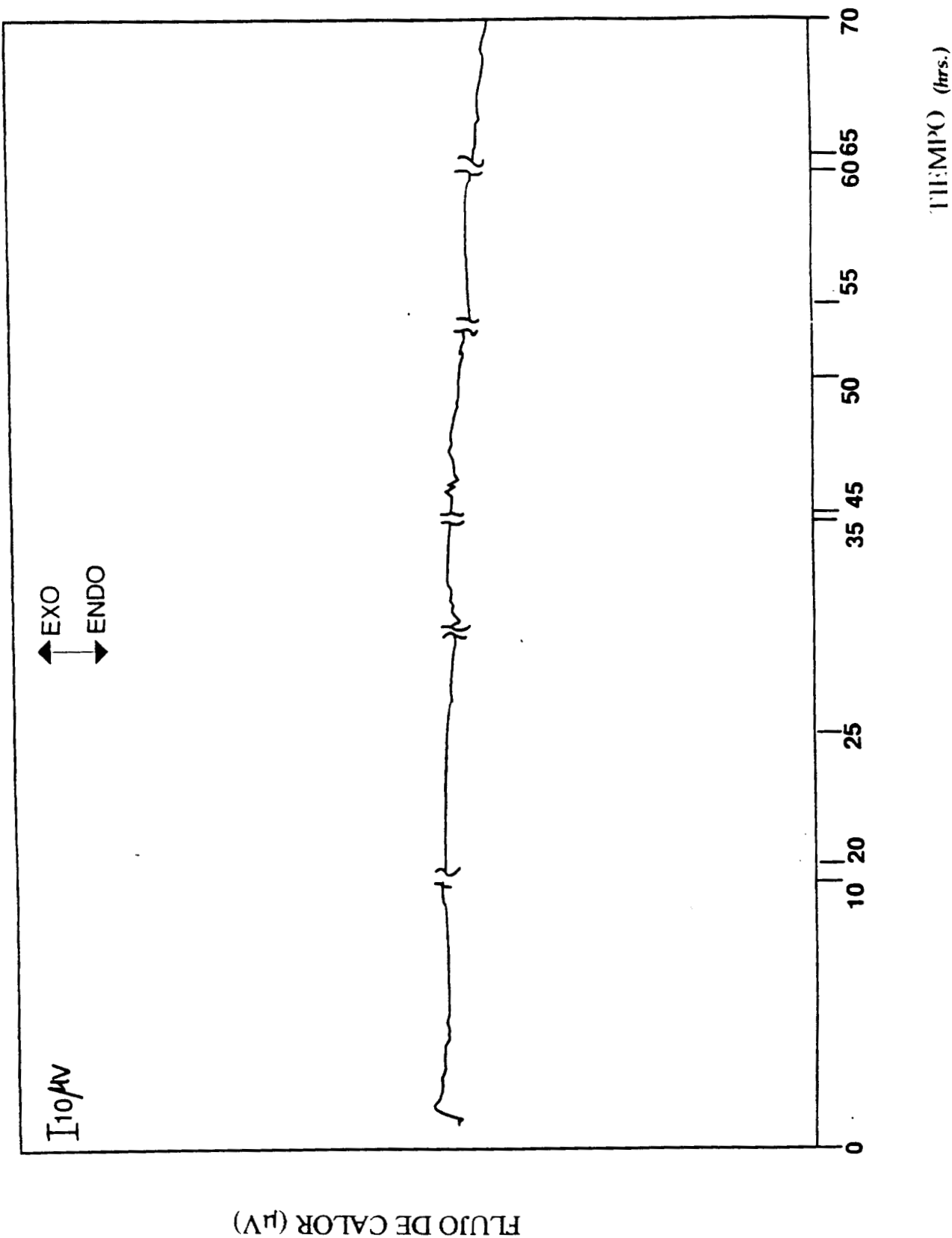


Figura 4.3 Termograma de la gelación de SiO₂-3

4.3 AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD DE GELES

Las áreas fueron medidas con un instrumento Micromeritics ASAP 2000, utilizando el método BET. El procedimiento fue el siguiente: Las muestras geladas de SiO₂-1, SiO₂-2 y SiO₂-3 fueron secadas a 60°C durante 24 horas. Los sólidos fueron colocados en un portamuestras, para realizar un calentamiento programado a 400°C en vacío hasta que se logró la desgasificación, seguida de la medición de área, usando N₂ como adsorbente.

La figura 4.4 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para SiO₂-1; la abscisa representa la presión relativa (p/p_0), cuando p_0 = presión de saturación y la ordenada representa el volumen adsorbido por gramo de sólido. La curva continua indica adsorción, mientras que la línea punteada representa desorción. La forma de la curva de adsorción indica la presencia de microporosidad, con un volumen adsorbido de 197 cm³g⁻¹, a la presión relativa $p/p_0 = 0.1$; el volumen de monocapa-multicapa es alcanzado cuando $p/p_0 = 0.7$. En esta curva no se observa la presencia de macroporos ni siquiera por condensación capilar. La histéresis de la curva de desorción (4, 5) es característica de poros interconectados de diferentes formas y tamaños. El punto de inserción es a $p/p_0 = 0.35$.

Una de las mayores aplicaciones del método sol-gel a partir de sílice es, la obtención de diferentes variedades de estructuras porosas. En el caso de procesos a partir de alcóxidos, es bien sabido que la estructura porosa se ve afectada por los parámetros de las reacciones de hidrólisis y condensación, tales como el solvente, pH y temperatura. Durante la agitación, en adición al cambio en la densidad de entrecruzamiento, puede ocurrir una separación microscópica de fase y afectar la superficie del gel ya seco. Recientemente Takahashi (6) reportó la preparación de geles de sílice con rango micrométrico interconectando morfologías de poros en sistemas sol-gel a base de alcóxidos.

La figura 4.5 muestra la isoterma de adsorción-desorción de la muestra $\text{SiO}_2\text{-3}$. La forma de la isoterma es diferente a la obtenida para la muestra $\text{SiO}_2\text{-1}$. Esto explica las diferencias en textura y estructura como un efecto del pH de gelación. En este caso, el volumen adsorbido es $11 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, a la presión relativa $p/p_0 = 0.1$, esto es, 18 veces menor que el volumen adsorbido por la muestra $\text{SiO}_2\text{-1}$. Esto se debe a la existencia de una muy baja microporosidad. La zona donde p/p_0 toma valores entre 0.1 y 0.75 corresponde a la formación de la monocapa-multicapa. El volumen adsorbido aumenta rápidamente en la zona entre 0.75 y 1, lo cual corresponde a la condensación capilar y la zona de macroporos.

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran la distribución del diámetro de poro en términos del volumen de poro acumulado (cm^3g^{-1}) de las muestras $\text{SiO}_2\text{-1}$ y $\text{SiO}_2\text{-3}$ respectivamente.

La curva de desorción de la muestra $\text{SiO}_2\text{-3}$ presenta histéresis, con la característica de que la curva se abre al final de la desorción, lo cual indica la presencia de microporosidad. La tabla 4.2 muestra el área específica, el volumen de microporo y el volumen de poro acumulado para la desorción de las muestras $\text{SiO}_2\text{-1}$ y $\text{SiO}_2\text{-3}$.

La muestra $\text{SiO}_2\text{-2}$ (con HCl como catalizador), debido a sus características texturales, no adsorbió N_2 para ningún valor de presión relativa p/p_0 , lo cual la hace diferente a las muestras $\text{SiO}_2\text{-1}$ y $\text{SiO}_2\text{-3}$. En este caso se formula la hipótesis de que esta muestra no absorbe debido a que es un vidrio.

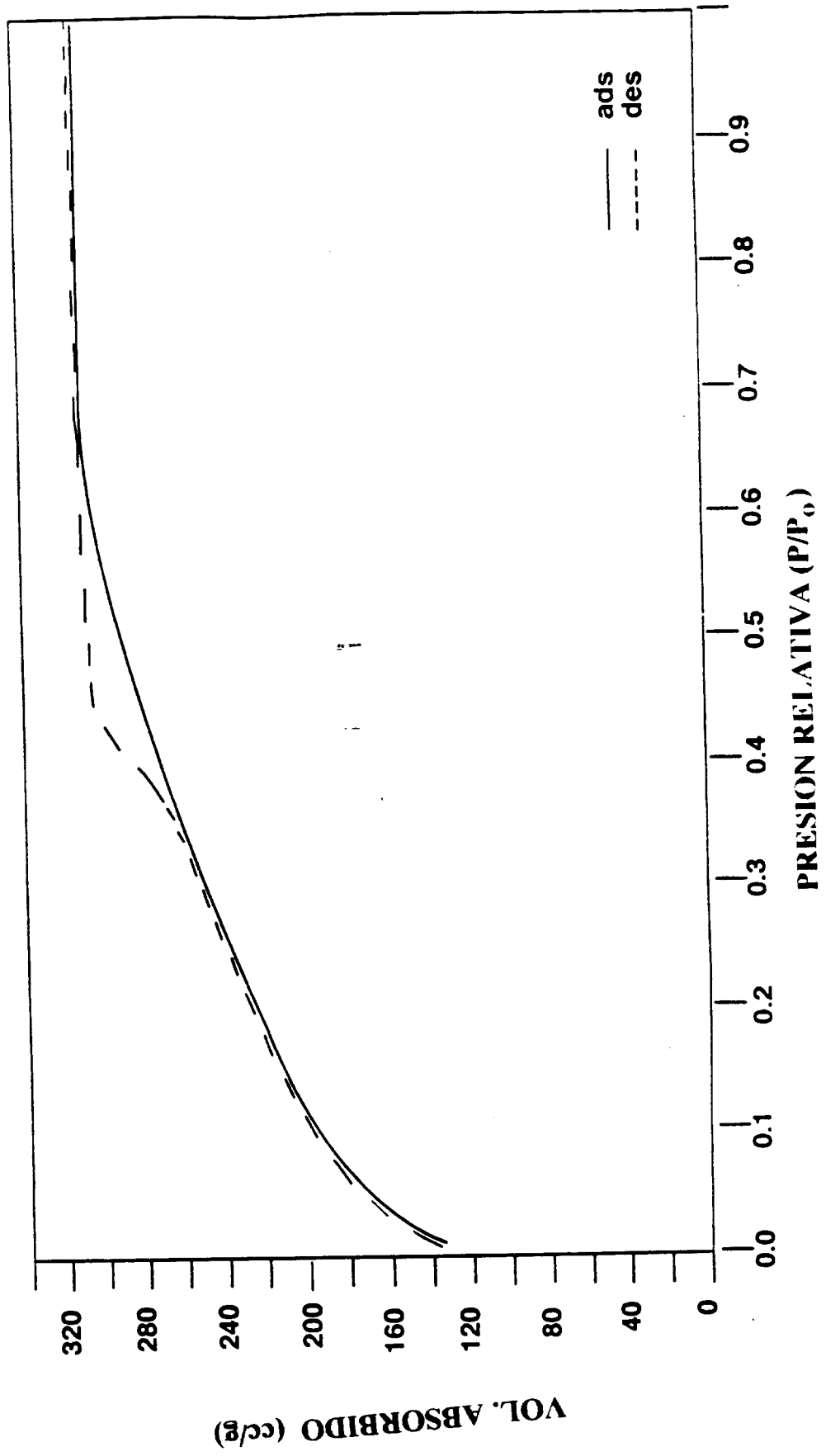


Figura 4.4 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para SiO₂-1

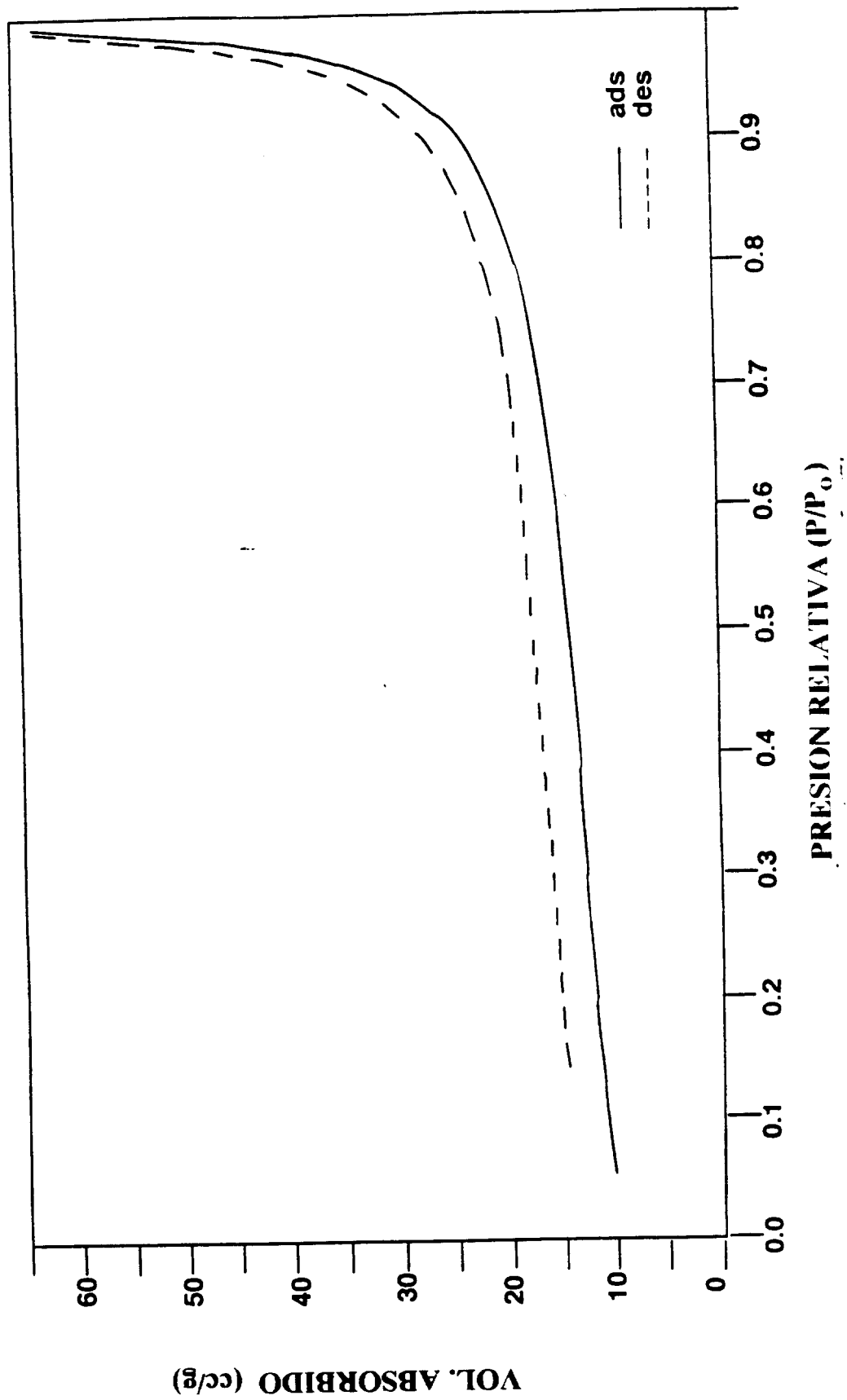


Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para SiO₂-3

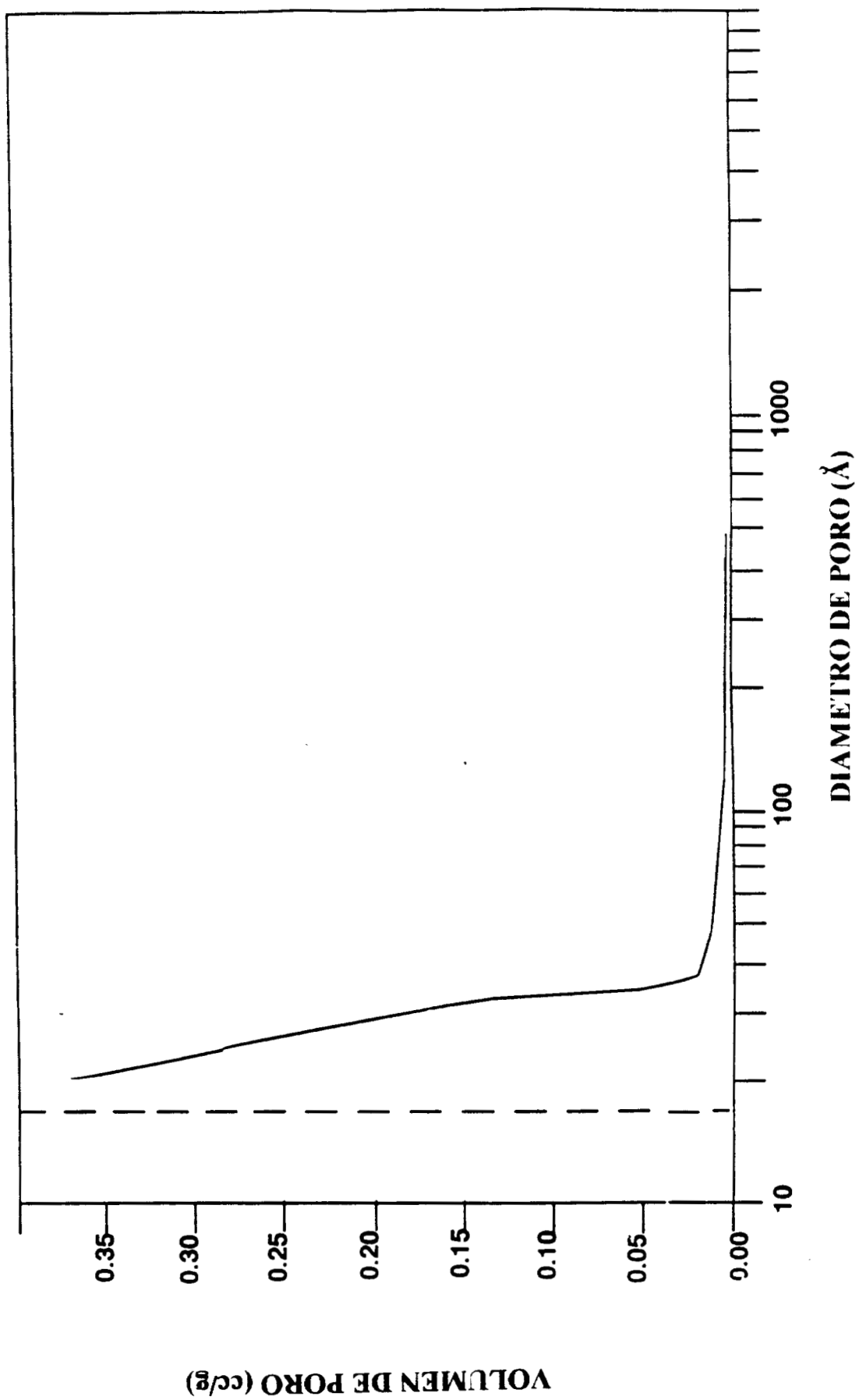


Figura 4.6 Distribución de diámetro de poro para SiO₂-1

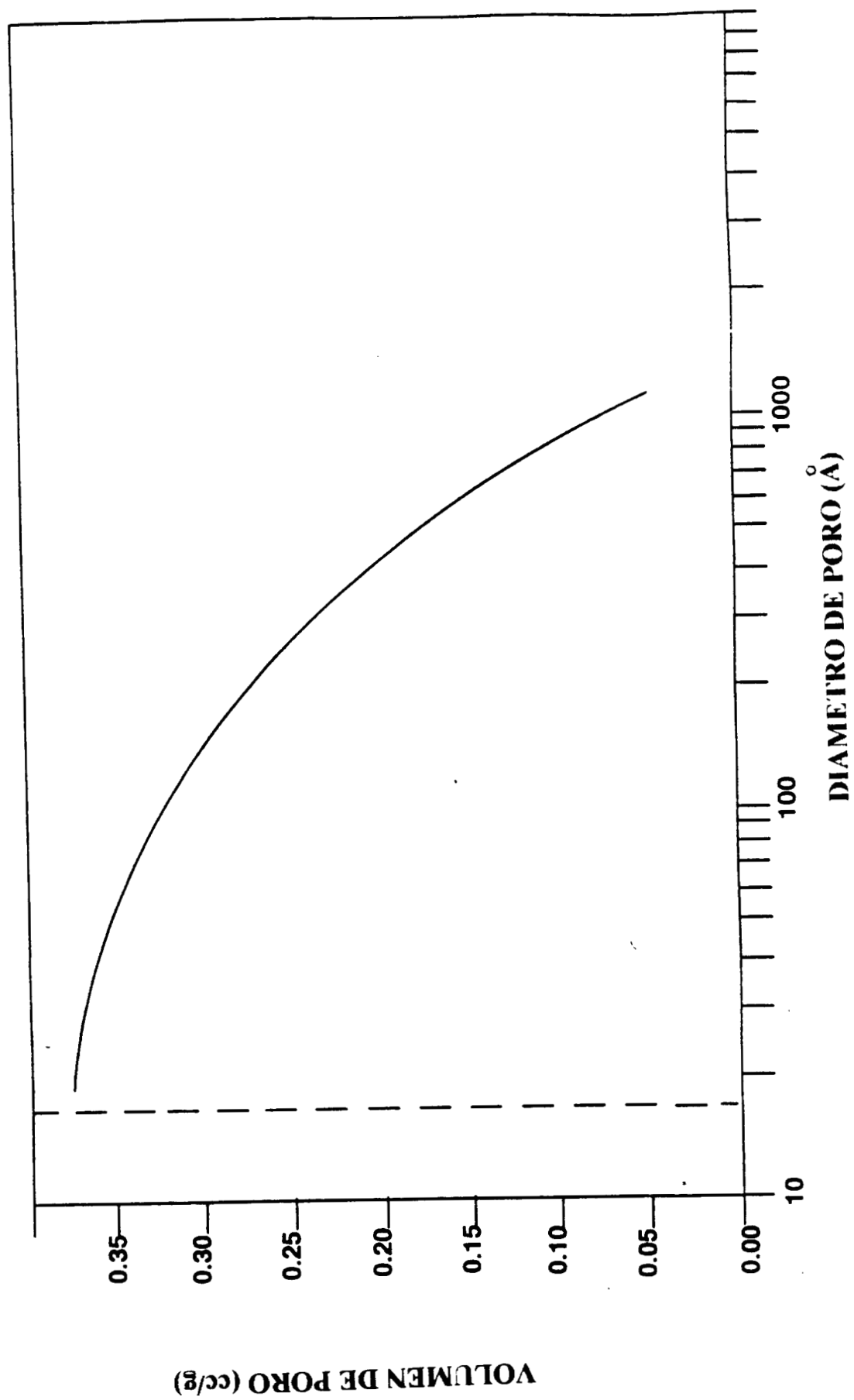


Figura 4.7 Distribución de diámetro de poro para SiO₂-3

Tabla 4.2 Area específica, volumen de poro acumulado y volumen de microporo.

Muestra	Area Específica (m ² /g)	volumen de poro acumulado en la (c.c./g)	volumen de microporo (c.c./g)
SiO ₂ -1	813	0.38	0.063
SiO ₂ -2	---	----	----
SiO ₂ -3	55	0.074	0.008

4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

- La parte correspondiente a espectroscopia infrarroja fué estudiada con ayuda de un Espectrofotómetro IRTF Perkin Elmer, modelo Paragon 1000.

En la preparación de las muestras se utilizó bromuro de potasio (KBr), que no presenta absorción en el infrarrojo medio y el cual fué utilizado como soporte o recipiente para las muestras. El procedimiento para la elaboración de las pastillas consistió en pulverizar 2 o 3 mg aproximadamente de las muestras en el mortero de Agata, se adicionaron de 200-300

mg de KBr y se continuo molienda hasta que la muestra se había molido por completo. La muestra fué transferida a un dado en el cual se procuró que quedará una superficie homogénea. Esto se logro golpeando ligeramente el dado sobre una superficie, se tapo y se le dieron aproximadamente dos vueltas para asegurarnos de que la superficie quedará homogénea. Se coloco en la prensa y se aplicó una presión de 25000 lb/plg² por un tiempo aproximado de 30 segundos.

Una vez que se prepararon las pastillas, se colocaron en un portamuestras diseñado especialmente para este tipo de análisis; y este a su vez se colocó en el espectrofotómetro para correr el análisis, que finalmente nos dió los espectros correspondientes.

La espectroscopia vibracional es una técnica muy poderosa para el estudio de estructuras vitreas. A pesar de que no proporciona información estructural en forma directa, es un herramienta muy útil en la determinación de grupos terminales o parejas de átomos debilmente enlazados

La espectroscopia infrarroja ha proporcionado un método para la identificación y caracterización de grupos OH presentes en los óxidos. Mc Donald (7) fué el primero en describir resultados de espectroscopia infrarroja para sílice. Se pueden distinguir bandas de absorción asignadas a vibraciones de alargamiento de grupos OH, en grupos hidroxil aislados, en grupos hidroxil enlazados a hidrógeno y en agua molecular.

En la figura 4.8 se observan los espectros de las muestras SiO₂-1 , SiO₂-2 y SiO₂-3 frescas. La banda de la muestra SiO₂-1 que aparece en 3429 cm⁻¹ es característica de la vibración de alargamiento de los enlaces entre los grupos OH de las especies silanol, así como del etanol y del agua ocluida en los geles después de la gelación (10).

Esta banda se desplaza a regiones de menor energía en la muestra SiO₂-3 (3426 cm⁻¹) y a regiones de mayor energía en la muestra SiO₂-2 (3445 cm⁻¹).

Por otra parte en la muestra SiO₂-1 se observa a 1636 cm⁻¹ una vibración de los grupos

OH debida a flexión; esta banda es importante pues proporciona información de la cantidad de agua y etanol ocluida en el gel (10).

Nuevamente, esta banda se desplaza a regiones de menor energía en la muestra SiO₂-3 (1626 cm⁻¹) y a regiones de mayor energía en la muestra SiO₂-2 (1653 cm⁻¹).

La región de baja energía del espectro, proporciona información de la estructura de la sílice a 1208 cm⁻¹ y 1088 cm⁻¹. Se observa un hombro y una banda originada por la vibración de alargamiento antisimétrico de los puentes de oxígeno a lo largo de una línea paralela a los enlaces Si-Si (10) con cierta movilidad del silicio. Esta banda se desplaza a 1093 cm⁻¹ en la muestra SiO₂-2 y 1094 cm⁻¹ en la muestra SiO₂-3. A 946 cm⁻¹ aparece en la muestra SiO₂-1 una banda característica de la vibración del enlace Si-OH, la banda a 801 cm⁻¹ es ocasionada por la vibración del anillo Si-O-Si; esta vibración que aparece en todos los espectros se debe a que la sílice tiende a formar anillos de tres a cuatro miembros con enlaces Si-O-Si. La banda que aparece a 566 cm⁻¹ se asigna a la vibración de flexión del enlace SiO⁻ (8).

Las bandas descritas para la muestra SiO₂-1 se desplazan ligeramente a 949 cm⁻¹ y 945 cm⁻¹ en las muestras SiO₂-2 y SiO₂-3 respectivamente.

El efecto del tratamiento térmico y la rehidratación, se puede estudiar observando la evolución de las intensidades de las bandas observadas.

La posición de la banda en el espectro es indicativo del tipo de grupo hidroxilo y su grado de interacción en el enlace de hidrógeno. En general la interacción de grupos OH en enlaces hidrógeno, provoca ensanchamiento y corrimientos de las bandas asociadas con vibraciones de alargamiento OH, hacia números de onda menores.

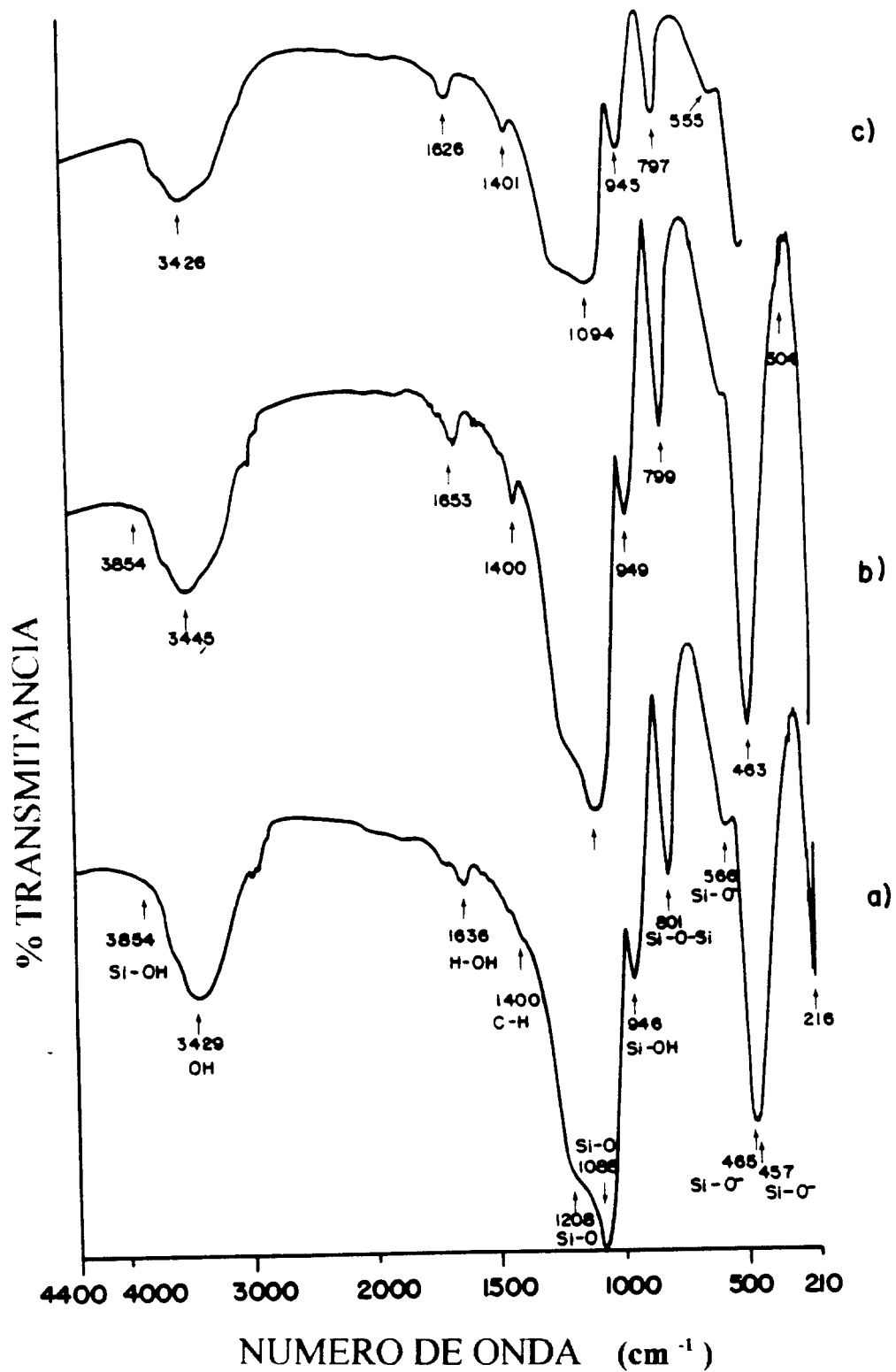


Figura 4.8 Espectros de IRTF de las muestras SiO₂-1, SiO₂-2 y SiO₂-3 frescas

La figura 4.9 presenta los espectros de la muestra SiO_2 -2 tratada a 300°C y 600°C . En el espectro de la muestra tratada a 300°C (figura 4.9a) no se observa diferencia alguna en la parte comprendida entre 4000 y 1500 cm^{-1} presenta variaciones comparado con el espectro de la muestra fresca. Cuando la muestra es tratada a 600°C (figura 4.9b), las variaciones son la disminución de la capacidad de retener grupos OH bandas a 3429 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} así como la desaparición de las bandas a 946 cm^{-1} y 566 cm^{-1} .

Finalmente, la figura 4.10 presenta los espectros de la muestra SiO_2 -3 tratada a 300°C y 600°C . Cuando la muestra se calienta a 300°C (figura 4.10a), se obtiene un espectro diferente al obtenido para la muestra fresca; en este caso, aumenta la capacidad de retención de grupos OH, es decir, aumenta la intensidad de las bandas a 3429 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} , aparecen las bandas a 1208 cm^{-1} y 1088 cm^{-1} , aumenta la intensidad de la banda a 946 cm^{-1} y se logra definir la banda a 566 cm^{-1} . A diferencia de lo que ocurre en las muestras SiO_2 -1 y SiO_2 -2 tratadas a 600°C , donde disminuye la capacidad de retener grupos OH, en la muestra SiO_2 -3 tratada a 600°C , se mantiene la capacidad de retención de grupos OH de acuerdo con la figura 4.9b, donde no desaparecen las bandas.

Los resultados de espectroscopia nos indican que las muestras SiO_2 -1, SiO_2 -2 y SiO_2 -3 presentan variaciones significativas en la zona de baja energía, la cual permite estudiar la estructura del material. Esto concuerda con la apariencia física de los materiales sintetizados. Una de las razones para que se tengan diferentes estructuras es la diferencia en la capacidad de retención de grupos OH lo cual puede conducir a la deformación de la red formada.

Cuando las muestras son tratadas termicamente, la muestra SiO_2 -3 se comporta de manera singular, ya que a diferencia de las muestras SiO_2 -1 y SiO_2 -2, esta aumenta su capacidad de retención de grupos OH.

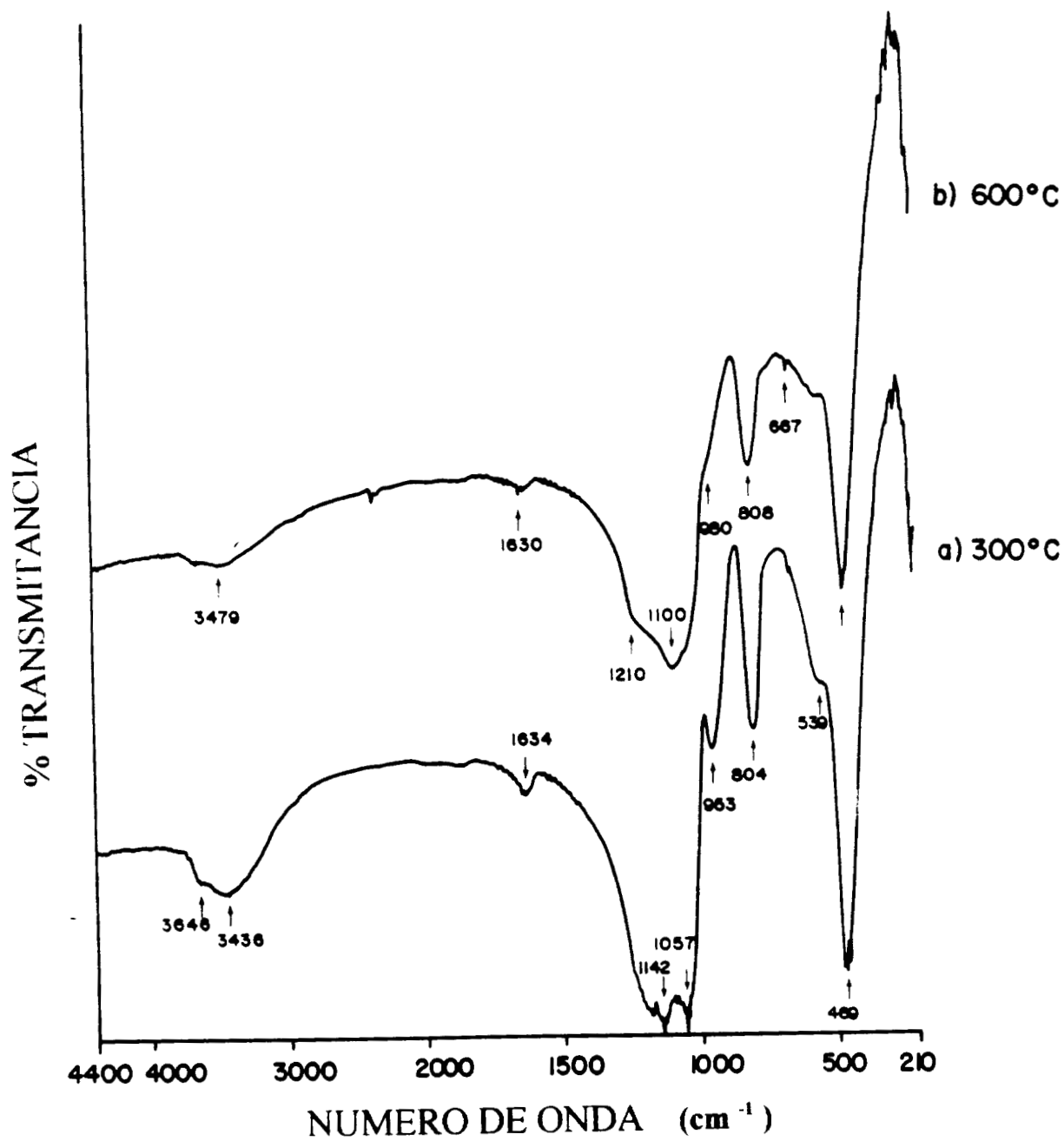


Figura 4.9 Espectros de IRTF de la muestra SiO₂-2 tratada a 300°C y 600°C

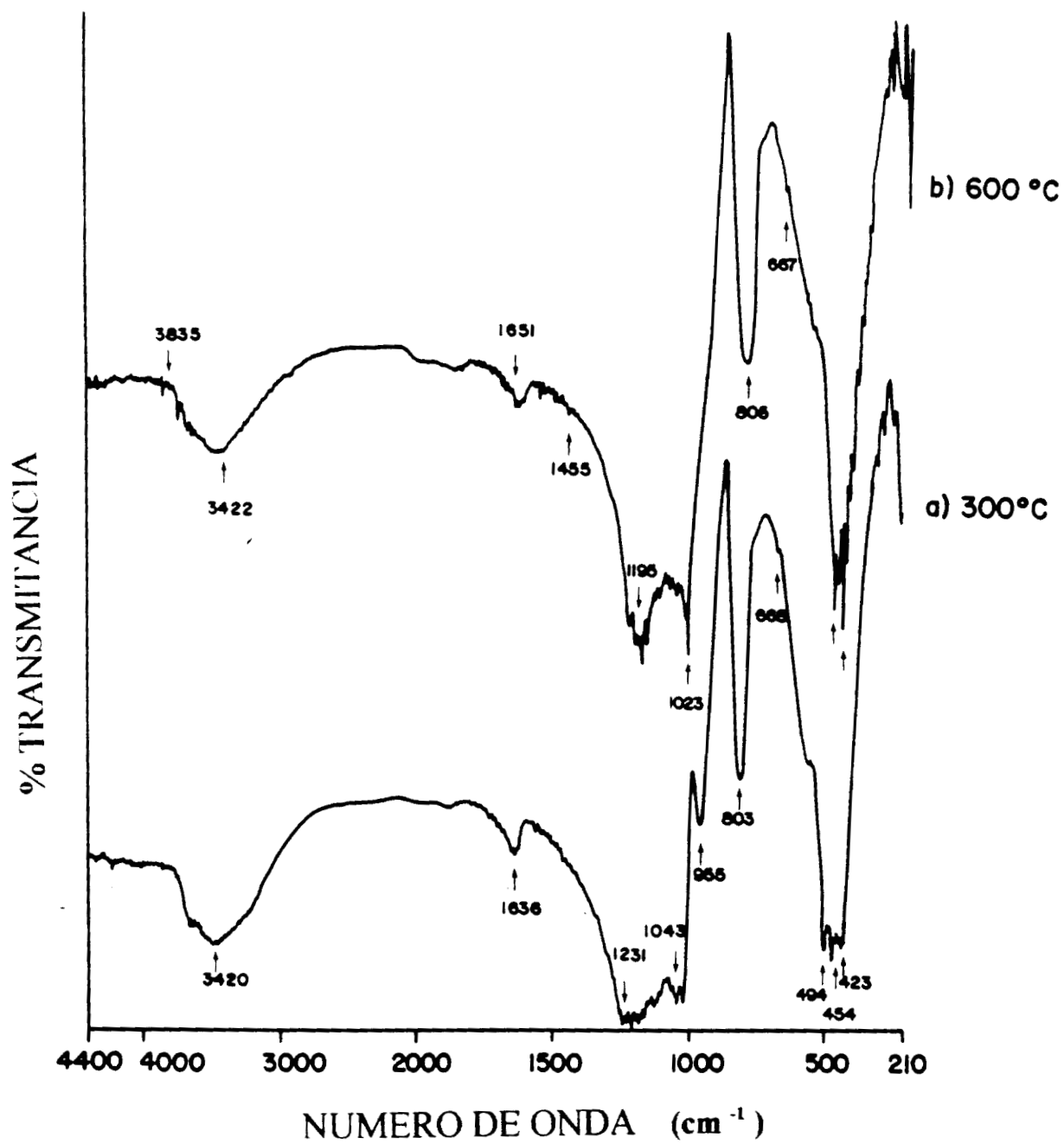


Figura 4.10: Espectros de IRTF de la muestra SiO₂-3 tratada a 300°C y 600°C

4.5 DIFRACCION DE RAYOS X

Se obtuvieron patrones de difracción en un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo con ánodo de cobre, la radiación $K\alpha$ se seleccionó con un monocromador. La difracción de Rayos X también se midió con un tubo de rayos X con anticátodo de Molibdeno. La radiación $K\alpha$ de Mo se seleccionó con un filtro de circonio.

En la figura 4.11 aparecen los difractogramas de las muestras SiO_2 -1, SiO_2 -2 y SiO_2 -3. Los tres corresponden a sílice amorfa, sin embargo, en el difractograma de la muestra SiO_2 -3 se observó un ligero desplazamiento en el ángulo 2θ , comparado con los difractogramas de las muestras SiO_2 -1 y SiO_2 -2. Este desplazamiento lo asociamos con la modificación de la estructura de los materiales, ocasionada por la variación de las distancias entre los átomos Si-Si, Si-O y O-O. Estas variaciones fueron inducidas por las condiciones de síntesis de los materiales SiO_2 -1 (neutro), SiO_2 -2 (ácido) y SiO_2 -3 (básico).

Para confirmar la modificación de la estructura, se hicieron estudios de la Función de Distribución Radial FDR y se compararon con los datos obtenidos para una muestra comercial de sílice (SiO_2).

La FDR mide el orden de los materiales vitreos a primeros y segundos vecinos. El conocimiento de las estructuras vitreas es importante para interpretar las propiedades físicas de los materiales a nivel microscópico,

Warren estudio SiO_2 en el estado vitreo (9, 10, 11). Preparó patrones de sílice en una cámara cilíndrica evacuada utilizando radiaciones cristalinas-monocromatizadas de $CuK\alpha$ y $MoK\alpha$ y empleando un espécimen cilíndrico de 1 mm de diámetro. Una FDR electrónica mostrada en la figura 4.12 fué derivada usando las ecuaciones (3.25) a (3.41) para sustancias compuestas por más de una clase de átomos. El primer pico, a 1.62 \AA , está claramente resuelto y encierra un área de 970 electrones. Ahora el área de un pico sumada a

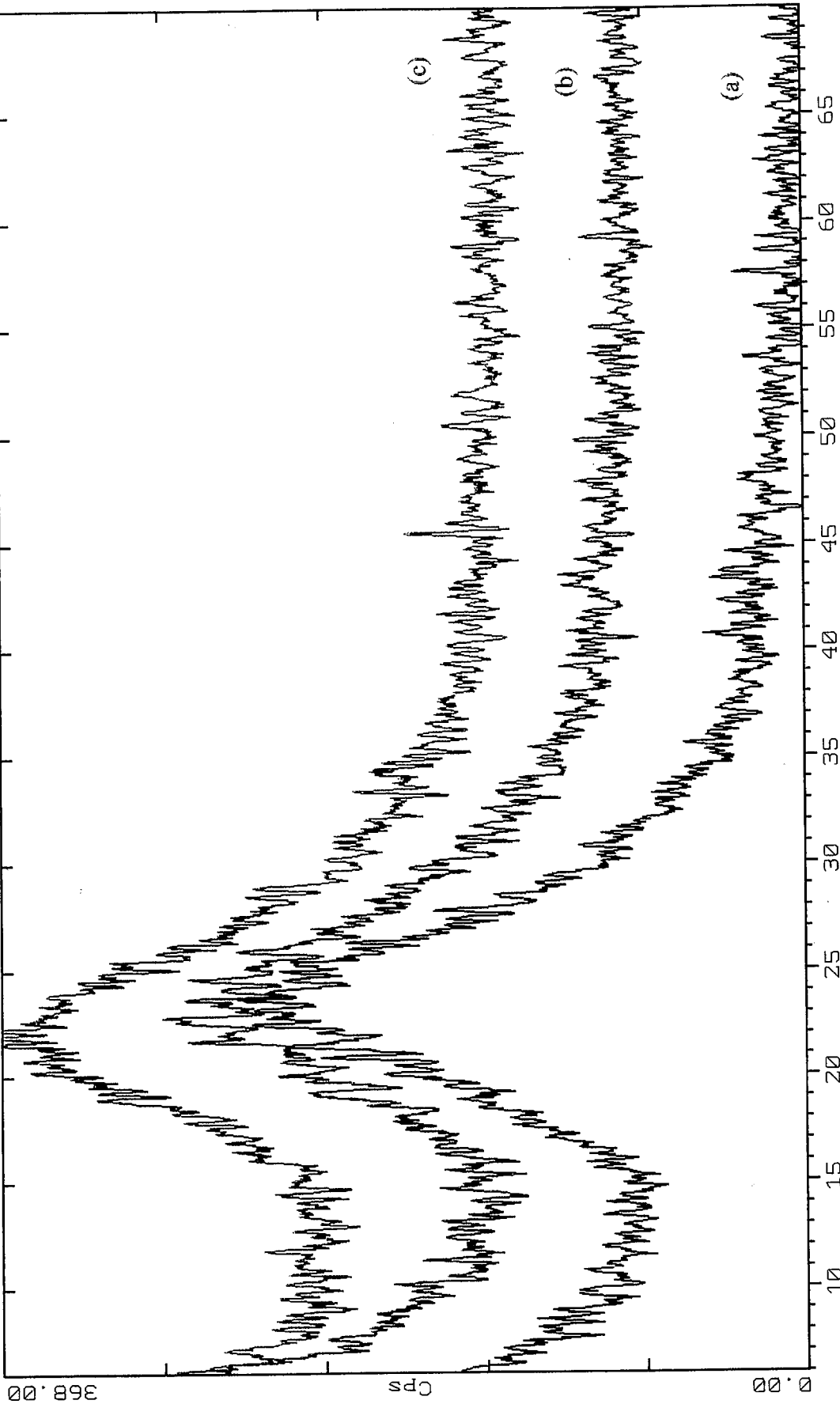
la interacción de un átomo del tipo M y uno de tipo N en un compuesto de composición M_1N_0 es:

$$A = 2 \times a K_M \times n_N K_N \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde n_N es el número de átomos de tipo N alrededor de cada átomo M a una distancia específica r . Las curvas de F_{si}/f_e y f_o/f_e sobre el rango angular del experimento muestra los mejores valores de K_{si} y K_o que son 16.0 y 7.0 respectivamente, de lo cual

$$n_o = \frac{970}{2 \times 1 \times 16 \times 7} = 4.3$$

2-Theta - Scale



A:\SI021
A:\SI022
A:\SI023

Figura 4.11 Difractogramas de las muestras (a) SiO2-1, (b) SiO2-2 y (c) SiO2-3

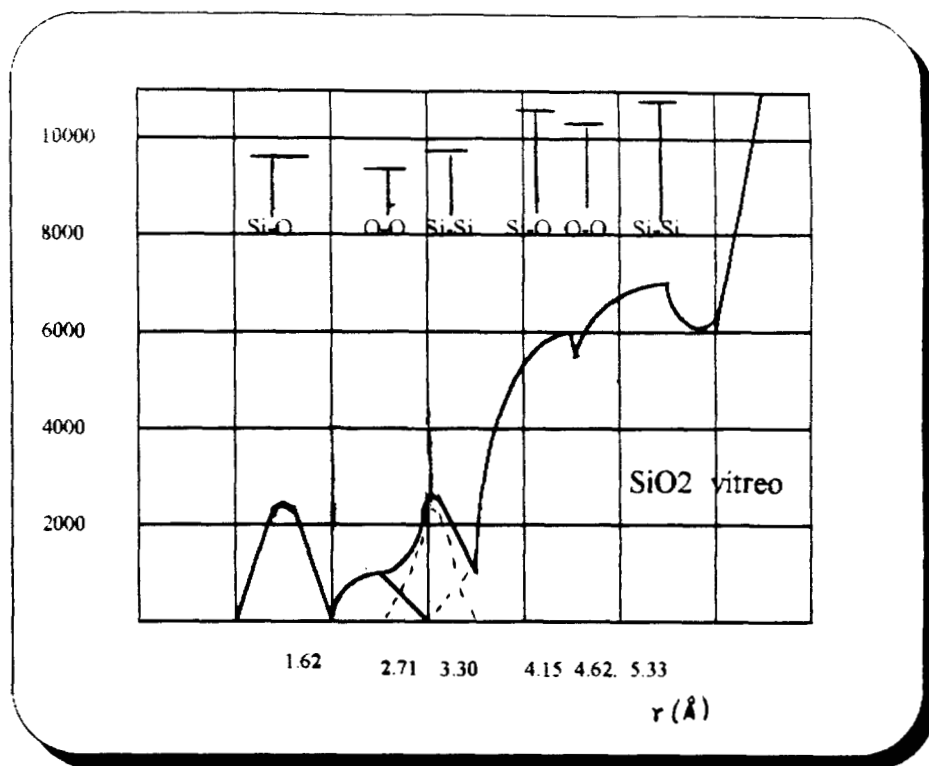


Fig. 4.12 Curva de distribución radial para SiO₂ vitreo

Estos resultados muestran que cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno a una distancia de 1.62 Å y la sustitución de 4 en la ecuación 4.1 da 896 para el cálculo del área. Si la coordinación es tetraédrica, los cálculos geométricos dan un resultado de $1.62 \cdot 8/3 = 2.65 \text{ Å}$, lo cual significa que un pico oxígeno-oxígeno será anticipado a 2.65 Å con un área de $2 \times 6 \times 7 \times 7 = 588$ electrones. Seguramente, este pico estará presente aunque bien solo parcialmente resuelto de un gran pico a 3.2 Å. Este último máximo es debido a las interacciones Si-Si. Suponiendo que el sistema de enlace Si-O-Si es lineal, cada Si será tetraédricamente rodeado por otros cuatro a una distancia de 3.24 Å. El área resultante por

unidad de estructura de SiO_2 será $4 \times 16 \times 16 = 1024$ electrones. El máximo experimental resuelto mostrado en la figura 4.12 está satisfactoriamente de acuerdo con este modelo.

Entonces el análisis de distribución radial ha confirmado claramente la presencia de coordinación tetraédrica de Si por O en SiO_2 vítreo. Las longitudes de los vectores que conectan Si y O, y O y O en una configuración tetraédrica varía con las orientaciones recíprocas de estos tetraedros sobre los picos Si-O-Si conectando sus centros. Entonces las líneas verticales en la Figura indicando las posiciones y áreas relativas de los picos debidas a esas distancias interatómicas grandes están en la constitución de promedios, mientras que las posiciones y alturas de los primeros tres picos están perfectamente definidas.

La figura 4.13 compara la Función de Distribución Radial (FDR) de las muestras de sílice preparadas, con la FDR obtenida para una sílice comercial. Todas las muestras presentan las distancias interatómicas a primeros vecinos 1.6 y 2.9 Å debidas a las distancias Si-O y O-O respectivamente; estos enlaces se encuentran en las unidades tetraédricas de SiO_4 de la red de sílice. La distancia Si-Si ($r=3.21$ Å) está bien definida en las muestras preparadas con HCl o NH_4OH , pero en las otras dos muestras parece que el valor interatómico correspondiente es variable y por lo tanto no está bien definido, o es muy cercano a la distancia O-O para poder distinguirlo en la función de distribución radial. La distancia Si-Si determina el ángulo entre dos tetraedros de silicio y por lo tanto concluimos que la red de SiO_2 en las muestras preparadas con HCl o NH_4OH se encuentra más ordenada que en las otras dos muestras.

FDR

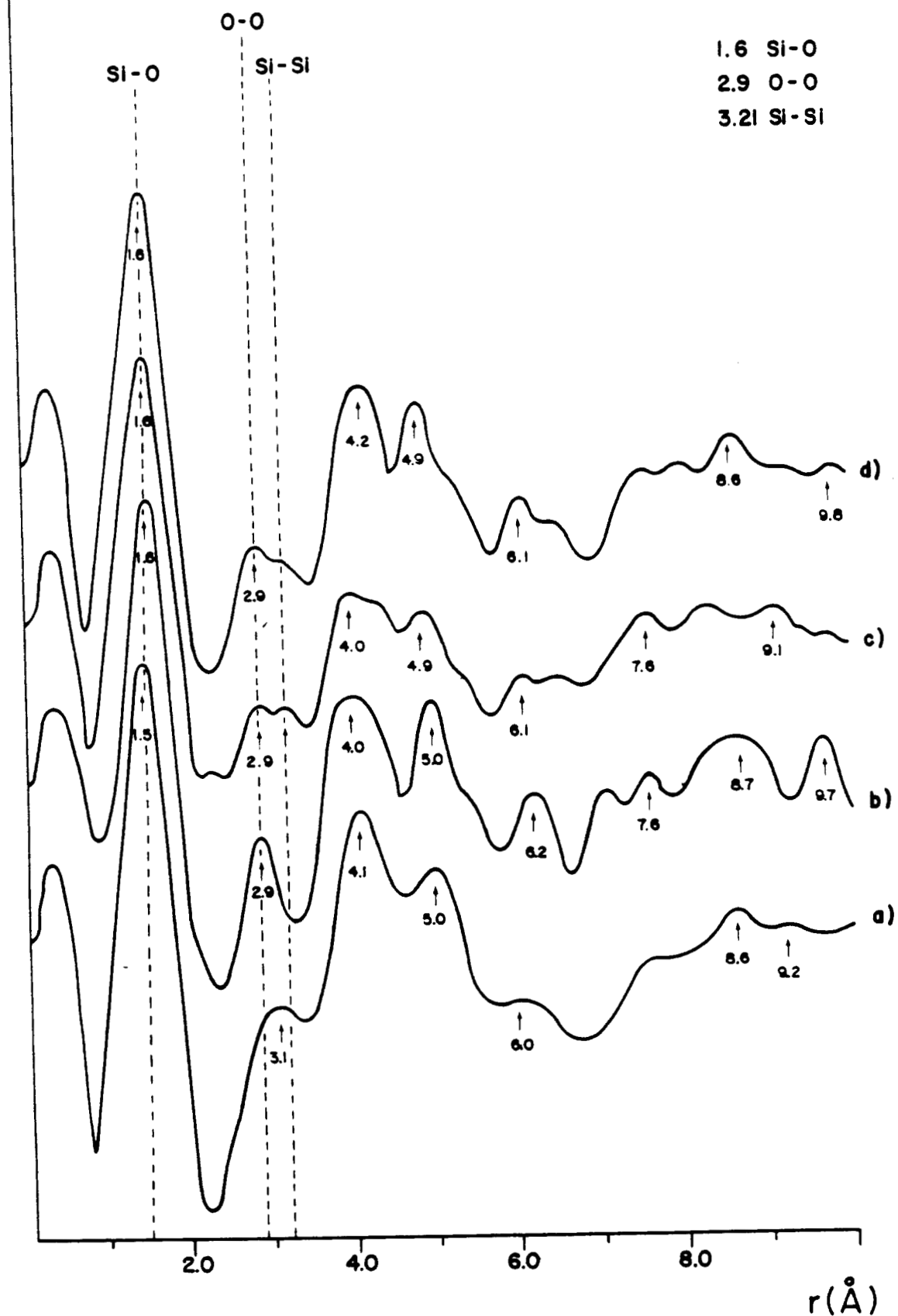


Figura 4.13 Función de Distribución Radial de las muestras sintetizadas

4.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El análisis térmico nos permite complementar el estudio de las muestras sintetizadas. En este caso se utilizó un instrumento (Simultaneous Thermal Analysis) marca NETZSCH Gerätebau, modelo STA 409 EP.

La Figura 4.14 muestra el termograma DSC SiO₂-ref. (a), SiO₂-1 (b) SiO₂-2 (c) y SiO₂-3 (d).

La curva (a) presenta un pico endotérmico a 80°C que corresponde a la eliminación de agua retenida en el sólido (12), el resto del termograma no presenta ninguna señal endotérmica o exotérmica. La pérdida de masa correspondiente al pico endotérmico es de 1.96% y no presenta ninguna pérdida en el intervalo de 180-1000°C.

La curva (b) presenta un pico endotérmico a 120°C que a diferencia del pico de la curva (a), es más ancho y lo asignamos a la pérdida de agua y solventes ocluidos en el gel; a continuación aparecen dos picos exotérmicos a 315°C y a 423°C que corresponden a la combustión de los ligandos orgánicos del alcóxido que no reaccionó, siendo la pérdida de masa de 3.5% y 4.2% respectivamente. Se observa un pico endotérmico muy amplio a 800°C, el cual inicia a 622°C y termina a 940°C y que lo asignamos a la deshidroxilación de la muestra. La deshidroxilación de este material ocurre a alta temperatura si lo comparamos con la deshidroxilación de otros materiales, la cual ocurre entre 400°C y 600°C; esto se comprueba con los datos proporcionados por FTIR de la muestra SiO₂-1 tratada a 600°C (Fig. 4.15), donde aparece la señal de grupos OH.

La curva (c) presenta un pico endotérmico a 126°C ; se ensancha desde 220°C y termina a 502°C. Este ensanchamiento del pico es debido a la dificultad que presenta este material para eliminar agua y residuos de solvente, presentandose una pérdida de masa de 6.1%. Las pérdidas de masa son de 11.2% para el caso del pico inicial y de 6.1% para el

ensanchamiento.

En este caso no se observan picos exotérmicos ya que el alcóxido se hidrolizó totalmente. Al final también se observa un pico endotérmico muy amplio a 813°C el cual inicia en 576°C y termina en 962°C. Este pico corresponde a la deshidroxilación del material a alta temperatura como ocurre en la muestra SiO₂-1 (curva (b)).

En la curva (d) se observa un pico endotérmico a 115°C con un hombro a 190°C y que corresponde a la eliminación de agua y solventes. Así mismo se observa un pico exotérmico a 508°C, el cual corresponde a la combustión de los ligandos orgánicos del alcóxido que no reaccionó.

La pérdida de masa es de 9.2% y de 3.3% respectivamente. A diferencia de las curvas (b) y (c), la curva (d) no presenta el pico endotérmico amplio que asignamos a la deshidroxilación; esto coincide con el aumento de la intensidad de las bandas correspondientes a OH en el estudio realizado por FTIR, es decir, esta muestra no se deshidroxila antes de los 1000°C.

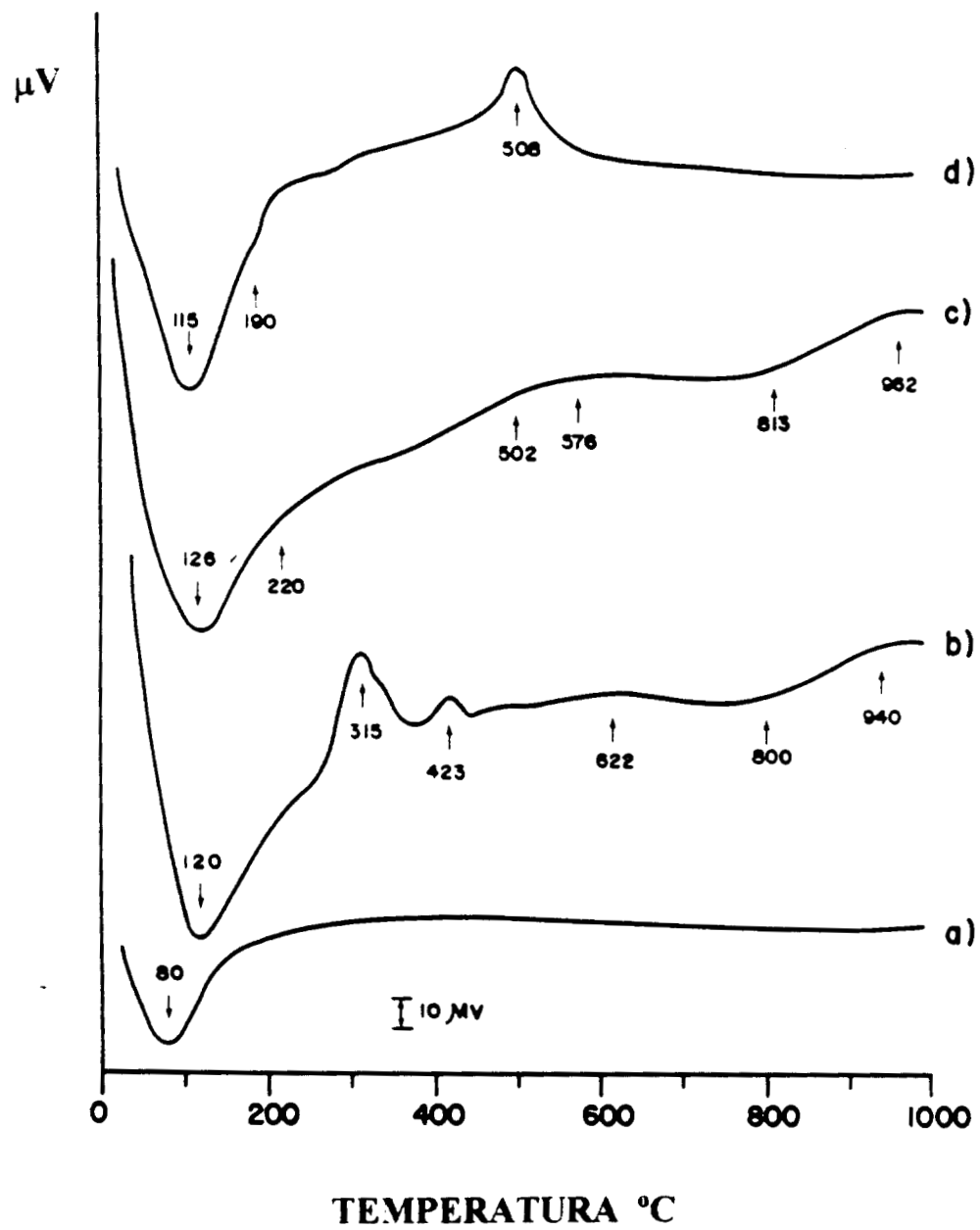


Figura 4.14 Termogramas DSC para la muestras (a) SiO₂-ref, (b) SiO₂-1, (c) SiO₂-2 y (d) SiO₂-3

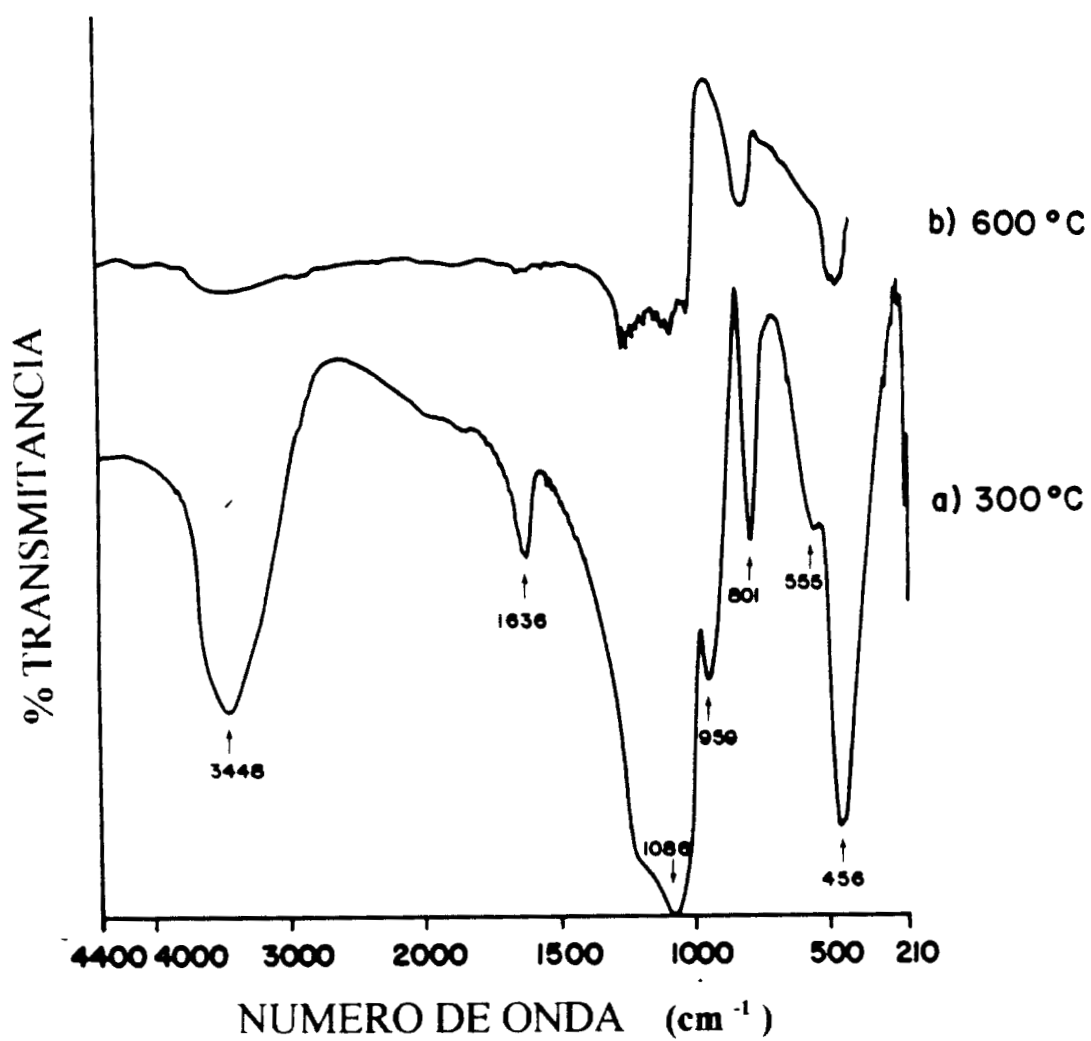


Figura 4.15 Espectros de IRTF de la muestra SiO₂-1 tratada a 300°C y 600°C

BIBLIOGRAFIA

1. B. Wunderlich : Thermal Analysis Academic Press, N.Y., 1990
2. R. Rodriguez , R. Arroyo and P. Salinas ; J. of Non-Crystalline Solids. **159**, (1993), 73.
3. W. W.Wendlant ; " Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, N.Y..
4. B. E. Warren ; J. Chem. Phys., **2**, (1934), 551
5. B. E. Warren ; J. Appl. Phys., **8**, (1937), 645
6. G. W. Scherer and D. M. Smith ; J. of Non-Crystalline Solids, **189**, (1995), 197.
7. K. Nakanishi and N. Soga ; J. Am. Ceram. Soc., **74**, (1991), 2518.
8. R.Takahashi , K. Nakanishi and N. Soga ; J. of Non-Crystalline Solids, **189**, (1995), 66.
9. R. S. Mc. Donald ; J. Phys. Chem. **59**, (1958), 1168.
10. T. López , E. Sánchez , E. Poulain and O. Novaro ; Materials Chemistry and Physics, **32**, (1992), 236-294.
11. B. E. Warren, H. Krutter and O. Morningstar ; J. Am. Ceram. Soc., **19**, 202, (1936).
12. T.López , M. Asomoza , R. Gómez , P. Bosch , J. M. Rodriguez-Izquierdo and M. A. Cauqui ; Thermochemica Acta 1995, **255**, 319- 328.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El producto sintetizado por el proceso sol-gel depende, en gran medida, de las condiciones de reacción. La calorimetría nos permite estudiar el comportamiento térmico del proceso completo, desde la mezcla de los componentes hasta la obtención del sólido final.

En el caso de la muestra de SiO_2 -1, la reacción de condensación se realiza en forma continua, mientras que la reacción de hidrólisis ocurre en forma oscilatoria. En las muestras SiO_2 -2 y SiO_2 -3 la reacción de hidrólisis es muy rápida, observándose exclusivamente la reacción de condensación. La adición de catalizadores ácidos o básicos en la síntesis de sílice sol-gel modifica el mecanismo de las reacciones de hidrólisis y condensación; reflejándose en las diferentes formas de los termogramas, en los valores del calor de gelación y en el tiempo de gelación.

A partir del estudio de área superficial y porosidad se observa que la muestra SiO_2 -1 presenta microporosidad y un área específica mayor con respecto al valor reportado para la sílice comercial de referencia. Los resultados de la isoterma adsorción-desorción de la muestra SiO_2 -3 indican que la porosidad es heterogénea, en este caso el área específica es menor comparada con la referencia comercial. El valor del volumen de poro en ambas muestras (SiO_2 -1 y SiO_2 -3) es menor comparado con el valor reportado para la sílice comercial.

Los estudios de espectroscopía (IRTF) y de análisis térmico nos permitieron determinar la capacidad, de las muestras sintetizadas, para retener grupos OH en la superficie. En el caso de la muestra SiO_2 -3, esta capacidad aumenta en función de la temperatura y estos

grupos están presentes incluso a 1000°C.

El estudio de la Función de Distribución Radial (FDR) nos permitió determinar algunas diferencias estructurales. Se determinaron las distancias de los enlaces , Si-O, O-O y Si-Si. La distancia del enlace Si-Si determina el ángulo entre dos tetraedros de silicio.; en las muestras preparadas con HCl y NH₄OH, esta distancia tiene un valor de 3.21 Å a diferencia de las muestras comercial y la preparada a pH 7. Se concluye que las muestras catalizadas, están más ordenadas.

•