

ESTUDIOS SOBRE LA ESTABILIDAD Y CRECIMIENTO
DE PARTICULAS DE SILICE FORMADAS POR EL
PROCEDIMIENTO SOL-GEL, MEDIANTE LA TECNICA
DE DISPERSION DE LUZ DINAMICA

TESIS QUE PRESENTA

RUBEN ARROYO MURILLO

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

NOVIEMBRE DE 1992

ASESORES:

Dr. Antonio Campero Celis

Dr. Rogelio Rodríguez Talavera

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

AGRADECIMIENTOS

AGRADEZCO A LA DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E
INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPO-
LITANA-IZTAPALAPA, TODAS LAS FACILIDADES
RECIBIDAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

DEDICATORIA

Con todo mi amor a mi esposa
Gema Sánchez Domínguez

Con infinito cariño a mis hijas
Gema
y
Alejandra

Con cariño y agradecimiento a mi madre
Nivia Murillo Ponce de Leon

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	pag. 1
CAPITULO I	
MODIFICACION DE TEOS CON ACIDOS ORGANICOS	
I.1 Antecedentes	pag. 3
I.2 Parte Experimental	
I.2.1 Modificación con acetilacetona	pag. 7
I.2.2 Modificación con ácido tricloroacético	pag. 7
I.2.3 Modificación con ácido trifluoroacético	pag. 8
I.2.4 Modificación con ácido acético	pag. 8
I.2.5. Caracterización	pag. 9
I.3 Resultados	
I.3.1 Modificación con acetilacetona	pag. 10
I.3.2 Modificación con ácido tricloroacético	pag. 11
I.3.3 Modificación con ácido trifluoroacético	pag. 11
I.3.4 Modificación con ácido acético	pag. 12
I.4 Discusión de Resultados	
I.4.1 Modificación con acetilacetona y ácidos tricloroacético y trifluoroacético	pag. 14
I.4.2 Modificación con ácido acético	pag. 15
Pies de Figura	pag. 17
Figuras I	pag. 20
Tablas I	pag. 31

CAPITULO II

PREPARACION DE SILICE DOPADA CON Co^{+2}

II.1 Antecedentes	pag. 33
II.2 Parte Experimental	
II.2.1 Síntesis	pag. 36
II.2.2 Caracterización	pag. 37
II.3 Resultados	pag. 37
II.4 Discusión de Resultados	pag. 40
Pies de Figura	pag. 42
Figuras II	pag. 44
Tabla II	pag. 52

CAPITULO III

ESTUDIO SOBRE LA ESTABILIDAD Y CRECIMIENTO DE PARTICULAS DE SILICE POR DISPERSION DE LUZ DINAMICA

III.1 Antecedentes	pag. 53
III.2 Parte Experimental	pag. 55
III.3 Resultados	pag. 57
III.4 Discusión de Resultados	pag. 62
Pies de Figura	pag. 67
Figuras III	pag. 71

CAPITULO IV

COMPORTAMIENTO MAESTRO PARA EL PROCESO DE GELACION DE SILICE COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA

IV.1 Antecedentes	pag. 86
IV.2 Parte Experimental	pag. 88

IV.3 Resultados	pag. 89
IV.4 Discusión de Resultados	pag. 91
Pies de Figura	pag. 93
Figuras IV	pag. 95
CONCLUSIONES	pag. 103
APENDICE A	
MODELO DE LA DISTRIBUCION DE CARGA PARCIAL	pag. 104
APENDICE B	
DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA POR DISPERSION DE LUZ DINAMICA	
I Introducción	pag. 108
II Medición de los Coeficientes de Difusión	pag. 110
III Técnicas de Análisis de Datos	pag. 112
Figuras B	pag. 116
BILIOGRAFIA	pag. 118

INTRODUCCION

En los últimos años los tetraalcoxisilanos han sido los precursores más frecuentemente usados para la preparación de cerámicas por el proceso sol-gel^[1,2]. De aquellos, el tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ha sido el más extensamente estudiado^[3].

Este trabajo presenta los resultados obtenidos acerca de la modificación de TEOS con ácidos orgánicos fuertes, la influencia del contraión en la preparación de materiales dopados con cationes de la primera serie de transición y el estudio, por medio de dispersión de luz dinámica, de la cinética de agregación de partículas de sílice. Desde los trabajos de Klemperer y colaboradores^[4,5], los estudios acerca de la modificación de los precursores para la preparación de cerámicas que contienen silicio han tenido un gran desarrollo. En el Capítulo I de este trabajo se reportan los resultados obtenidos acerca de la modificación de TEOS con ácidos orgánicos fuertes, como son el acético, tricloro y trifluoro acético, así como acetilacetona. Dichos ácidos se agregaron en diferentes proporciones para poder obtener diferentes grados de modificación y observar la compatibilidad de éstos con otras sustancias para efectuar la síntesis de silicatos multicomponentes. La caracterización de los precursores se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de H^1 y C^{13} , además de cromatografía de gases.

En principio, la posibilidad de preparar determinados silicatos inorgánicos podría llevar a la síntesis de materiales con modificaciones estructurales y químicas que presentaran propiedades importantes bien determinadas. En el Capítulo II se presentan los resultados obtenidos acerca de la preparación de materiales dopados con iones Co^{+2} . TEOS fue usado para preparar la matriz de sílice y los iones dopantes (Co^{+2}) se agregaron en forma de

nitrate, chloride, acetate and acetylacetonate, with the aim of studying the effect of the anion in the preparation of doped materials. These were characterized by electronic spectroscopy, magnetic susceptibility and infrared spectroscopy.

In the last few years, static and dynamic light scattering techniques have been used to investigate the aggregation processes of colloidal systems, but have not been used to study the aggregation of particles in systems prepared by the sol-gel process [5,6]. In Chapter III of this work the results obtained regarding the kinetics of aggregation of silica particles obtained by the sol-gel process, measuring the size of the reaction products. The system on which the study was carried out was chosen taking into account its gelation time, turbidity and coloration. From the start of the reaction, the size of the particles was measured using Dynamic Light Scattering (DLS), because the concentration and the size of the particles fall within the range of application of this technique. With respect to the chosen sample a detailed study of the kinetics of aggregation under different conditions of concentration, amount of water, pH and reaction temperature was carried out.

In addition, it was possible to find a master curve of the gelation profile with respect to temperature. These results are presented in Chapter IV, where it can be observed that, using the master curve, the prediction of the gelation profile for a determined temperature was in excellent agreement with the experimental data.

One of the most relevant results of this work is the identification of a series of oscillations in the size of the particles of the sol, which are due to instabilities in the reaction; these instabilities are due to the fact that a step in the sol-gel process is autocatalytic. This behavior has never been reported for this type of systems.

CAPITULO I

MODIFICACION DE TEOS CON ACIDOS ORGANICOS

I.1 ANTECEDENTES

El método conocido como sol-gel cobra cada día más importancia en la preparación de óxidos metálicos, los que pueden ser obtenidos con una pureza más alta y a temperaturas substancialmente menores a las observadas cuando se utilizan otros métodos de preparación más tradicionales.

El método sol-gel consiste básicamente en lo siguiente: partiendo de un alcóxido metálico se induce una reacción de hidrólisis en la cual los grupos alcoxi son gradualmente substituídos por grupos OH del agua utilizada. Simultáneamente el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación con otras especies similares, originándose enlaces -M-O-M- (donde M es el átomo metálico del alcóxido); cuando la polimerización ha avanzado lo suficientemente se forman pequeñas estructuras, que constituyen un sol, y cuando la concentración de éstas es lo suficientemente grande se colapsan formando un gel. Posteriores tratamientos térmicos cuidadosos producen óxidos con características substancialmente diferentes a las de los materiales sintetizados de la manera tradicional. Con estos tratamientos térmicos se lleva a cabo la densificación del material para dar un vidrio o cerámica. Las temperaturas necesarias para este proceso generalmente no exceden la temperatura de transición vítrea. Además del ahorro de energía y la mayor pureza y homogeneidad de los materiales obtenidos por el método sol-gel, este método ofrece algunas ventajas adicionales como las siguientes:

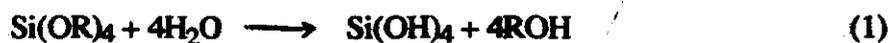
- Permite la formación de óxidos multicomponentes a baja temperatura.
- Se minimizan las pérdidas por evaporación.
- Permite el dopado con prácticamente cualquier metal.
- Permite controlar la estructura del vidrio o cerámica.
- Se minimiza la contaminación del aire.
- Un conocimiento de la estructura de agregación de los soles, permite controlar las propiedades del producto final.
- Se puede evitar la interacción con el recipiente de reacción (crisol).
- Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.

Esta última ventaja, es una de las más importantes. Como ejemplo tenemos la preparación de fibras de vidrio conteniendo altas concentraciones de óxido de zirconio que tienen una alta resistencia a los álcalis [7].

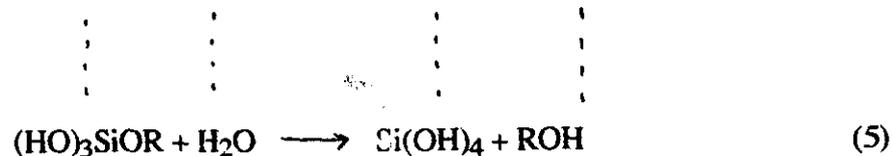
Aun cuando los productos de partida necesarios para preparar los materiales son más caros que los usados en el método tradicional, hay varios tipos especiales de vidrios que sólo pueden ser obtenidos usando el proceso sol-gel. Además, para aplicaciones específicas estos materiales pueden ser preparados en forma de: fibras, recubrimientos, esponjas, etc.

Los alcoxisilanos juegan un papel importante en el desarrollo de materiales que contienen silicio^[8]. El precursor molecular más usado para la preparación de sílice por el método sol-gel es sin duda el tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Este alcóxido presenta características químicas y físicas que lo hacen además el precursor más estudiado^[3].

Las reacciones de hidrólisis y policondensación de TEOS se describen esquemáticamente como:



pero las reacciones que realmente ocurren en solución alcohólica son más complicadas. En la etapa inicial del proceso las reacciones se pueden representar como^[9]:



Estas reacciones son muy sensibles a las condiciones experimentales, tales como: la temperatura, la presencia de catalizadores ácidos o básicos, la cantidad de agua, la cantidad y el tipo de solvente y la presencia de ciertas sustancias que modifican el precursor^[10,11]. Como consecuencia, las propiedades de los xerogeles obtenidos después de la transición sol-gel varían dependiendo de las condiciones experimentales.

Klemperer y colaboradores^[4,5], fueron de los primeros en usar precursores modificados para la preparación de estructuras de sílice con arquitecturas controladas. Los precursores usados por Klemperer son oligómeros del tetrametil ortosilicato, pero otro tipo de modificación química se puede llevar a cabo conservando el carácter monomérico del precursor usando alcoholes, ácidos o bases, cloruros, etc. Este último tipo de modificación se emplea comúnmente para disminuir la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos de metales de transición con el fin de controlar el patrón de condensación de las especies poliméricas involucradas. La modificación de los precursores introduce en las moléculas efectos estéricos y electrónicos importantes por medio de sustituyentes orgánicos o inorgánicos unidos al átomo central. Estos efectos determinan de

manera importante la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo durante el desarrollo del proceso sol-gel. El uso de precursores específicos es frecuentemente determinado por consideraciones cinéticas o por su compatibilidad con otras sustancias para la síntesis de óxidos multicomponentes. La modificación del precursor puede ocurrir por una sustitución nucleofílica o por una adición nucleofílica, dependiendo del tipo de especies usadas en la preparación del modificado. En principio, la posibilidad de preparar determinados silicatos inorgánicos podría llevar a la síntesis de materiales con modificaciones estructurales y químicas que presentaran propiedades importantes bien determinadas.

La modificación química de TEOS con anhídrido ftálico fue estudiada por Post y Hofrichter^[12], y de acuerdo con sus resultados, se obtiene ftalato de etilo como uno de los productos de la reacción, además de dietil silicato que no pudo ser plenamente identificado. Posteriormente, Narain y Mehrotra^[13] estudiaron diferentes alcóxidos de silicio con anhídridos mono y dibásicos en varias relaciones molares. Estos investigadores encontraron que cuando los reactivos eran mezclados en cantidades equimolares, los productos eran invariablemente monoacilatos de trialkilsilicio, pero con grandes proporciones de anhídrido, los productos eran diacilatos de dialkilsilicio. También se encontró que la reacción ocurre en forma muy lenta aun a temperatura de reflujo, además de que solo se obtuvo un rendimiento del 40%; el resto de los reactivos permaneció inalterado.

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos acerca de la modificación de TEOS con ácidos orgánicos como son: ácido acético^[14], ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético y acetilacetona, además de la caracterización estructural de los materiales preparados usando los precursores sintetizados aquí.

I.2 PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1. MODIFICACION CON ACETILACETONA

El precursor fue preparado mezclando TEOS y acetilacetona en relación molar [1:1], [10:1] y [100:1]. Debido a que la evidencia espectroscópica mostró que la reacción entre ambos reactivos no se llevaba a cabo, la mezcla fue calentada a reflujo. La mezcla fue mantenida a temperatura de reflujo por un periodo de 72 h sin observar cambios apreciables en su comportamiento espectroscópico. Durante todo el experimento se mantuvieron condiciones anhidras para evitar que el agua del ambiente interfiriera con el desarrollo de la reacción.

La caracterización de la reacción de modificación fue realizada por espectroscopías infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H .

I.2.2 MODIFICACION CON ACIDO TRICLOROACETICO

Durante el intento de modificar TEOS con ácido tricloroacético se presentaron algunos problemas en cuanto a mantener el ácido libre de agua, ya que dicho ácido es muy higroscópico. Para preparar los modificados se usaron condiciones anhidras. Se prepararon mezclas [TEOS:ácido tricloroacético] en relación molar [1:1], [10:1] y [100:1]. El sistema con relación molar [1:1] presentó una reacción vigorosa después de algunos segundos de hecha la mezcla, provocando en el sistema la formación de un precipitado. Esto hizo imposible seguir espectroscópicamente la reacción de modificación del TEOS. Con las mezclas con relación molar [10:1] y [100:1] se presentó el problema de la baja cantidad de

ácido, lo que no permitió observar las bandas esperadas en el infrarrojo con suficiente claridad.

La caracterización de los modificados se intentó por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H .

1.2.3 MODIFICACION CON ACIDO TRIFLUOROACETICO

El ácido trifluoroacético usado para llevar a cabo la modificación de TEOS fue secado con pentóxido de fósforo. Aquí también se prepararon muestras con relación molar [TEOS:ácido trifluoroacético] de [1:1], [10:1] y [100:1]. La muestra con relación molar [1:1] presentó una reacción muy violenta inmediatamente después de hecha la mezcla. El sistema presentó un aumento brusco de la temperatura y la formación de un precipitado, razón por la cual la reacción de formación del modificado no pudo ser estudiada por las técnicas espectroscópicas disponibles.

La caracterización de los modificados se intentó por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H .

1.2.4 MODIFICACION CON ACIDO ACETICO

La modificación con ácido acético mostró los mejores resultados en cuanto a la caracterización de la formación del precursor modificado. El ácido acético fue tratado con triacetil borato para eliminar el agua que pudiera estar presente. Se prepararon mezclas con tres diferentes valores de la relación molar [TEOS:ácido acético], [1:1], [10:1] y [100:1]. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por un periodo de 72 h. El cambio en las cantidades de los reactivos y productos durante el desarrollo de la reacción fue medido por cromatografía de

gases. Las medidas se efectuaron periódicamente desde el inicio de la reacción hasta que no se observaron más cambios en las cantidades de las sustancias involucradas. Cada uno de los diferentes modificados fue hidrolizado de la siguiente manera: se preparó una mezcla con relación molar [TEOS modificado:etanol] de [1:2], y sobre ésta se agregó otra preparada con agua tridestilada y etanol en relación molar [4:2]. La mezcla se dejó gelar a temperatura ambiente, los tiempos de gelación se reportan en la tabla I-1. Los geles obtenidos fueron secados a 80° C por 72 h, y los xerogeles resultantes se trataron a 900° C por 48 h. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por la determinación de su densidad aparente, área superficial y espectroscopía infrarroja.

La caracterización de la reacción de modificación fue realizada por medio de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , además de cromatografía de gases.

I.2.5 CARACTERIZACION

Todos los datos de espectroscopía infrarroja fueron obtenidos usando un aparato Nicolet MX-1 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de las muestras líquidas se tomaron entre dos placas de NaCl y los de las muestras sólidas en pastillas de KBr.

El área superficial de los materiales fue medida por la adsorción de nitrógeno en un aparato Micromeritics FS II 2300.

Las determinaciones de la densidad se efectuaron por el método del picnómetro usando etanol como líquido de mojado.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H se tomaron en un aparato Varian EM360A y tetrametil silano fue usado como referencia interna. Las determinaciones de resonancia magnética nuclear de ^{13}C se realizaron en un aparato Bruker WP 200. Se usaron

cloroformo y tetracloruro de carbono como referencias. Estas determinaciones se realizaron en el laboratorio de Espectroscopía de Sólidos de la Universidad Paris VI.

Las determinaciones de cromatografía de gases se hicieron en un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC-8A con una columna de Porapak Q de 2 m de longitud. Alrededor de 10 μ l de muestra fueron vaporizados a 250°C, acarreados con hidrógeno y medidos en un detector de conductividad térmica a 250°C. La temperatura de la columna fue de 240°C y la velocidad de flujo del gas acarreador fue de 10 ml por cada 10 s.

I.3 RESULTADOS

I.3.1 MODIFICACION CON ACETILACETONA

Los espectros infrarrojos de la mezcla TEOS-acetilacetona (relación molar [1:1]), tomados a diferentes tiempos de reacción, se muestran en la figura I-1. De dichos datos puede observarse que no se presenta la formación de enlaces OH, debido a la ausencia de señales a más de 3500 cm^{-1} . Dichos enlaces indicarían la presencia de etanol que debería ser un producto de la reacción de modificación de TEOS^[15]. Aun después de 72 h de mantener dicha mezcla a reflujo, el espectro obtenido no presenta cambios apreciables. Por otro lado, los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H tomados a diferentes tiempos de reacción tampoco presentan ninguna variación con respecto al tomado al inicio. Como puede observarse en la figura I-2, no hay señal alrededor de 4.30 ppm, la que sería necesario observar en caso de que hubiera habido reacción, ya que en dicha región debería aparecer la señal del OH proveniente de etanol. Los otros picos se asignan como sigue: el triplete a 1.10 ppm corresponde a CH_3 en TEOS, el pico a 2.28 ppm se asigna a CH_3 en acetilacetona, el

cuadruplete a 3.55 ppm corresponde a CH₂ en TEOS y el singulete a 3.90 ppm se asigna a CH₂ en acetilacetona.

I.3.2 MODIFICACION CON ACIDO TRICLOROACETICO

En el intento de preparar este modificado se presentó el problema de la reacción muy rápida entre TEOS y el ácido tricloroacético, motivo por el cual la reacción de modificación no pudo ser seguida por las técnicas espectroscópicas disponibles. Con la muestra de relación molar [1:1] se presentó la formación de un precipitado inmediatamente después de hecha la mezcla de los reactivos. La reacción sucedió en forma violenta con la generación de calor. Los resultados se muestran en las figuras I-3 y I-4. En los casos de relación molar [10:1] y [100:1] los espectros no dan suficiente información acerca de si sucedió o no alguna reacción de modificación en el precursor. Se puede pensar que como el tricloroacético es un ácido muy fuerte, no sólo entra en la esfera de coordinación del silicio, sino que además reacciona con el alcohol generado, formando un ester y agua, la que podría hidrolizar el alcóxido restante llevando a una condensación posterior y con ésto a la formación de sílice. Un dato importante mostrado por cromatografía de gases, es que el líquido sobrenadante contiene una gran cantidad de TEOS sin reaccionar. El ester formado no se detectó por cromatografía de gases, pero el espectro infrarrojo mostrado en la figura I-3.b muestra una deformación de la banda presente alrededor de 1800 cm⁻¹, mostrando un pequeño hombro en aproximadamente 1750 cm⁻¹, indicando la presencia de un grupo carboxilo formando un ester^[16].

I.3.3 MODIFICACION CON ACIDO TRIFLUOROACETICO

En este caso, también hubo problemas para poder caracterizar la formación del modificado. Al realizar la mezcla entre TEOS y ácido trifluoroacético (con relación molar

[1:1]), se presentó una reacción violenta con la evolución de calor y la formación de un precipitado de textura muy diferente a la mostrada por el precipitado del experimento anterior. Debido a la rapidez con la cual la reacción se efectúa, no fue posible conseguir información acerca de la formación de algún precursor modificado. Los resultados se muestran en las figuras I-5 y I-6. El líquido sobrenadante no pudo ser estudiado ya que al colocar la muestra entre las placas de NaCl para obtener su espectro infrarrojo este líquido se ponía turbio y desgastaba rápidamente dichas placas. En el caso de relación molar [10:1] y [100:1] los espectros obtenidos no proporcionan suficiente información acerca de la caracterización del posible modificado.

I.3.4 MODIFICACION CON ACIDO ACETICO

A pesar que se había observado que con alcóxidos de titanio y zirconio^[11] la modificación con ácido acético provocaba un aumento en la temperatura, esto no sucedió con TEOS. Se observó que para que la reacción procediera, era necesario calentar la mezcla a reflujo por un largo período de tiempo. Los espectros obtenidos se presentan en las figuras I-7 a I-9. Ninguna reacción parece ocurrir cuando el ácido acético es agregado al TEOS y la mezcla se mantiene a temperatura ambiente. Las figuras I-7.a, I-8.a y I-9.a muestran los espectros de resonancia magnética nuclear e infrarrojo de la mezcla TEOS:ácido acético con una relación molar [1:1] tomados inmediatamente después de su preparación. Estos espectros muestran solamente las características típicas de ambos compuestos. Sin embargo, los espectros se ven modificados cuando la mezcla es refluja por algunas horas. Un desplazamiento de los picos correspondientes al grupo acetato se observa en el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C (figura I-9.b). Esto puede notarse claramente para el pico $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-COO}$ a 20.2 ppm y el pico $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{OO}$ a alrededor de 153 ppm. Además puede

notarse un doblete ($\delta = 153.5$ ppm y 153.6 ppm) que podría corresponder a grupos acetato enlazados a TEOS hidrolizado y no hidrolizado.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H mostrado en la figura I-8.b confirma que el grupo acetato está enlazado a Si. El pico $\text{CH}_3\text{-COO}$ es desplazado a $\delta = 1.56$ ppm en lugar de 2 ppm en el ácido acético libre^[17].

Los espectros infrarrojos de la mezcla TEOS-ácido acético tomados a diferentes tiempos de reacción se muestran en la figura I-7. Antes del reflujo (figura I-7.a), se observan las características típicas de ambos compuestos. Las bandas características de ácido acético libre se presentan a 1756 cm^{-1} para estiramiento de C=O (monómero), 1725 cm^{-1} para estiramiento C=O (dímero), 1415 cm^{-1} para la deformación asimétrica de CH_3 y 1295 cm^{-1} para la deformación asimétrica de CH_3 y el balanceo de COH ^[18].

También se pueden observar las bandas características de TEOS a alrededor de 1400 cm^{-1} (vibraciones de balanceo de los grupos alifáticos) y abajo de 1200 cm^{-1} las vibraciones de los grupos alcóxido unidos directamente a silicio^[19]. La discusión será centrada sobre los conjuntos de bandas a alrededor de 1750 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} .

Los espectros de las figuras I-7.b y I-7.c muestran que, después del reflujo, aparece una nueva banda a 1740 cm^{-1} , mientras que la banda a 1725 cm^{-1} decrece en intensidad y se desplaza ligeramente hacia 1720 cm^{-1} . La banda presente a alrededor de 1225 cm^{-1} también se modifica. Se hace más ancha y se desplaza hacia 1240 cm^{-1} mientras aparece un hombro a alrededor de 1260 cm^{-1} .

De acuerdo a la literatura^[20], las bandas a 1740 y 1240 cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones C=O y C-O de un ester (acetato de etilo). Las bandas a 1720 y 1260 cm^{-1} podrían ser atribuidas a vibraciones de COO^- de un ligando acetato. La separación tan grande entre las bandas anteriores ($\Delta\nu = 460\text{ cm}^{-1}$) sugiere un ligando acetato monodentado^[20-22].

Adicionalmente, se hicieron estudios de cromatografía de gases durante la reacción de formación del modificado. Los resultados se presentan en la figura I-10. Como puede observarse, la cantidad de ácido acético disminuye gradualmente, de la misma forma que el

TEOS, aunque éste en menor proporción. También se observa la formación de acetato de etilo y una pequeña cantidad de agua.

Por otro lado, después del tratamiento térmico de los materiales obtenidos por la hidrólisis de los modificados, estos presentaron diferencias notables respecto a sus propiedades de textura. La tabla I-1 y la figura I-11 resumen los resultados. Como puede observarse, la sílice preparada con el modificado [1:1] presenta una densidad aparente sustancialmente menor que la mostrada por las demás. Con respecto al área superficial, el material preparado con el modificado [10:1] presenta el valor más alto. De la tabla I-1 puede observarse que el tiempo de gelación, así como la densidad y el área superficial de los xerogeles obtenidos después de secar los geles por 12 h a 80°C, dependen fuertemente de la cantidad de ácido acético.

I.4 DISCUSION DE RESULTADOS

I.4.1 MODIFICACION CON ACETILACETONA Y ACIDOS TRICLOROACETICO Y TRIFLUOROACETICO

Los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear nos llevan a pensar que el intento de modificación del TEOS usando acetilacetona no tuvo éxito. A pesar de que el modelo de la distribución de carga parcial^[23] (en el Apéndice A se presenta una breve revisión sobre dicho modelo) predice que debería existir alguna reacción entre TEOS y acetilacetona, las observaciones espectroscópicas indican lo contrario. Los valores calculados para las especies involucradas en este sistema se presentan en la tabla I-2, donde χ es la electronegatividad media de la especie molecular y $\delta(G)$ corresponde a la carga parcial del grupo que se considera saliente (el anotado al último en la especie molecular).

Probablemente la baja acidez de la acetilacetona en un medio no polar como lo es TEOS, no permitió la formación de la especie enólica que sería la responsable de llevar a cabo la adición nucleofílica sobre el átomo metálico cargado positivamente. Después de la adición, viene la eliminación de una molécula de alcohol para la formación del precursor modificado a nivel molecular. Esta explicación parece más razonable que la relacionada con el número de coordinación ya que según los trabajos de Pope y Mackenzie^[24], el anión de un ácido puede coordinarse a silicio formando especies con número de coordinación superior a cuatro.

La alta reactividad hacia TEOS que presentaron los ácidos tricloroacético y trifluoroacético es predicha por el modelo de la distribución de carga parcial. Como puede observarse de la tabla I-2, la densidad de carga para etanol en las especies con tricloroacetato y con trifluoroacetato es positiva, mientras que para los ácidos tricloroacético y trifluoroacético en las especies respectivas es muy negativa, lo que indica que la salida de etanol es muy favorecida. Estas predicciones son plenamente demostradas por los hechos experimentales, ya que como se mencionó anteriormente, la reacción de los ácidos tricloroacético y trifluoroacético con TEOS es muy rápida lo que impidió poder hacer cualquier tipo de estudio espectroscópico.

I.4.2 MODIFICACION CON ACIDO ACETICO

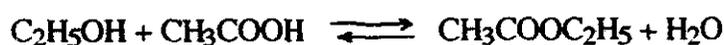
Los resultados de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear muestran que para que exista una reacción química cuando se agrega ácido acético a TEOS, es necesario calentar esta mezcla a temperatura de reflujo.

Parece ser que los grupos acetato se encuentran unidos directamente a silicio como ligandos monodentados. Esta sustitución química debería ocurrir de acuerdo con la siguiente reacción:



Sin embargo, esta reacción parece no ocurrir en forma estequiométrica, con un valor de x menor que 1.

Debido a que se elimina etanol, éste reacciona con el ácido acético que no reaccionó formando el ester acetato de etilo según la reacción:



Es probable que el agua resultante de la reacción de esterificación podría reaccionar con el TEOS, dando lugar a algunas especies hidrolizadas, desplazando ambos equilibrios hacia la derecha.

Parece ser que el ácido acético reacciona con TEOS de forma similar a como lo hace con $\text{Ti(OBu}^n)_4$. Esta modificación química del precursor molecular es observada como resultado de la sustitución química de grupos EtO por grupos AcO. Sin embargo, la reacción es mucho más difícil con TEOS. Parece no suceder nada a temperatura ambiente y, aun a reflujo, queda lejos de ser estequiométrica. En el caso de alcóxidos de titanio, la reacción de sustitución ocurre espontáneamente a temperatura ambiente y puede haber una sustitución completa cuando la reacción se efectúa con un exceso de ácido acético.

Existen dos razones principales que podrían explicar la poca reactividad de TEOS. Los cálculos de carga parcial muestran que la carga positiva es mucho más pequeña en silicio que en titanio, de modo que las reacciones nucleofílicas son más difíciles. Además, la esfera de coordinación de titanio no se encuentra completamente llena en el alcóxido. Experimentos de absorción de rayos-X han mostrado que el número de coordinación del titanio se incrementa de 4 a 6 con la adición de ácido acético^[15]. Esto no es posible con el átomo de silicio, el cual usualmente presenta un número de coordinación de 4, debido a la no existencia de orbitales d de baja energía en el átomo de Si.

PIES DE FIGURA

FIGURA I-1

Esta figura muestra los espectros infrarrojos de la muestra con relación molar [1:1] (TEOS:acetilacetona) tomados después de reflujar por a) 1 h y b) 48 h. Puede notarse que ambos espectros muestran las mismas características, además de la ausencia de señales para los grupos OH, por lo que se puede presumir que no hay reacción entre TEOS y acetilacetona.

FIGURA I-2

Este espectro de resonancia magnética de ^1H fue tomado después de 48 h de mantener a reflujo un sistema con relación molar [1:1] (TEOS:acetilacetona). Como puede observarse, este espectro muestra sólo las señales correspondientes a los compuestos de partida, lo que indica que no ocurre ninguna reacción entre TEOS y acetilacetona.

FIGURA I-3

Esta figura muestra el espectro infrarrojo del líquido que queda después de la reacción entre TEOS y ácido tricloacético. Notese el hombro presente a alrededor de 1750 cm^{-1} el cual indica la formación de un ester.

FIGURA I-4

Aquí se muestra el espectro de resonancia magnética de ^1H para la fase líquida del sistema TEOS:ácido tricloacético. Notese la ausencia de señales después de 8 ppm. La inserción en la parte superior izquierda de la figura muestra la continuación del espectro para más de 9 ppm.

FIGURA I-5

Esta figura presenta el espectro infrarrojo del líquido que queda después de la reacción de ácido trifluoroacético con TEOS. Notese la ausencia de señales para el grupo carbonilo. Esto parece indicar que los grupos trifluoroacetato se encuentra en el sólido.

FIGURA I-6

En esta figura se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H . Como puede observarse en la continuación del espectro (mostrada en la parte superior izquierda), después de 10 ppm no hay señal que indique la presencia de ácido residual.

FIGURA I-7

En esta figura se presenta una parte de los espectros infrarrojos obtenidos a diferentes tiempos de reacción entre TEOS y ácido acético, el espectro a) se tomó inmediatamente después de hecha la mezcla, el b) después de 5 h de reflujo y el c) después de 48 h. Indicamos con una flecha en c), la aparición de un par de bandas alrededor de 1750 cm^{-1} que indican la formación de acetato de etilo y la presencia de un grupo acetato unido a silicio.

FIGURA I-8

Aquí se presentan dos espectros de resonancia magnética de ^1H para la muestra de TEOS con ácido acético. La espectro a) fue tomado inmediatamente después de hecha la mezcla y el b) después de 72 h de reflujo. Como puede observarse de la figura b), después de 72 h de reacción, el ácido acético ha sido completamente consumido.

FIGURA I-9

Esta figura muestra los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de la muestra preparada con TEOS y ácido acético en relación molar [1:1]. El espectro a) corresponde a la muestra sin reflujo y el b) a la muestra después de 72 h de reflujo. La

ampliación mostrada en el espectro b) indica dos tipos de grupos carbonilo, uno unido a silicio y otro formando acetato de etilo.

FIGURA I-10

Este gráfico presenta los resultados del estudio de cromatografía de gases para la reacción de modificación de TEOS con ácido acético. Como puede observarse, el ácido acético reacciona casi completamente y se forma acetato de etilo.

FIGURA I-11

Esta figura presenta los espectros infrarrojos de los xerogeles preparados con TEOS modificado en relación molar [1:1] (a), [10:1] (b) y [100:1] (c). De esta figura puede notarse que la muestra preparada con el modificado [100:1] presenta menos grupos OH residuales.

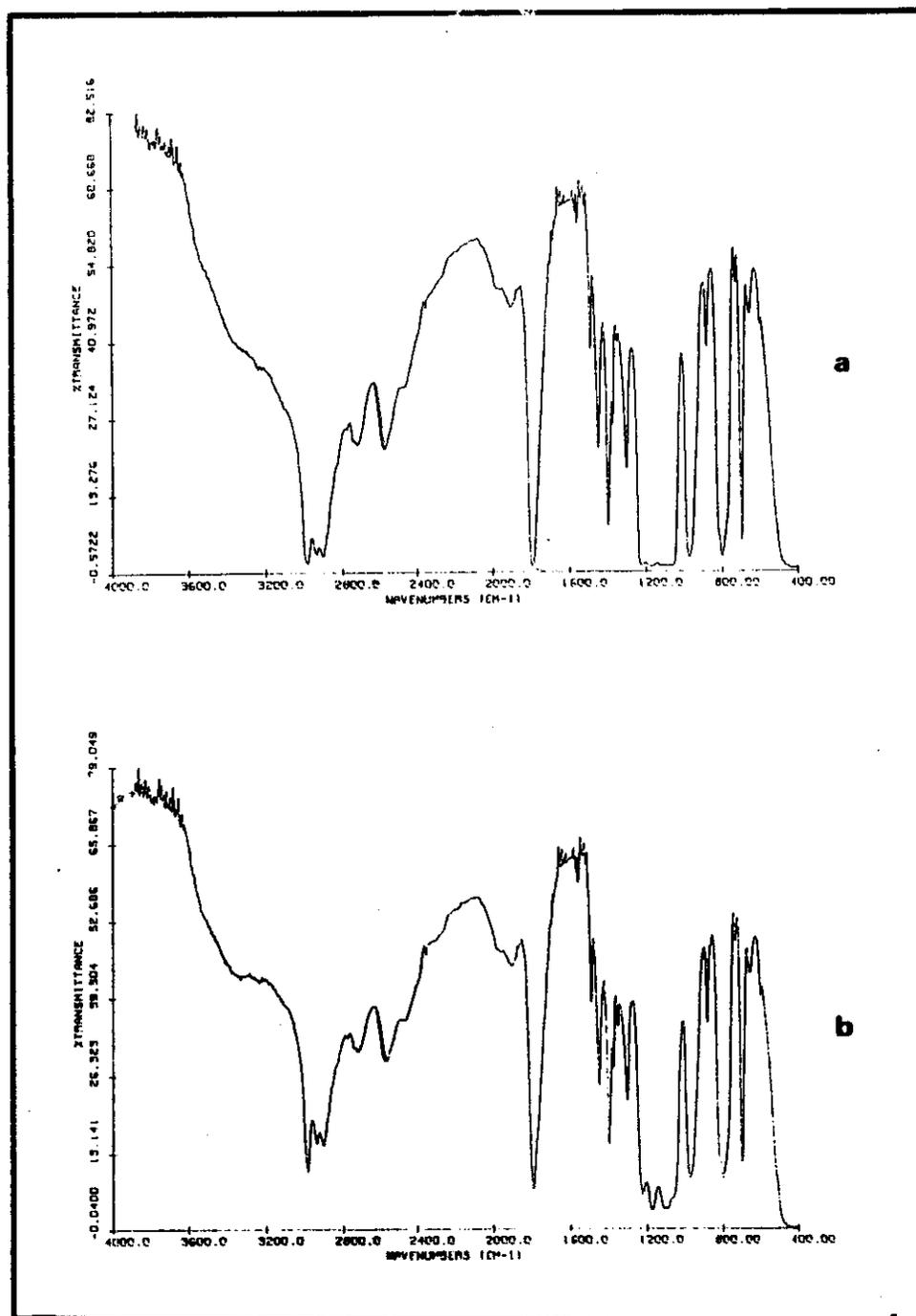


FIGURA I-1

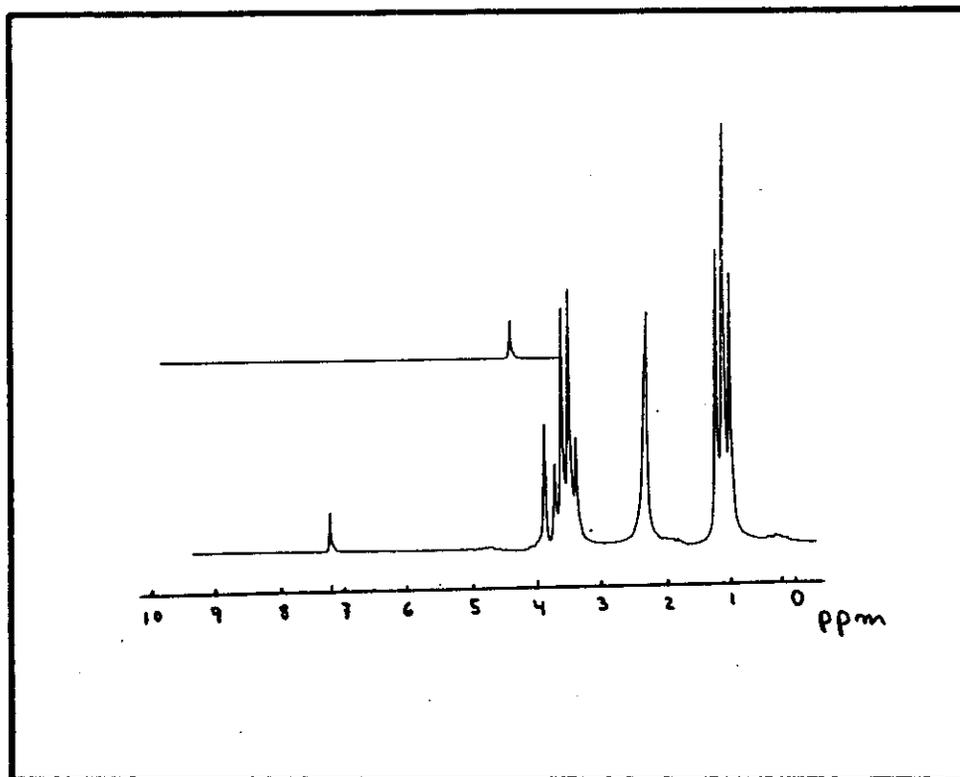


FIGURA I-2

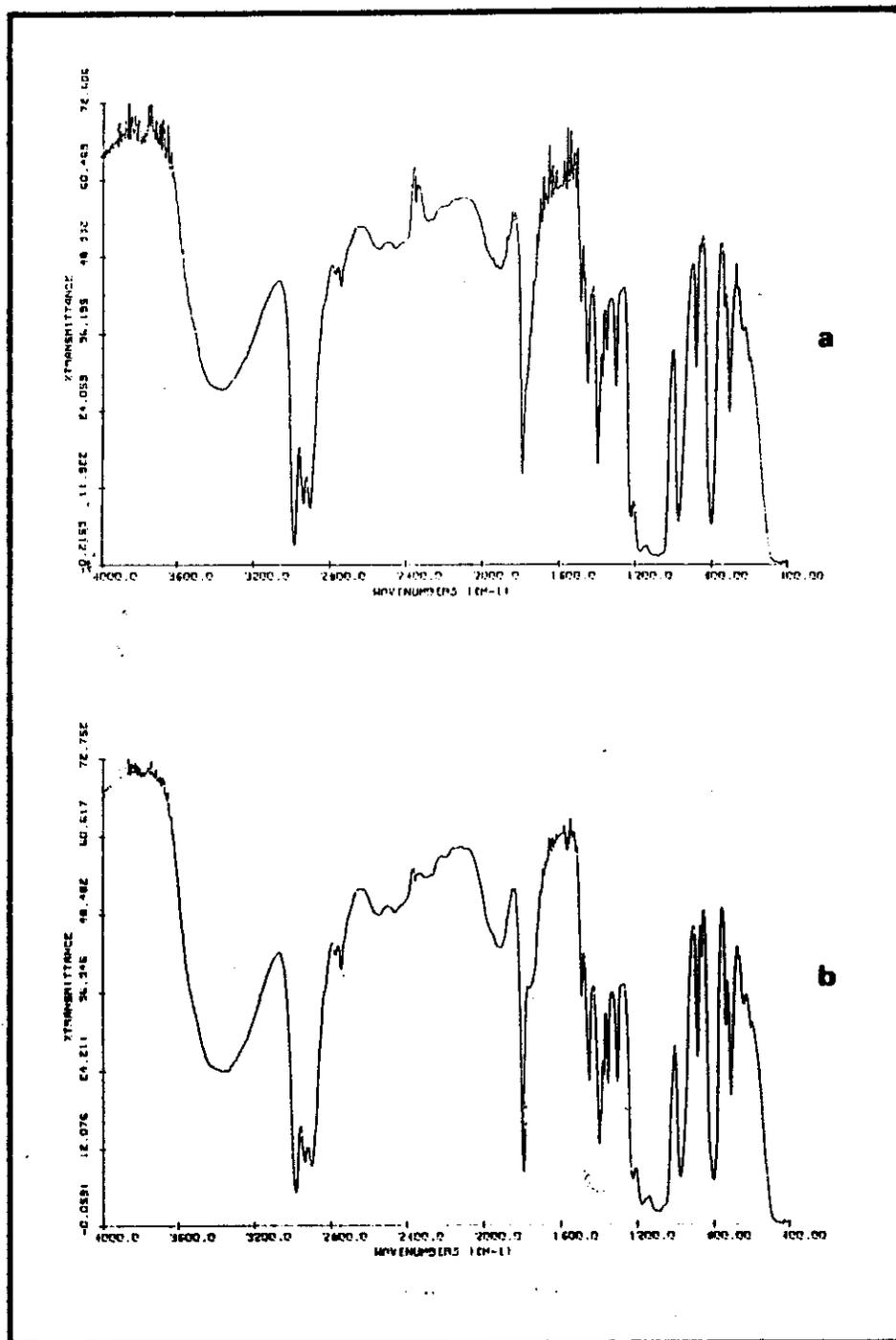


FIGURA I-3

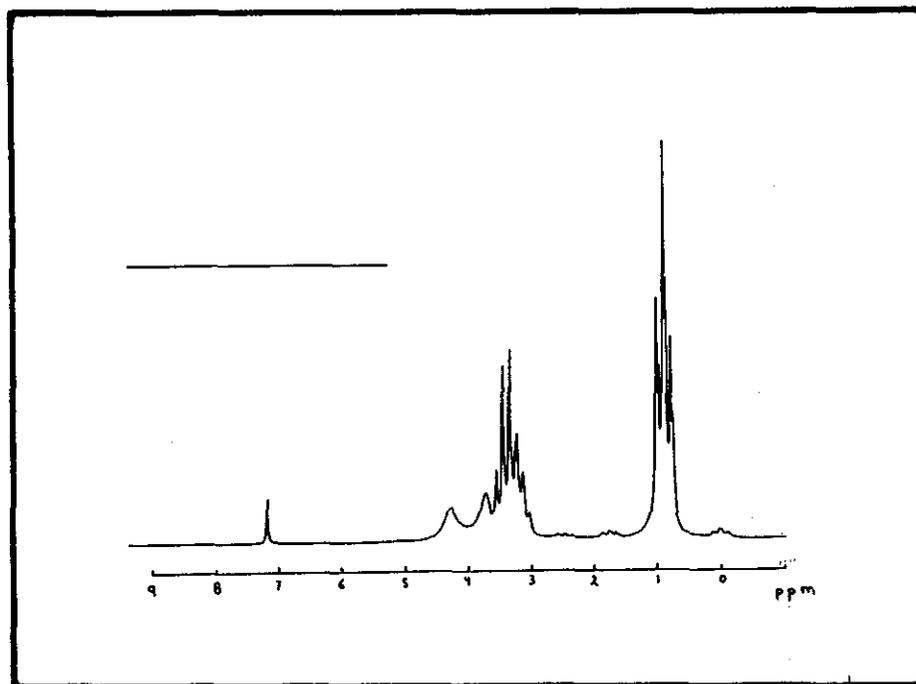


FIGURA I-4

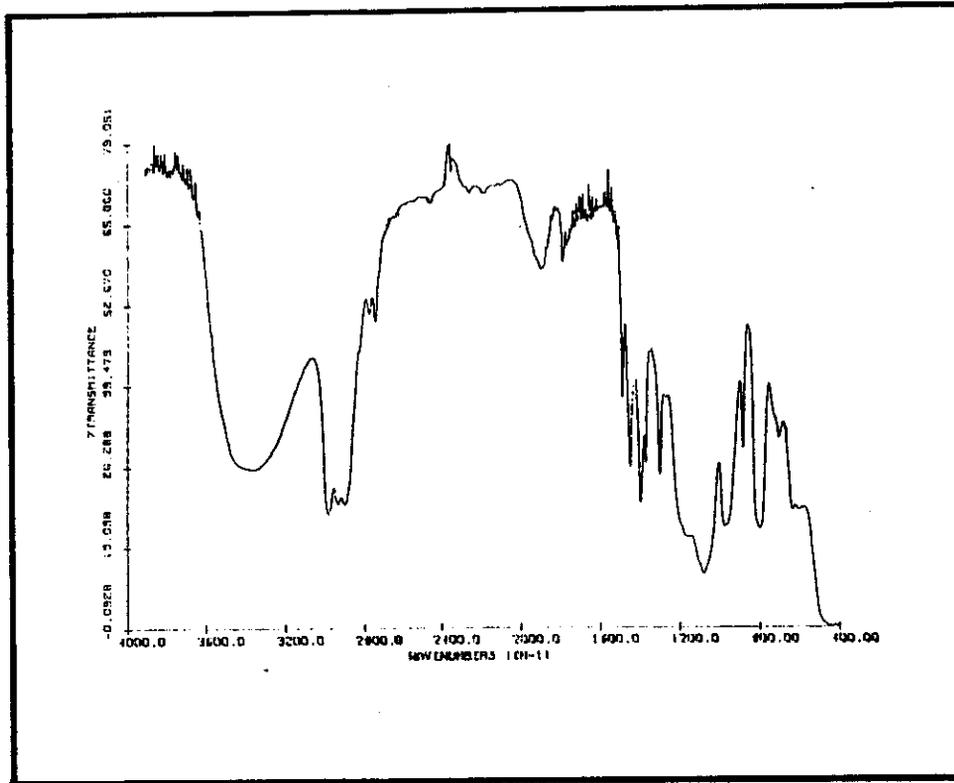


FIGURA I-5

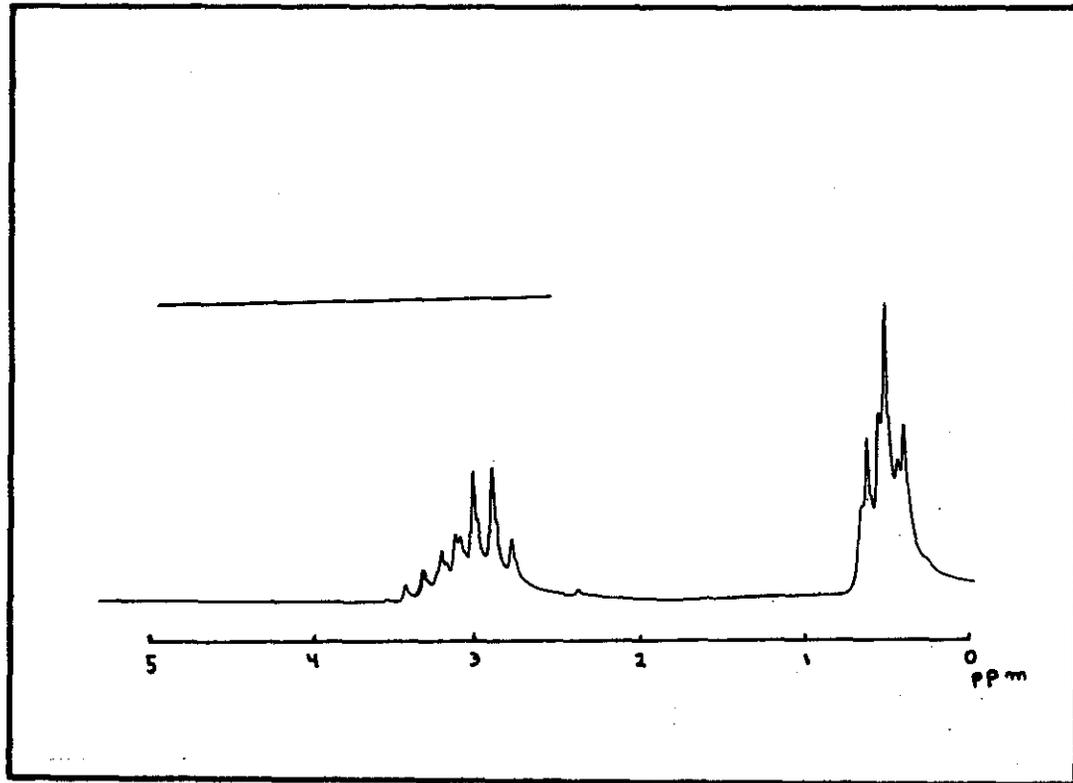


FIGURA I-6

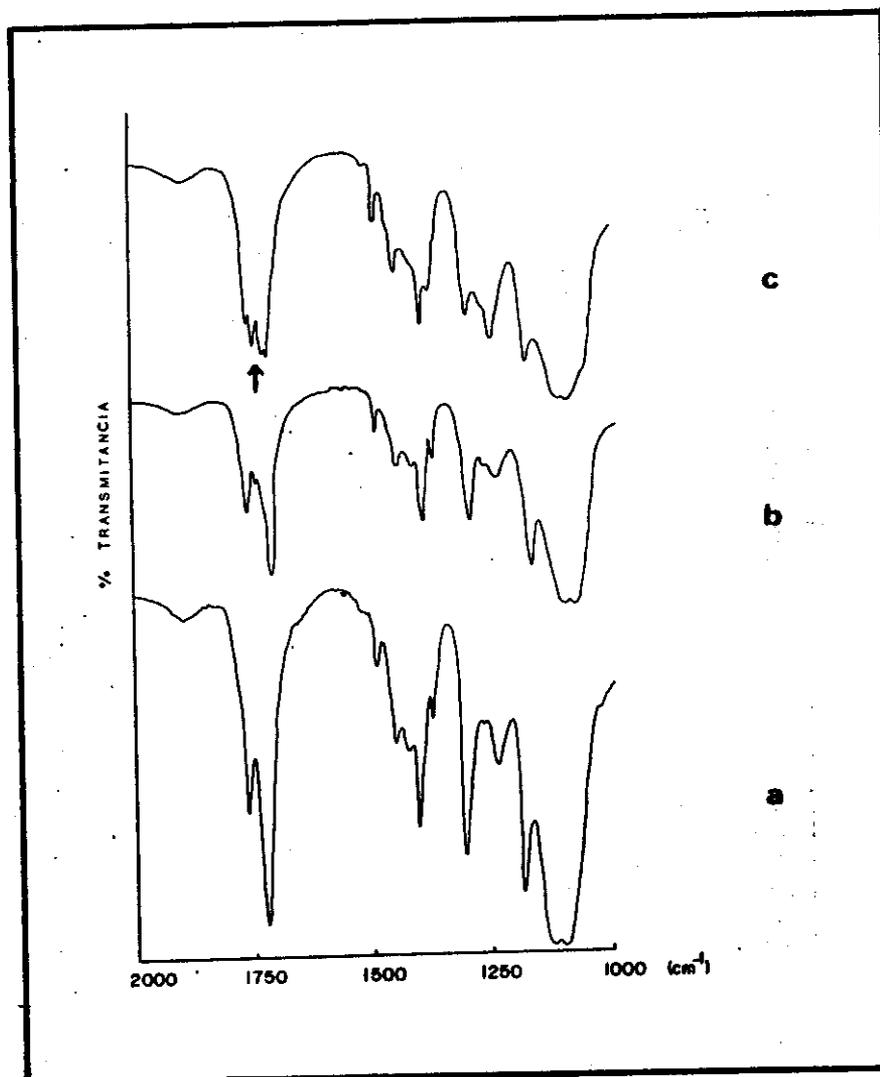


FIGURA I-7

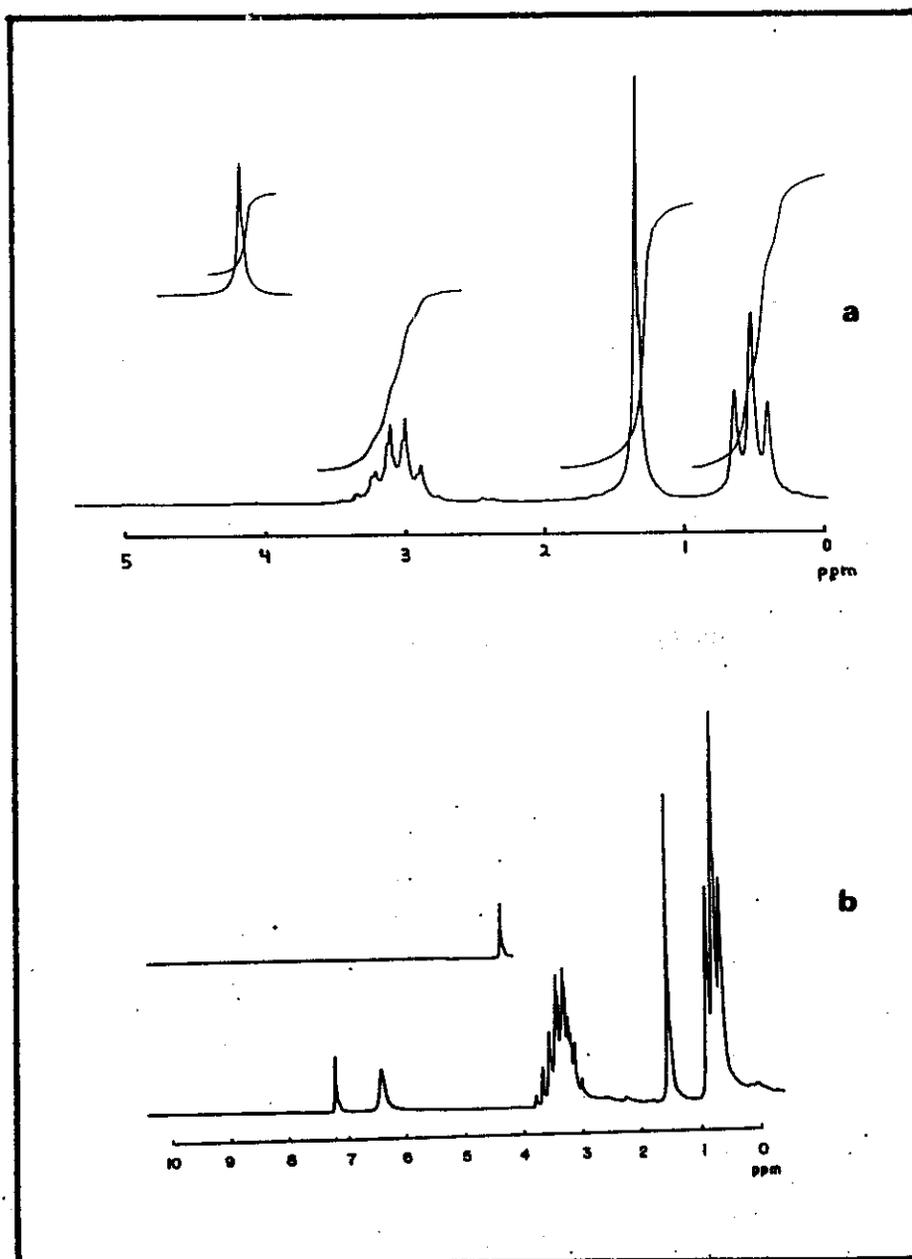


FIGURA I-8

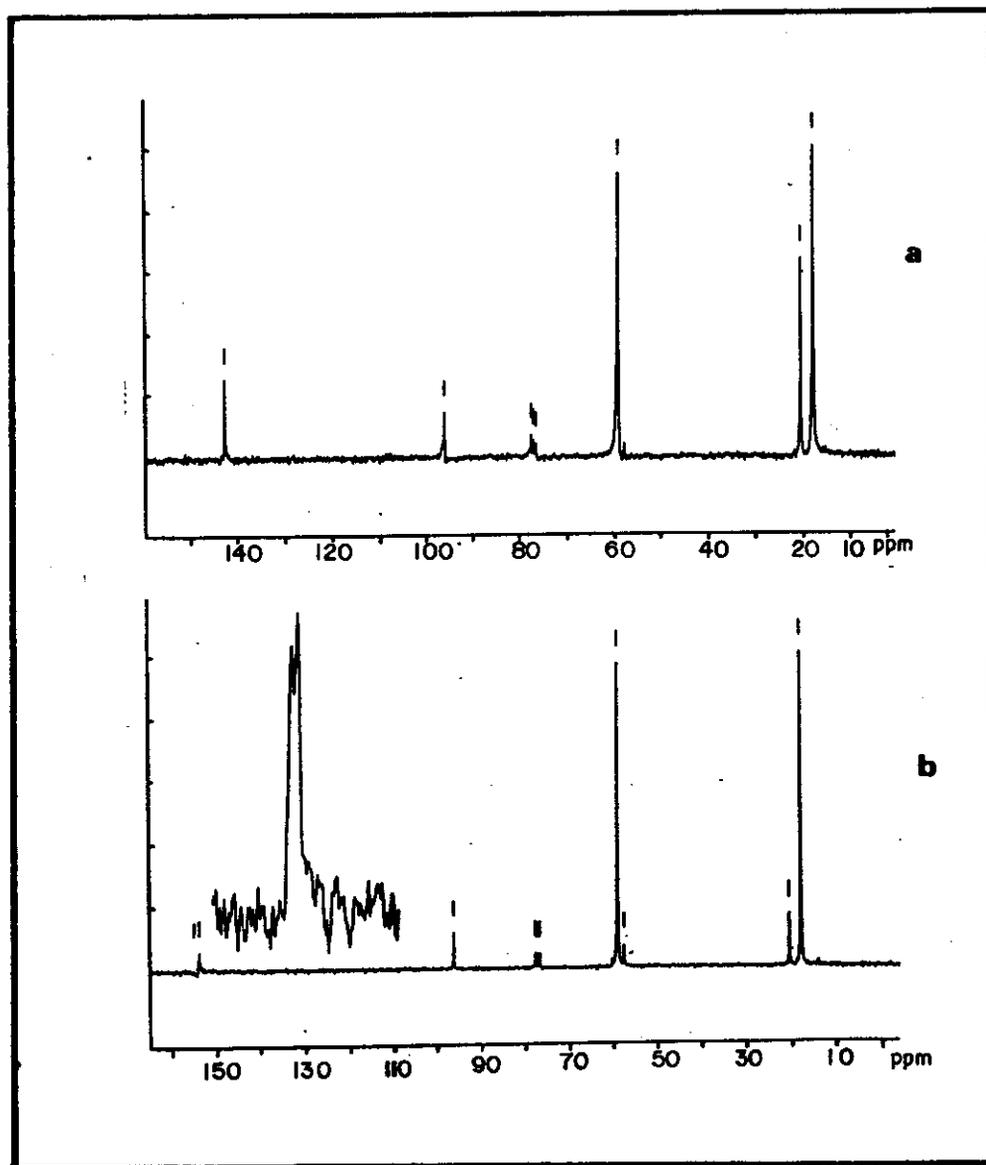


FIGURA I-9

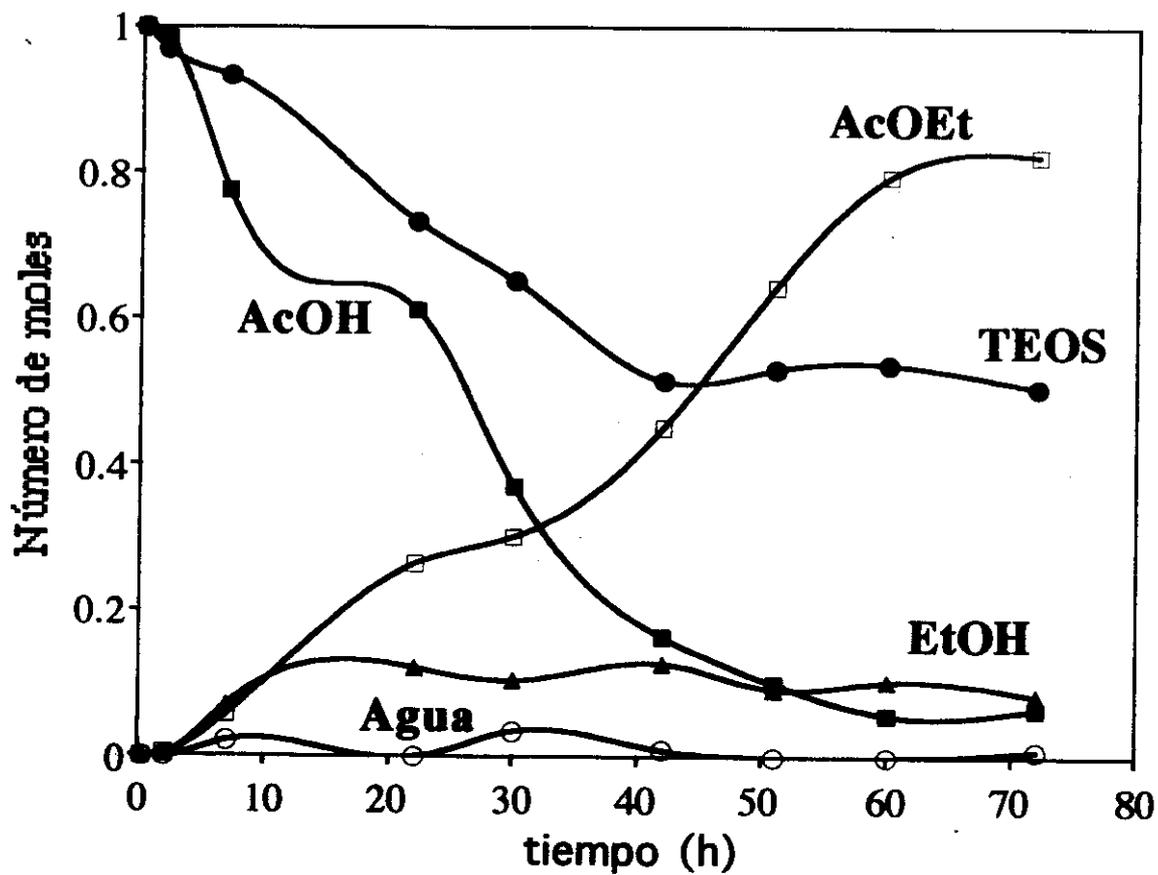


FIGURA I-10

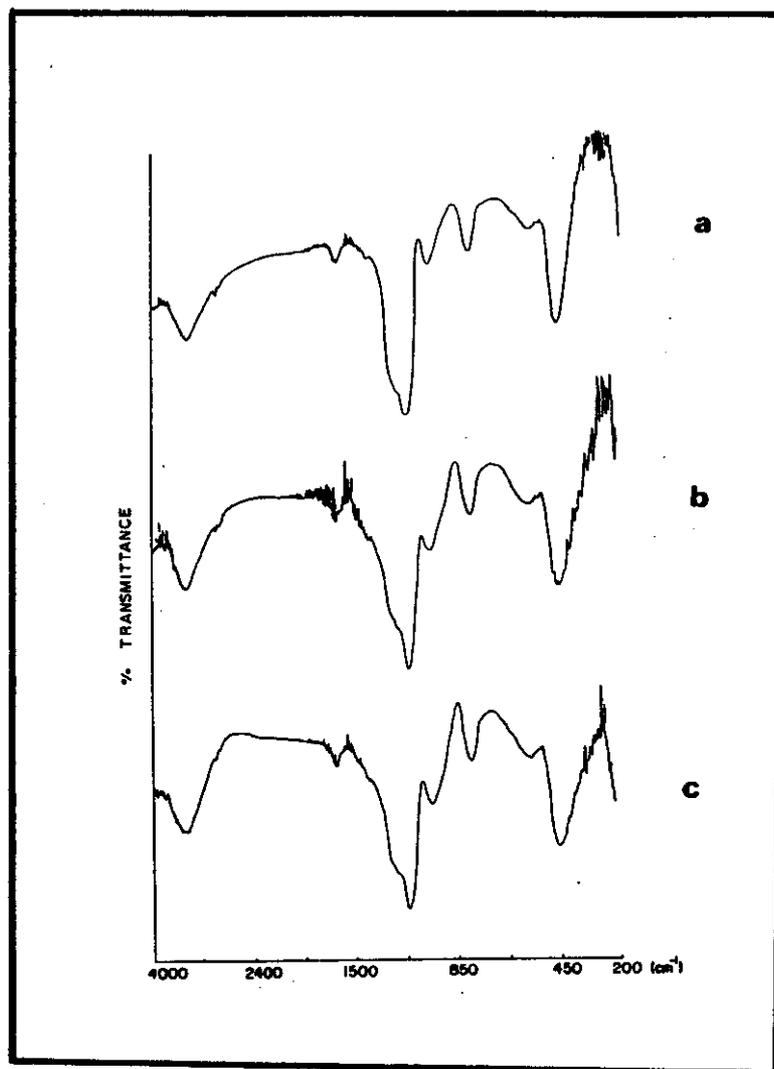


FIGURA I-11

	t_{gel} (h)	A_{Sup} (m²/g)	ρ (g/ml)
1:1	206	298	1.76
10:1	227	387	2.02
100:1	285	330	2.20

TABLA I-1

ESPECIE	$\bar{\chi}$	$\delta(G)$
Si(OEt)₄(acacH)	2.338	-0.323
Si(OEt)₃(acac)(EtOH)	2.338	0.118
Si(OEt)₄(AcOH)	2.351	-0.531
Si(OEt)₃(AcO)(EtOH)	2.351	0.175
Si(OEt)₄(Cl₃CCOOH)	2.413	-1.523
Si(OEt)₃(Cl₃CCOO)(EtOH)	2.413	0.446
Si(OEt)₄(F₃CCOOH)	2.465	-2.353
Si(OEt)₃(F₃CCOO)(EtOH)	2.465	0.673

TABLA I-2

CAPITULO II

PREPARACION DE SILICE DOPADA CON Co^{+2}

II.1 ANTECEDENTES

Como se expuso anteriormente, el proceso sol-gel, usado para preparar vidrios partiendo de alcóxidos de silicio, se ha ubicado como un método muy importante en la tecnología de vidrios debido a que es posible conseguir la preparación de materiales con alta pureza y homogeneidad a baja temperatura [25].

Aún cuando los materiales de partida necesarios para fabricar estos vidrios son más caros que los reactivos usados por el método tradicional, hay un tipo especial de vidrios que pueden ser obtenidos solamente usando el proceso sol-gel. Esto es debido a que el proceso sol-gel tiene la ventaja de que las temperaturas necesarias para llevar a cabo la densificación de los materiales para obtener un vidrio o cerámica generalmente no exceden la temperatura de transición vítrea lo que permite la preparación de materiales para aplicaciones muy específicas como recubrimientos, fibras, esponjas, etc.[7].

Durante la preparación de materiales por el método sol-gel es posible agregar de manera simple, durante el período anterior a la gelificación, iones metálicos o especies moleculares complicadas, en pequeñas cantidades, que actúan como impurezas agregadas intencionalmente; con ésto es posible modificar de manera clara las propiedades originales del óxido, haciendo posible la preparación de materiales con propiedades fijadas a priori.

Cerámicas multicomponentes pueden obtenerse fácilmente controlando las soluciones de los precursores. Estos pueden ser sales, óxidos, hidróxidos, complejos, acilatos, aminas y alcóxidos^[26].

El interés en la preparación de óxidos multicomponentes se puede comprender debido a las importantes propiedades que tienen este tipo de materiales. Utilizando alcóxidos metálicos se pueden preparar materiales con alta pureza para su uso en dispositivos electrónicos de alta tecnología^[23]. La obtención de recubrimientos sobre diferentes sustratos permite la preparación de materiales con propiedades ópticas ajustadas a diferentes requerimientos, usando óxidos multicomponentes o formando multicapas^[28]. La porosidad de los geles puede ser controlada después de los tratamientos térmicos y con esto se pueden obtener materiales con area superficial mayor a 900 m²/g y alto contenido de grupos -OH, características muy atractivas para propósitos catalíticos^[29].

La incorporación adecuada de especies tales como iones de metales de transición, permite que sus propiedades ópticas y magnéticas sean usadas para estudiar los cambios en la morfología de los materiales, ya que dichas especies son muy sensibles a su medio ambiente.

Tradicionalmente se ha supuesto que los iones de los metales de transición ocupan sitios similares en cuanto a su simetría local dentro de vidrios y cristales. Hay evidencia experimental de que algunos iones de metales de transición son complejados en silicatos y otros materiales formadores de vidrios, del mismo modo que sucede con especies en solución. Es posible estudiar detalles del medio ambiente local de iones metálicos, a través del examen cuidadoso de sus propiedades espectroscópicas.

Cuando se intenta la preparación de materiales dopados con iones metálicos, la obtención de un material con una distribución homogénea de los iones dopantes en la matriz puede ser un problema difícil y, frecuentemente, se obtienen sistemas polifásicos, que contienen fases amorfas y cristalinas segregadas^[30,31].

La caracterización estructural de un sistema en las diferentes etapas de su evolución es esencial en la síntesis de materiales cerámicos preparados por el método sol-gel.

El proceso sol-gel incluye diferentes estados de agregación desde la etapa inicial en la cual se forma un sistema coloidal hasta el secado del gel, el cual puede formar un xerogel o un sólido monolítico. En la evolución de la estructura, al pasar de un xerogel a un vidrio o cerámica es importante observar los cambios que sufre el material para poder concluir cuestiones importantes sobre la no cristalinidad o la formación de varias fases en el material.

La determinación precisa de la estructura presenta serias dificultades ya que muchas veces se tienen sistemas polifásicos con fases amorfas junto con fases cristalinas^[32]. Este tipo de problemas generalmente se presenta cuando se trata de dopar vidrios con diferentes cationes metálicos, ya que si la preparación de los materiales no se hace en forma adecuada, es muy difícil lograr un material uniforme en cuanto a su estructura.

La falta de uniformidad en la estructura de los materiales multicomponentes preparados por el proceso sol-gel proviene de que la mayoría de los cationes introducidos en la solución precursora no toman parte en la formación de la matriz del material, sino que eventualmente migran o son acarreados por el solvente hacia la superficie del gel y precipitan cuando el solvente se elimina del gel, dando como resultado xerogeles con altas concentraciones de cationes, en varias formas, en la superficie.

Un estudio estructural completo de tales sistemas deberá incluir: 1) la determinación de la estructura de la matriz y 2) la determinación de la textura del material para determinar si es o no polifásica.

La estructura de la matriz puede ser determinada por métodos de difracción y métodos espectroscópicos. Los primeros incluye difracción de rayos X y neutrones y los segundos, espectroscopías IR, Raman, electrónica y de RMN.

La textura de los materiales puede ser determinada por medida de la densidad aparente, porosidad, área superficial y microscopía electrónica.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos acerca de la estructura y la textura de vidrios de SiO₂ dopados con iones Co⁺² los cuales fueron agregados al sistema a partir de diferentes sales (nitrato, cloruro, acetato y acetylacetonato).

Las características estructurales de los materiales se determinaron por espectroscopía electrónica e IR. La textura de los mismos se determinó por medidas de densidad aparente y area superficial.

II.2 PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 SINTESIS

En general, las condiciones empleadas en la síntesis, se ajustaron a modo de obtener geles. Las sales de cobalto(II) usadas en este trabajo fueron $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Los materiales fueron sintetizados mezclando, a temperatura ambiente, una solución preparada con 4 mol de agua deionizada, 2 mol de etanol y 0.0025 mol de la sal correspondiente. Sobre esta solución se agregó otra preparada con 2 mol de etanol y 1 mol de TEOS. Para la muestra preparada con acetilacetonato de cobalto(II) la sal (0.0025 mol) fue primero disuelta en 4 mol de etanol, posteriormente se agregaron 4 mol de agua y por último se agregó 1 mol de TEOS.

Para la formación de los geles, la mezcla de reacción se dejó gelar a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. Los tiempos de gelación se muestran en la tabla II-1. El tiempo de gelación fue definido como el tiempo en el cual la muestra no fluía cuando el recipiente se inclinaba 45° por 2 minutos.

Las muestras obtenidas fueron secadas a 80°C por 72 h. Los xerogeles obtenidos fueron divididos en porciones que fueron calentadas a 300 y 800°C por 24 h. Los materiales dopados fueron pulverizados en un mortero de ágata.

II.2.2 CARACTERIZACION

Los espectros infrarrojos se determinaron en un aparato Nicolet MX-1 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr.

Los espectros electrónicos de los sólidos se determinaron en la región UV-Visible-IR cercano en un espectrómetro Cary 17-D equipado con una celda de reflectancia difusa. Como referencia se usó óxido de magnesio recién preparado.

Los valores del momento magnético de las muestras fueron medidos por el método de Faraday usando una electrobalanza Cahn y un electroimán Cahn/Ventron modelo M7C 60-300VE. Las referencias usadas fueron $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

La determinación del área superficial de los materiales se efectuó por adsorción de nitrógeno en un aparato Micromeritics modelo FS II 2300.

La densidad se midió por el método picnométrico usando etanol anhidro como líquido de mojado.

II.3 RESULTADOS

Los resultados mostrados en la tabla II-1 indican que existe una fuerte dependencia del tiempo de gelación de los materiales con respecto al anión que acompaña a cobalto. Los tiempos de gelación más cortos se presentan con acetato (102 h) y acetilacetato (96 h) y, por otro lado, entre las muestras preparadas con cloruro (287 h) y nitrato (282 h) no existe una diferencia notable. Además, la densidad y el área superficial de los xerogeles dependen de manera notable del tipo de anión, ya que como puede observarse de la tabla II-1, los

II.2.2 CARACTERIZACION

Los espectros infrarrojos se determinaron en un aparato Nicolet MX-1 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr.

Los espectros electrónicos de los sólidos se determinaron en la región UV-Visible-IR cercano en un espectrómetro Cary 17-D equipado con una celda de reflectancia difusa. Como referencia se usó óxido de magnesio recién preparado.

Los valores del momento magnético de las muestras fueron medidos por el método de Faraday usando una electrobalanza Cahn y un electroimán Cahn/Ventron modelo M7C 60-300VE. Las referencias usadas fueron $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

La determinación del área superficial de los materiales se efectuó por adsorción de nitrógeno en un aparato Micromeritics modelo FS II 2300.

La densidad se midió por el método picnométrico usando etanol anhidro como líquido de mojado.

II.3 RESULTADOS

Los resultados mostrados en la tabla II-1 indican que existe una fuerte dependencia del tiempo de gelación de los materiales con respecto al anión que acompaña a cobalto. Los tiempos de gelación más cortos se presentan con acetato (102 h) y acetilacetato (96 h) y, por otro lado, entre las muestras preparadas con cloruro (287 h) y nitrato (282 h) no existe una diferencia notable. Además, la densidad y el área superficial de los xerogeles dependen de manera notable del tipo de anión, ya que como puede observarse de la tabla II-1, los

materiales preparados con las sales cuyos aniones ocupan la esfera de coordinación del cobalto presentan densidades menores y áreas superficiales mayores.

Los resultados de espectroscopía infrarroja se presentan en las figuras II-1 a II-4. Estos espectros muestran las bandas características para SiO_2 vítreo^[33,34] con algunas otras bandas correspondientes a oxígenos no enlazados, residuos orgánicos y agua residual^[35]. Los espectros muestran bandas alrededor de 1090, 802 y 470 cm^{-1} , las cuales se pueden asignar a estiramiento Si-O, deformación de ciclos Si-O-Si-O y balanceo O-Si-O respectivamente. Además, los espectros de los materiales tratados a 80 y 300 °C presentan un par de bandas alrededor de 950 y 565 cm^{-1} que se relacionan con vibraciones características de grupos que contienen oxígenos no enlazados^[35]. Estas bandas desaparecen cuando las muestras son tratadas a 800 °C, debido a que la estructura sufre un rearrreglo disminuyendo el número de grupos no enlazados.

Los xerogeles obtenidos a partir de cloruro y nitrato presentan un contenido menor de materia orgánica que aquellos preparados con acetato y acetylacetonato. Esto puede notarse por el tamaño relativo de las bandas cerca de 2900 y 1390 cm^{-1} las cuales se asignan a vibraciones de alargamiento y deformación de grupos C-H respectivamente. Estas bandas se deben a residuos orgánicos producto de la hidrólisis y condensación incompletas de los grupos Si-OEt. Estas bandas desaparecen para los materiales tratados a 800 °C debido a la carbonización y posterior oxidación de estos residuos orgánicos.

Las bandas que aparecen en 3450 y 1630 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de alargamiento del grupo O-H y a agua molecular respectivamente. Estas bandas disminuyen en intensidad conforme aumenta la temperatura a la cual son tratados los materiales, debido a la eliminación de agua adsorbida y agua que se desprende como resultado de la condensación de grupos silanol^[36]. Mientras que la banda correspondiente a agua desaparece casi completamente, la asignada a la presencia de grupos O-H permanece aún después de calentar a 800 °C. La intensidad relativa de esta banda en materiales tratados a 800 °C indica que la cantidad de grupos -OH residuales es mayor en muestras preparadas con nitrato y cloruro que

en los materiales obtenidos a partir de acetato y acetilacetato. La presencia de una pequeña cantidad de agua en los materiales calentados a 800 °C, mostrada por la banda de aproximadamente 1630 cm⁻¹, se atribuye a agua atrapada en los poros^[37].

Por otro lado, la tabla II-1 muestra los valores de susceptibilidad magnética y el valor del momento magnético efectivo μ_{ef} (en magnetones de Bohr), calculado para los materiales tratados a una temperatura de 800 °C. Las correcciones diamagnéticas fueron calculadas de acuerdo a Mulay^[38]. Los valores de μ_{ef} casi no presentan desviaciones con respecto al valor esperado para Co⁺². El valor calculado a partir del espín solamente μ_{so} para una configuración d⁷ es 3.87 magnetones de Bohr (μ_B) y el observado experimentalmente está en el intervalo 4.4-5.2 μ_B ^[38]. Las muestras preparadas en este trabajo presentan valores entre 4.22 y 4.48 μ_B que pueden ser considerados como aceptables, e indicadores de la presencia de iones cobalto en estado de oxidación +2.

Los espectros electrónicos obtenidos en la región UV-Visible-IR cercano del espectro se presentan en las figuras II-5 a II-8. Para los materiales preparados a partir de cloruro puede observarse que la muestra calentada a 80 °C presenta una banda ancha en 605 nm con un hombro en aproximadamente 485 nm, que pueden atribuirse a Co⁺² en simetría octaédrica^[39,40], después del tratamiento a 300 °C nuevamente aparece sólo una banda en aproximadamente 685 nm que se puede considerar como debida a Co⁺² en simetría octaédrica^[39]. Posteriormente, con el tratamiento a 800 °C, se observa una banda centrada en aproximadamente 690 nm con hombros en 585 y 755 nm, que corresponde a la posible formación de CoCl₂^[41].

Para los materiales preparados con nitrato, puede observarse que la muestra calentada a 80 °C presenta una banda en 570 nm con un hombro en aproximadamente 700 nm. Después de calentarla a 300 °C el espectro muestra una banda en 630 nm, que se desplaza ligeramente a 605 nm después de calentar a 800 °C. Estas bandas se pueden atribuir a Co⁺² en simetría octaédrica debido a la formación de CoO^[39].

Las muestras preparadas con acetato y acetilacetato presentan un comportamiento muy semejante. Los xerogeles presentan bandas en aproximadamente 750 y 400 nm. Cuando los materiales son calentados a 300°C, la banda de alrededor de 400 nm desaparece y el espectro muestra una banda cerca de 650 nm con un hombro alrededor de 780 nm. Cuando las muestras se calientan a 800°C, los espectros muestran una banda cerca de 585 nm con un hombro ancho alrededor de 750 nm. La primera banda es característica de Co^{+2} en simetría tetraédrica^[39] con iones O^{2-} en la esfera de coordinación.

IV DISCUSION DE RESULTADOS

Se encontró que los tiempos de gelación son más cortos cuando se usan acetato y acetilacetato que cuando se usan cloruro y nitrato. Esto puede ser debido más que a un efecto del anión^[42], a un cambio en el pH del sistema, ya que las mezclas de reacción preparadas con cloruro y nitrato presentan valores bajos de pH (alrededor de 5) mientras que las preparadas con acetato y acetilacetato presentan valores alcalinos (alrededor de 8). Los resultados obtenidos de área superficial y densidad parecen apoyar esta suposición.

Por otro lado, los materiales preparados con cloruro y nitrato parecen presentar una menor cantidad de grupos orgánicos residuales, comportamiento mostrado por sólidos preparados en condiciones ácidas. Además, la cantidad de grupos OH residuales también es mayor en estas muestras.

Después del tratamiento térmico a 800°C los espectros muestran que las estructuras de las red son prácticamente idénticas a aquellas de la sílice preparada por el método de fusión^[35].

Con respecto a los iones Co^{+2} se puede mencionar que los datos de susceptibilidad magnética parecen indicar que aun después de los tratamientos térmicos, estos iones se

mantienen en el mismo estado de oxidación. Por otro lado, los resultados de espectroscopía electrónica indican que cuando los iones Co^{+2} se agregan como cloruro o nitrato, estos son segregados a la superficie del material y después de que los sólidos son tratados a 300°C dichos iones ya no presentan cambios sustanciales en su medio ambiente. Esto puede ser confirmado por las pocas variaciones que muestran las señales en la región visible cuando los materiales son calentados a 300 y 800°C .

Por otro lado, los materiales preparados con acetato y acetilacetato parece ser que contienen los iones Co^{+2} dentro de la red de sílice. Esto es algo que puede ser confirmado por el comportamiento de las señales presentadas por ambos materiales. Después de calentar a 300°C , las señales sufren cambios notables indicando que los iones cobalto alteran su medio ambiente y estos cambios son aun más marcados cuando los materiales se calientan a 800°C . Esto es muy indicativo ya que durante este tratamiento térmico es cuando la red sufre los cambios más notables en cuanto a su estructura, y estos cambios obviamente alterarán los niveles de energía de los iones que se encuentran en la red.

PIES DE FIGURA

FIGURA II-1

En esta figura se presentan los espectros infrarrojos para la muestra preparada a partir de cloruro, tratada a diferentes temperaturas; 80°C (a), 300 °C (b) y 800°C (c). Como puede observarse casi no se presentan grupos orgánicos residuales, pero aun después de calentar a 800°C, todavía quedan grupos OH.

FIGURA II-2

Aquí se presentan los espectros infrarrojos de la muestra preparada a partir de nitrato, calentada a: 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Puede notarse que hay pocos grupos orgánicos residuales y la presencia de grupos OH después de calentar a 800°C.

FIGURA II-3

Esta figura muestra los espectros infrarrojos para el material preparado a partir de acetato. La muestra fue tratada a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Aquí la muestra presenta mayor cantidad de materia orgánica residual y menor cantidad de grupos OH residuales.

FIGURA II-4

Esta figura muestra los resultados de espectroscopía infrarroja para la muestra preparada a partir de acetilacetato. Esta muestra fue tratada a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Estos espectros indican la presencia de grupos orgánicos residuales y una pequeña cantidad de grupos OH.

FIGURA II-5

Aquí se presentan los espectros electrónicos del material preparado con cloruro calentado a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Como se puede notar, después de calentar a

300°C y 800°C, no existe prácticamente ninguna diferencia entre los espectros (a) y (b), lo que parece indicar que los iones cobalto se encuentran segregados en la superficie del material.

FIGURA II-6

Esta figura muestra los resultados de espectroscopía electrónica para la muestra preparada con nitrato y calentada a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Aquí nuevamente se presentan muy pocas diferencias entre los espectros de las muestras calentadas a 300°C y 800°C. Esta observación se puede interpretar pensando que en el material los iones cobalto se encuentran en la superficie.

FIGURA II-7

Aquí se presentan los resultados de espectroscopía electrónica para la muestra preparada con acetato calentada a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Puede observarse claramente que la simetría local de los iones cobalto cambia notablemente con los tratamientos térmicos. Esto indica que estos iones se encuentran dentro de la red de los materiales.

FIGURA II-8

Esta figura muestra los espectros electrónicos para el material preparado partiendo de acetilacetato y calentado a 80°C (a), 300°C (b) y 800°C (c). Este material presenta las mismas características espectroscópicas que el preparado con acetato, lo que parece indicar que en este caso los iones cobalto también se encuentran ubicados dentro de la red.

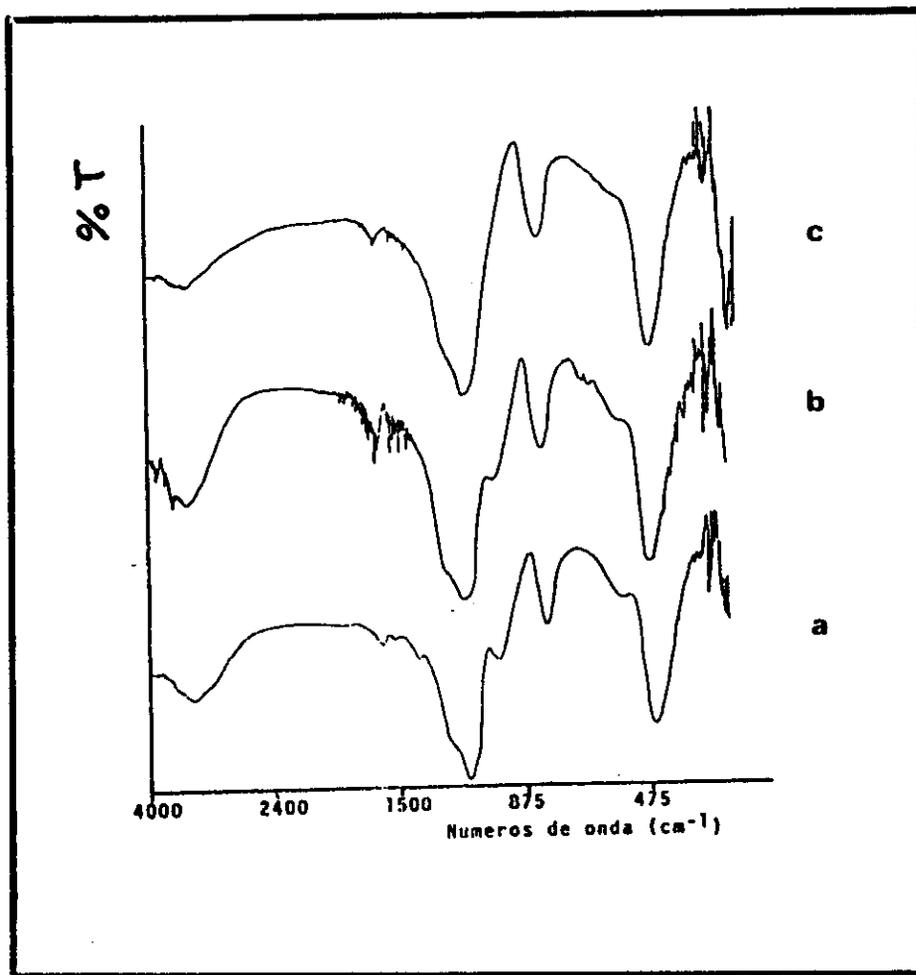


FIGURA II-1

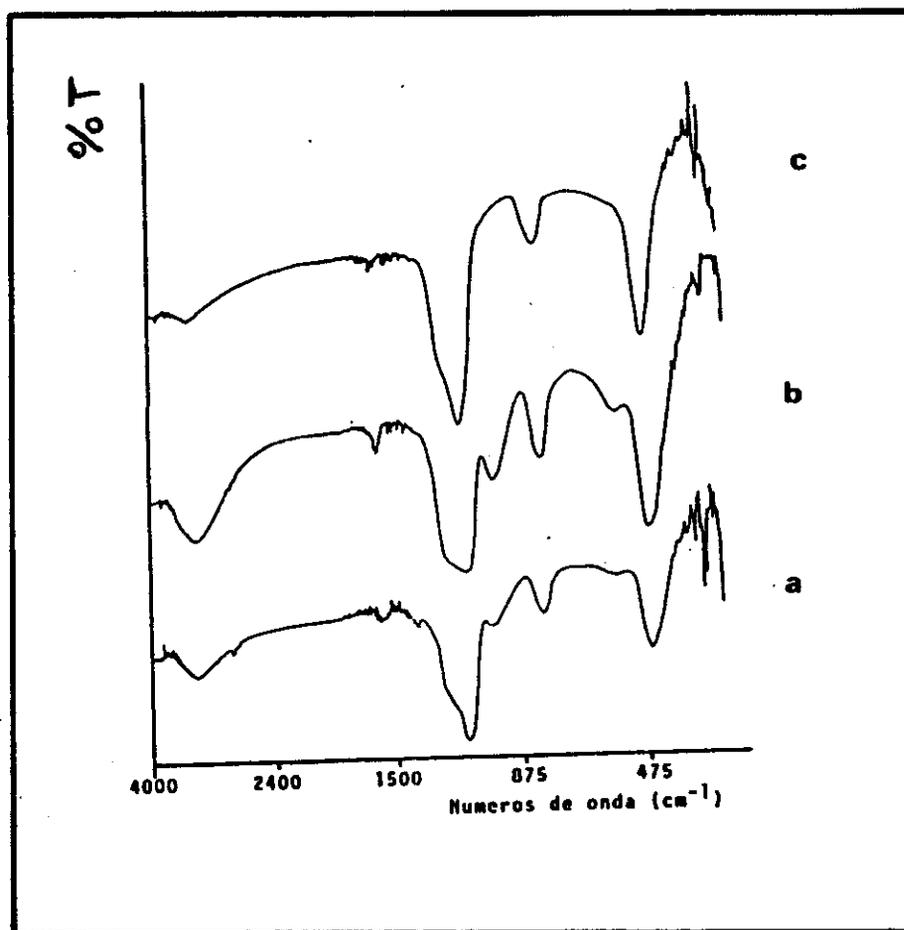


FIGURA II-2

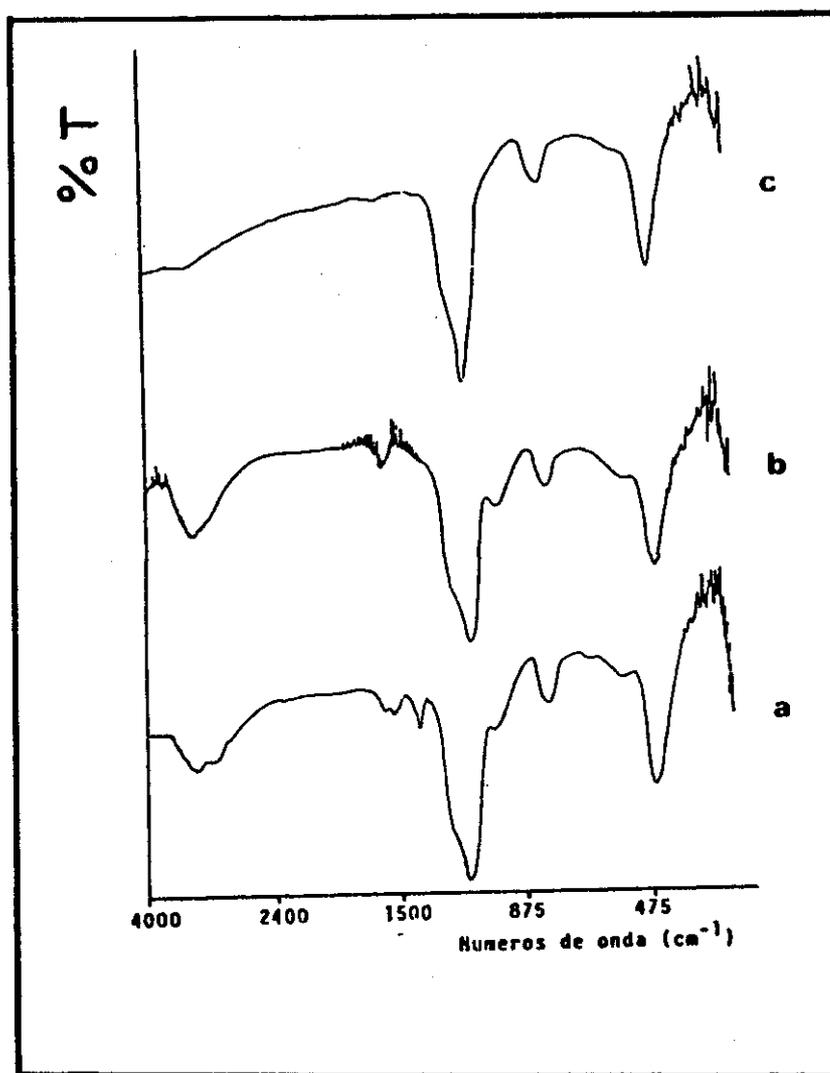


FIGURA II-3

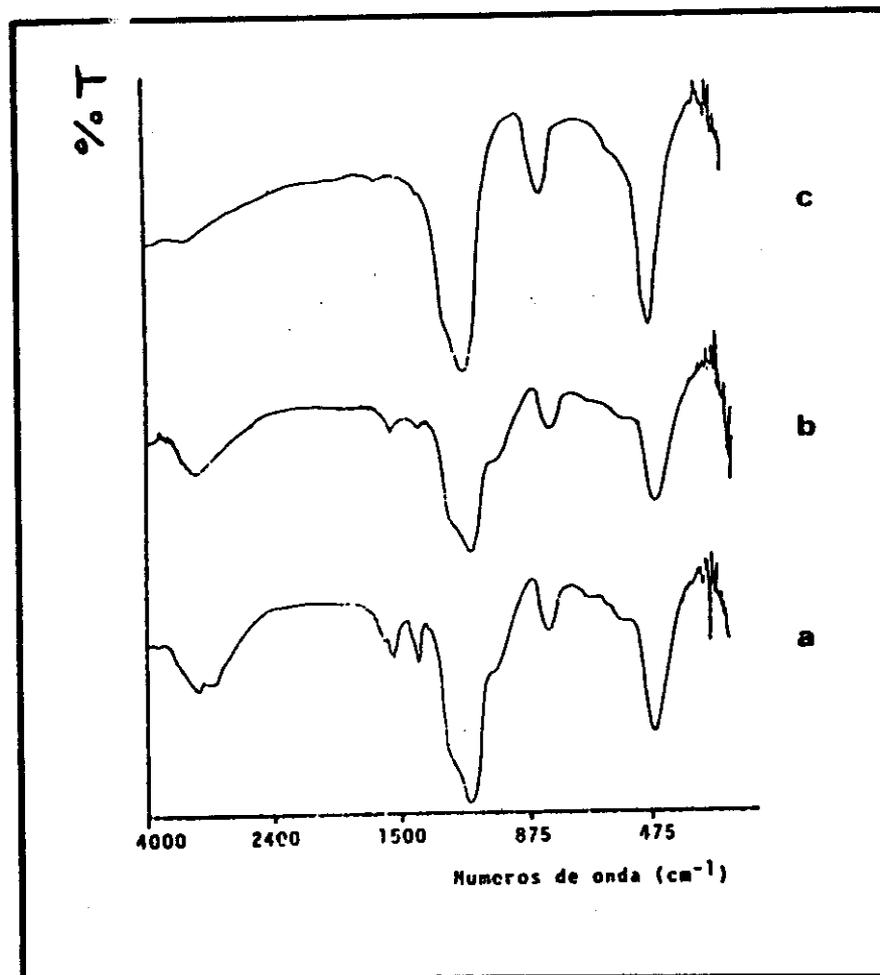


FIGURA II-4

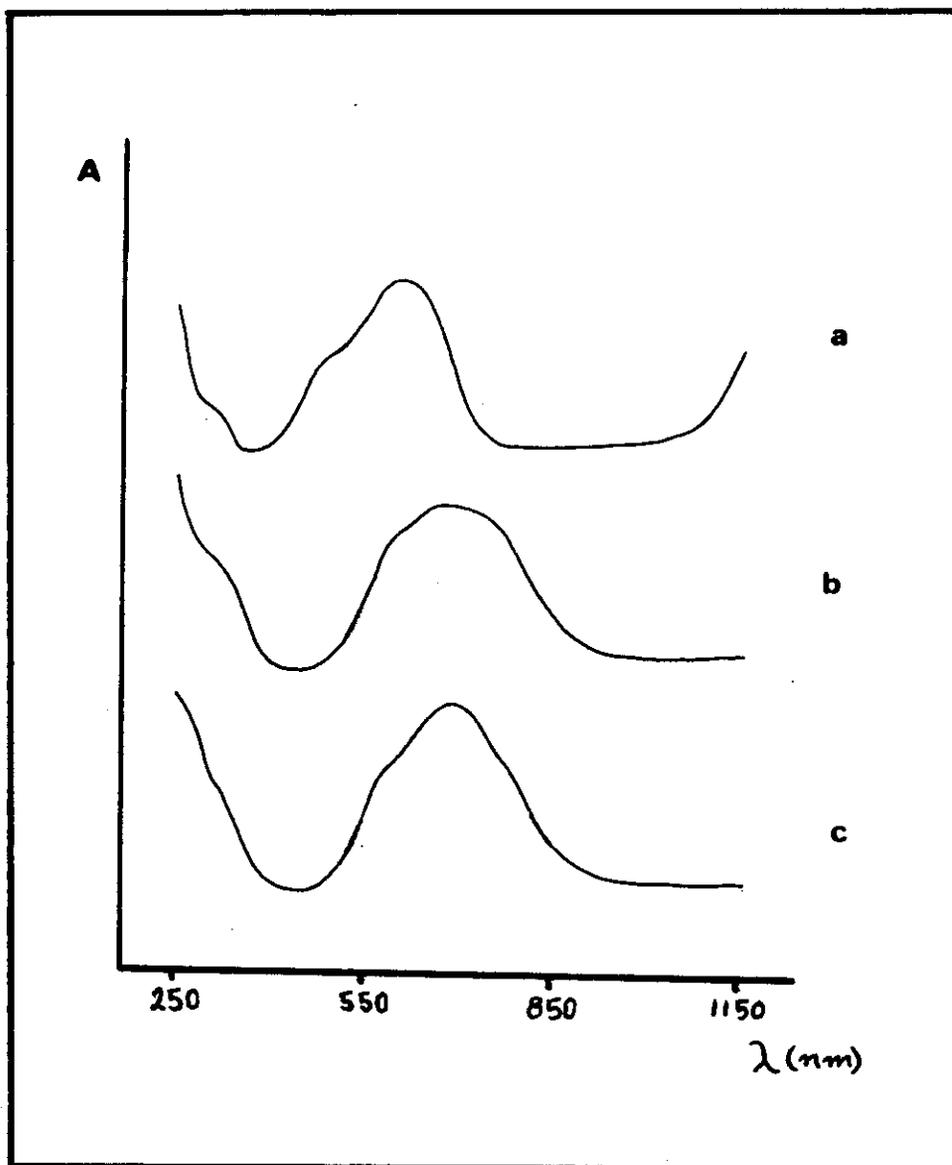


FIGURA II-5

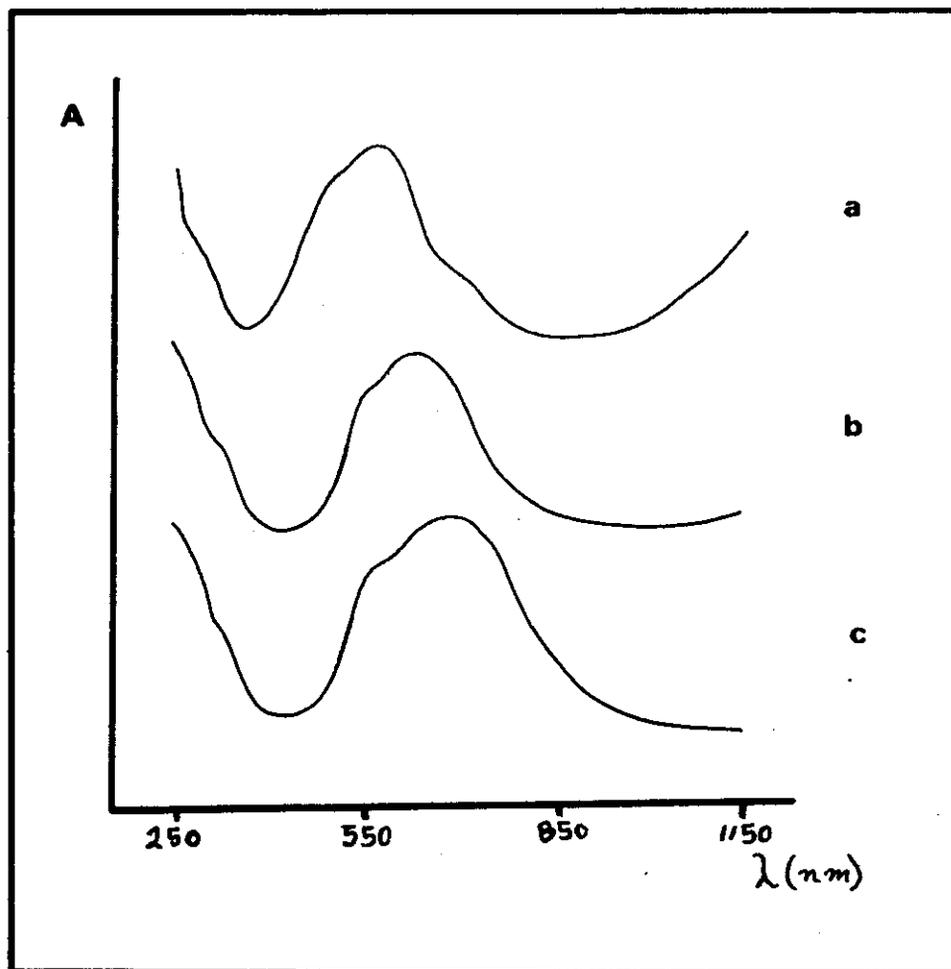


FIGURA II-6

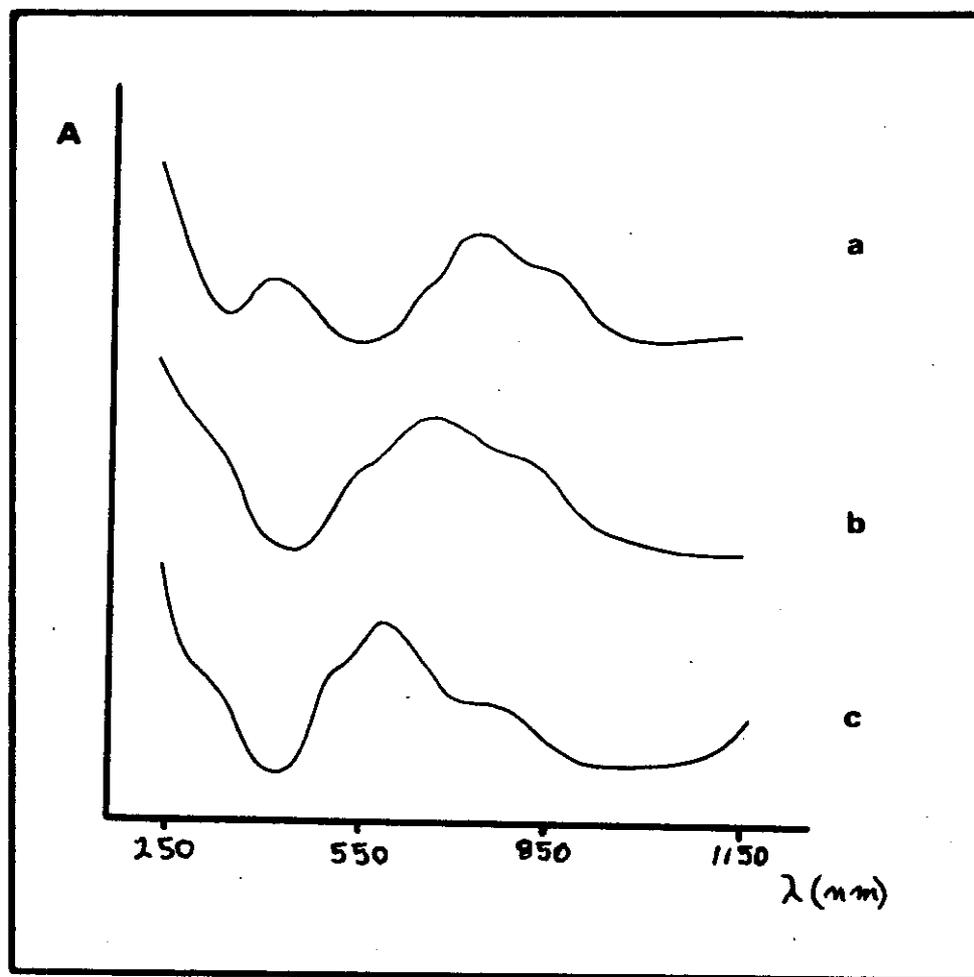


FIGURA II-7

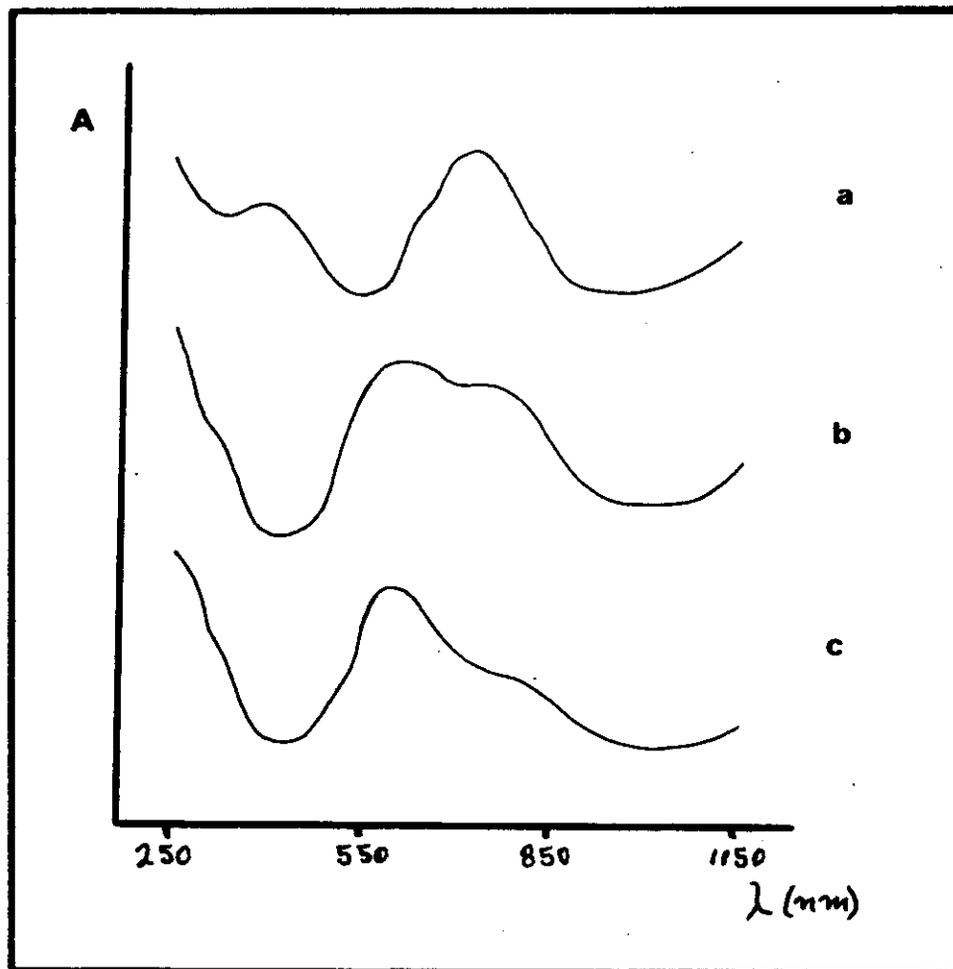


FIGURA II-8

	t_{gel} (h)	A_{Sup} (m²/g)	ρ (g/ml)	μ_{ef} (μB)
NO₃⁻	251	184	2.15	4.37
Cl⁻	258	273	2.07	4.22
AcO⁻	102	375	1.85	4.48
acac⁻	96	356	1.93	4.35

TABLA II-1

CAPITULO III

ESTUDIO SOBRE LA ESTABILIDAD Y CRECIMIENTO DE PARTICULAS DE SILICE POR DISPERSION DE LUZ DINAMICA

III.1 ANTECEDENTES

El proceso sol-gel ha alcanzado gran importancia en ciencia de materiales, debido a que permite obtener productos con propiedades muy interesantes. Además de que permite obtener vidrios con alta pureza y homogeneidad a bajas temperaturas, es posible incorporar en el vidrio casi cualquier tipo de ion metálico agregando la sal apropiada^[25]. Por otro lado, este proceso permite el control de la estructura de los materiales por medios químicos, controlando la morfología de las partículas del sol, lo que hace posible obtener materiales con propiedades determinadas^[3,25]. Controlando la estructura, es posible obtener materiales que contienen partículas con dimensiones de 1 a 10 nm. La tendencia actual hacia la obtención de materiales de alta tecnología es controlar la estructura de los mismos por medios químicos^[3,43], lo que hace del proceso sol-gel, una de las técnicas más adecuadas para lograrlo debido a que permite controlar la estructura de los materiales por medio de diferentes formas: cambiando el tamaño de partícula, la morfología, la densidad, la porosidad, la forma (fibras, recubrimientos, etc.), la pureza (dopando el material con iones metálicos), etc.

El tipo de procesado que se da a los materiales preparados por el método sol-gel depende del gel precursor^[44]. Por ejemplo, la estructura del gel determina el encogimiento y el grado en el cual los componentes volátiles escapan del material. Para reducir tales

problemas, se pueden usar aditivos para el control de secado (DCCA) los cuales producen en el gel una estructura más abierta. A nivel atómico, el colapso de una estructura polimérica durante la calcinación, y la distribución en el tamaño y secuencia de ciclos y otras estructuras (como en el caso de SiO_2), también dependen de la estructura inicial del gel. En las etapas finales de densificación, ocurre la ruptura de enlaces con la formación de diferentes defectos de punto, cuyo tipo y número depende también de la estructura inicial del gel. Por las razones anteriores, el conocimiento detallado de las etapas de formación del gel es muy importante si se desea preparar materiales con características estructurales bien determinadas.

La estructura que se desarrolla durante el proceso de gelación depende de variables como la velocidad de hidrólisis, la velocidad de polimerización, la funcionalidad del precursor, la concentración, el pH, etc. La estructura del gel puede ser descrita por propiedades tales como tamaño de partícula, tamaño de poro, grado de polimerización y homogeneidad en el mezclado si más de un átomo metálico está involucrado. El estudio detallado de tales parámetros es un paso importante si se desea entender la manera en la cual se desarrolla el proceso de formación de geles por el método sol-gel.

El estudio de las etapas de formación de geles de sílice por el método sol-gel se ha realizado por algunas técnicas de entre las cuales destacan dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS)^[45-47], resonancia magnética nuclear^[45,46] y espectroscopía infrarroja^[48], pero hasta la fecha en que se inició este trabajo ningún intento se había hecho para caracterizar el proceso de formación de geles de sílice por dispersión de luz dinámica (DLD). Recientemente^[5,6,49,50], esta técnica ha sido usada para medir el tamaño de partícula de soles de sílice preparados por el método sol-gel, pero no la cinética de su formación. En el Apéndice B se presenta una breve explicación de la técnica de dispersión de luz dinámica.

En esta parte del trabajo nosotros estudiamos las condiciones de estabilidad de la reacción química y la cinética de crecimiento de soles en diferentes condiciones químicas y físicas. El sistema seleccionado para efectuar este estudio fue el que contiene agua, etanol, TEOS sin modificar y acetilacetato de cobalto(II). La elección se hizo tomando en cuenta

su tiempo de gelación, la región del espectro visible donde la mezcla absorbe y su transparencia. Los parámetros que fueron modificados son: la cantidad de solvente (etanol), la concentración de agua, la concentración de sal, el pH del sistema y la temperatura. En todos los casos, el comportamiento del sistema con respecto a la estabilidad del mismo resultó tal como se predecía bajo las diferentes condiciones de reacción^[50,51].

III.2 PARTE EXPERIMENTAL

El sol fue preparado mezclando la cantidad indicada de etanol grado reactivo con el acetilacetonato de cobalto(II), la mezcla resultante se agitó hasta que la sal se disolvió completamente. Sobre esta solución se agregó la cantidad adecuada de agua y la mezcla se agitó por dos minutos. El TEOS fue agregado sin detener la agitación, y ésta se mantuvo 5 minutos más antes de someter el sistema a las diferentes condiciones de reacción. La composición molar del sistema será denotada en este Capítulo en el siguiente orden: TEOS:agua:etanol:sal de cobalto. Cuando la cantidad de sal no es especificada, significa que aparece en una relación molar [TEOS:sal] de [1:0.0025].

Diferentes condiciones de agitación fueron usadas para determinar su efecto sobre el tamaño de partícula de los soles; la velocidad del agitador fue cambiada de agitación rápida (600 rpm), media (300 rpm) hasta agitación muy suave (30 rpm).

En el conjunto de experimentos donde se varió la cantidad de etanol, ésta se cambió entre el intervalo de [1:4:4] a [1:4:15]. La cantidad de agua se varió en el intervalo de [1:1:6] a [1:5:6]. Debido a que según los resultados del Capítulo anterior el acetilacetonato de cobalto(II) acelera la reacción, la cantidad de sal también se cambió con el fin de observar su efecto sobre la estabilidad de la reacción; la cantidad de sal se varió en el intervalo de [1:4:6:0] a [1:4:6:0.0056].

Una de las variables que más afectan la reacción es el pH del sistema. El sistema elegido para estudiar el efecto del pH sobre su estabilidad fue el de relación molar [1:4:6]. El pH del sistema se ajustó a nueve valores diferentes desde su valor natural (que fue de 8.23 para la relación molar elegida) hasta 6.25. Esto se consiguió agregando al sistema suficiente solución de ácido nítrico y etanol (1:10 por volumen).

Debido a que la temperatura es otra de las variables que más afectan las condiciones de estabilidad, se seleccionaron varias temperaturas a las cuales se sometió el sistema de reacción para observar su efecto sobre la estabilidad de éste. La temperatura se varió de 23 °C (temperatura ambiente) a 76 °C (temperatura de ebullición).

El muestreo del sistema se hizo de manera regular desde el inicio de la reacción. Debido a que la técnica de dispersión de luz dinámica mide el coeficiente de difusión de las partículas dispersoras y éste depende linealmente de la temperatura (relación de Stokes-Einstein):

$$D = (kT/6\pi\eta_0R) \quad (1)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, η_0 es la viscosidad del solvente y R es el radio hidrodinámico de la partícula. Las muestras se enfrían a temperatura ambiente para asegurarse que ésta se mantiene constante durante el tiempo de medida. Adicionalmente, a temperatura ambiente la reacción procede muy lentamente, de modo que el tamaño de las partículas no cambia apreciablemente durante el tiempo que toma obtener la función de correlación correspondiente. Con este procedimiento, se observó que el tamaño de las partículas permaneció constante mientras el correlador digital tomaba los datos. En la figura III-1 se presenta una función de correlación típica tomada a un ángulo de dispersión de 90°; el tiempo de muestreo fue de 5.0×10^{-5} s y el tiempo de acumulación fue 120 s.

Como el coeficiente de difusión depende de viscosidad del solvente (ver la ecuación III-1) y como la composición de éste cambia con el tiempo, para poder calcular la viscosidad

a diferentes tiempos de reacción, medimos la cantidad de TEOS, agua y etanol conforme la reacción procedía. Estos datos fueron obtenidos usando un cromatógrafo de gases (Shimadzu modelo GC-8A) equipado con un detector de conductividad térmica y una columna de 2 m empacada con Porapak Q; la temperatura del inyector y del detector fue de 250°C. La cantidad inyectada de muestra fue de 1.0 µl. En la figura III-2 se muestra la variación en las cantidades de TEOS, agua y etanol en función del tiempo de reacción para dos diferentes concentraciones de etanol: [1:4:4] y [1:4:12]. Con los datos obtenidos por cromatografía de gases se prepararon mezclas a partir de las cuales se midió la viscosidad de corte. Estas determinaciones se realizaron en un viscosímetro capilar de Teflon diseñado por nosotros.

El aparato de dispersión de luz que se usó para medir el tamaño de partícula es muy similar al descrito en la literatura^[52]. Como fuente de luz se usó un laser de argón ($\lambda=488$ nm) de 100 mW (LEXEL modelo 75). El haz de luz fue enfocado en la celda de dispersión con un diámetro de 100 micras. Como celda de dispersión se utilizó una celda estandar de borosilicato con 1 cm de trayectoria de luz y con las cuatro caras pulidas.

La luz dispersada fue enfocada a un fototubo multiplicador (ITT modelo FW-130), cuya salida estaba conectada a un preamplificador digital, un amplificador, un discriminador y finalmente la señal fue procesada por un correlador digital (Langley-Ford modelo 1096). En todos los experimentos, la luz dispersada fue colectada a un ángulo de dispersión de 90°.

Para la técnica de dispersión de luz dinámica, los datos fueron ajustados usando los dos primeros cumulantes en una expansión de cumulantes^[54] de la función de correlación.

III.3 RESULTADOS

El estudio se inició trabajando con un sistema de relación molar [1:4:4:0.0025], sin cambio en el pH (el valor normal que da este sistema es 8.23) y en condiciones de reflujo. Se

encontró que el tamaño de las partículas del sol al inicio de la reacción fue relativamente pequeño (entre 100 y 200 nm) y este tamaño se incrementa después de pocos minutos. En seguida, el tamaño de las partículas oscila de manera periódica hasta que el radio de las partículas alcanza un valor prácticamente constante, dentro de la precisión de las medidas, durante un largo período de tiempo. El tamaño de las partículas en esta condición de estado estacionario fue de aproximadamente 200 nm, que es cercano al valor inicial del radio de las partículas.

El experimento fue repetido varias veces bajo las mismas condiciones para comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos acerca del perfil de tamaño de partícula en función del tiempo. Posteriormente, se tomó el promedio de las diferentes corridas para reducir las contribuciones aleatorias en el perfil de tamaños y para comprobar que los tiempos en los cuales aparecen los máximos son, dentro del error experimental, un efecto real de este sistema. Como puede verse de la figura III-4, el perfil promedio es similar en forma al perfil típico de uno de aquellos usados para tomar el promedio. Esto demuestra que la posición de los máximos es un efecto real del sistema bajo las condiciones de reacción usadas aquí.

En la etapa inicial de la reacción química, la dinámica del crecimiento de las partículas es muy complicada, sin embargo después de aproximadamente 150 minutos, el sistema alcanza un régimen de estado estacionario donde el tamaño de las partículas permanece invariante con el tiempo. Debido a que la intensidad dispersada depende del producto de la concentración y del peso molecular de los centros dispersores, se realizó un experimento adicional en el cual se midió la intensidad dispersada relativa en función del tiempo para una muestra seleccionada. La intensidad dispersada relativa se calculó como el cociente entre las intensidades dispersada e incidente. Como puede verse en la figura III-5 la intensidad relativa dispersada comienza a crecer linealmente con el tiempo de reacción una vez que la condición de estado estacionario es alcanzada. Como en esta región el radio de las partículas (y su peso molecular) es constante, este incremento lineal es atribuido a un incremento en el número de partículas con el tiempo hasta que el sistema llega a gelar.

La agitación juega un papel importante en la cinética de agregación de soles. Como puede observarse en la figura III-6 aun cuando los máximos permanecen en todos los casos a los mismos tiempos específicos, el tamaño de las partículas en el régimen de estado estacionario depende de la velocidad de agitación; el tamaño de las partículas se incrementa conforme la velocidad de agitación también lo hace.

De los resultados de cromatografía de gases, es posible observar, figura III-2, que la fracción de volumen de agua, etanol y TEOS cambia en función del tiempo de reacción. La cantidad de agua se reduce de 4.00 a 2.26 mol (43.5%) y la cantidad de TEOS también se reduce en un 35%, después de los primeros 150 minutos de reacción.

Dado que el coeficiente de difusión depende de la viscosidad del solvente, con el conocimiento de la composición química de la mezcla de reacción, se midió la viscosidad de corte del solvente a varios tiempos para poder corregir el valor del radio hidrodinámico. En la figura III-3 es posible observar la dependencia de la viscosidad del medio de reacción con respecto al tiempo para los valores más altos y más bajos de la concentración de etanol, la viscosidad del solvente permanece prácticamente constante durante los primeros 150 minutos de la reacción. El valor medio de la viscosidad para una concentración de etanol de [1:4:4] es 1.4746 ± 0.0600 cp, mientras que para una concentración de 1:4:12 es 1.5765 ± 0.0855 cp. En todos los casos se usó 1.5256 cp como la viscosidad del solvente, este valor corresponde al promedio de los valores encontrados experimentalmente; el error calculado fue de $\pm 3.3\%$.

Como la intensidad dispersada relativa es también proporcional al cuadrado del índice de refracción del solvente, el cual es en este caso una mezcla de etanol, agua y TEOS, usando los resultados de cromatografía de gases fué posible calcular el índice de refracción del solvente a diferentes tiempos. Debido a que el índice de refracción del etanol tiene un valor que se encuentra entre el de los otros dos componentes y éstos se consumen conforme la reacción avanza, el índice de refracción de la mezcla permanece prácticamente constante desde el inicio de la reacción hasta el fin del experimento. El índice de refracción de una mezcla

puede ser escrito^[55] como la suma de los índices de refracción de cada componente cada uno multiplicado por su fracción de volumen:

$$n = n_a\phi_a + n_e\phi_e + n_T\phi_T \quad (2)$$

donde n , n_a , n_e y n_T son los índices de refracción de la solución, agua, etanol y TEOS respectivamente, y ϕ_a , ϕ_e y ϕ_T son las correspondientes fracciones de volumen de cada uno de los componentes de la reacción. Al inicio de la reacción, el índice de refracción del solvente fue 1.3687 y al final del experimento 1.3625, de donde puede calcularse que el cambio en el índice de refracción es menor que 0.45% a lo largo de todo el experimento.

Para determinar si la oscilación en el tamaño de las partículas era un efecto debido a la sal de cobalto, se realizó un experimento adicional en las mismas condiciones de reacción pero sin agregar la sal de cobalto. Los resultados se muestran en la figura III-7. Como se puede observar, el mismo comportamiento de la reacción química está presente y el efecto de la sal de cobalto fué reducir el tiempo durante el cual se presentan las oscilaciones.

Debido a la suposición de que el comportamiento oscilatorio en el perfil de tamaño de las partículas es resultado del carácter inestable intrínseco de la reacción, se procedió a diluir el sistema incrementando la cantidad de etanol de [1:4:4] a [1:4:15]. Como la velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos, un incremento en la cantidad de etanol en el sistema reduce la velocidad de reacción produciendo un sistema más estable. En la figura III-8 es posible observar la forma en que el perfil de tamaño de partícula cambia cuando la cantidad de etanol se incrementa. Como puede observarse de esta figura, para bajas concentraciones de etanol, el sistema se comporta de manera inestable por aproximadamente 150 min y para grandes cantidades de etanol el sistema alcanza la estabilidad casi desde el inicio de la reacción.

Las inestabilidades en la reacción química producen una gran variedad de estructuras inestables. Esto significa que la desviación estandar de la función de distribución del tamaño

de las partículas será mayor bajo condiciones inestables que para el régimen de estado estacionario. En la figura III-9 se tiene el gráfico de la desviación estándar (la raíz cuadrada del segundo cumulante en la expansión de cumulantes de la función de correlación) como una función del tiempo. Es posible observar que bajo condiciones de inestabilidad, la desviación estándar es grande y en condiciones de estado estacionario, tiene un valor pequeño correspondiente a una función de distribución de tamaños más angosta (mono-dispersa).

Otro parámetro que se varió para estudiar su efecto sobre la estabilidad de la reacción, fue el pH. El valor inicial de pH fue ajustado a algún valor en el intervalo 6.25 a 8.10. En la figura III-10 es posible observar el efecto del pH sobre el comportamiento inestable del sistema. El valor inicial del pH fue de aproximadamente 8.10. Este valor fue reducido agregando una cantidad apropiada de ácido nítrico disuelto en etanol (1:10 en volumen).

La temperatura de reacción también se varió de temperatura ambiente (23°C) a temperatura de reflujo (76°C). En la figura III-12 se puede observar el cambio del perfil de tamaño de partícula para diferentes temperaturas de reacción.

En la figura III-13 se muestra el efecto de la cantidad de agua en el comportamiento del tamaño de las partículas del sol. La cantidad de agua se varió de [1:1:6] a [1:5:6]. La figura III-14 muestra la desviación estándar de la distribución del tamaño de partícula como una función del tiempo, cuando la cantidad de agua fue variada.

La sal de cobalto tiene un efecto catalítico sobre la reacción. Por esta razón la cantidad de sal agregada al sistema fue modificada de [1:4:6:0] a [1:4:6:0.0056]. En la figura III-15 se presentan los resultados obtenidos para el perfil de tamaño de partícula con diferentes valores de concentración de sal.

III.4 DISCUSION DE RESULTADOS

Se encontró una dependencia reproducible del perfil de tamaño de partícula para la reacción de formación de sílice por el método sol-gel; esta dependencia consiste de algunas oscilaciones periódicas en el tamaño de las partículas. Estas oscilaciones pueden ser identificadas con inestabilidades no lineales en la reacción, las cuales son características para ésta^[56].

Actualmente es muy discutido el hecho de tener una termodinámica irreversible para sistemas lejos del equilibrio. El concepto de entropía para éste tipo de sistemas no está completamente definido^[57]. La ley de acción la cual relaciona en forma no-lineal, la afinidad química con la rapidez de reacción es una ley empírica, la cual se ha verificado a satisfacción para sistemas cerca de equilibrio. Este tipo de relaciones junto con procesos descritos junto con la ecuación de difusión (en la cual se supone el equilibrio local), es la que, según Prigogine et. al.^[56], describen estos procesos lejos del equilibrio.

Como puede observarse, a pesar de que es posible describir, desde el punto de vista matemático, éste tipo de sistemas, todavía no existe una teoría termodinámica fundamental para describirlos. Sin embargo, para tener un marco de discusión de los resultados que hemos obtenido, seguiremos los conceptos introducidos por Prigogine^[56].

Es conocido^[56] que la cantidad fundamental que determina la estabilidad de una reacción química es el exceso de producción de entropía. En general esta cantidad es positiva, sin embargo cuando una de las reacciones del proceso es autocatalítica, las afinidades químicas y las correspondientes velocidades de reacción dan valores cero o negativos para el exceso de producción de entropía. Por lo tanto, es usual considerar que un efecto autocatalítico es siempre requerido para producir efectos no lineales en la reacción.

Las inestabilidades de la reacción son debidas a efectos no lineales en ésta y pueden corresponder a una gran variedad de posibles estructuras y tamaños de las partículas

generadas durante el proceso. Estas inestabilidades son las responsables de las oscilaciones en el tamaño de las partículas. Las oscilaciones son debidas a una competencia entre la homogenización de los componentes de la reacción debida a un proceso de difusión libre y a una localización espacial debida a perturbaciones locales del proceso provocados por el hecho de que la reacción es autocatalítica. Las oscilaciones son completamente reproducibles y corresponden a lo que se conoce como un ciclo límite alrededor de un estado inestable^[56,58].

El efecto autocatalítico es debido a la producción de agua en la reacción de policondensación, ya que el agua es también un reactivo en la reacción. El cambio en parámetros químicos tales como pH, temperatura, concentración relativa de reactivos y cantidad de solvente puede modificar el efecto autocatalítico, cambiando la estabilidad de la reacción.

El estudio se inició cambiando la cantidad de etanol en el sistema. Como se mencionó anteriormente, el etanol no sólo es el medio donde la reacción química se efectúa sino que además es un producto de la reacción; por lo tanto, la concentración local de TEOS y agua se modifica al cambiar la cantidad de etanol. Para grandes cantidades de etanol, la concentración de agua se reduce, haciendo la reacción menos sensible al efecto autocatalítico. Consecuentemente, las oscilaciones en el perfil de tamaños deberían reducirse conforme la cantidad de etanol se incrementa. Esto se puede confirmar por los resultados mostrados en la figura III-8, donde la relación molar de TEOS, agua y etanol se cambió de [1:4:4] a [1:4:15]. La cantidad más pequeña de etanol usada aquí fue [1:4:4] debido a que con cantidades menores el sistema ya no forma una fase. Cuando la concentración de etanol excede [1:4:10], el sistema se mantuvo estable casi desde el inicio de la reacción. Es posible observar de la figura III-2, que la cantidad de agua se reduce de 4.00 a 2.26 mol durante los primeros 150 minutos para un sistema con relación molar [1:4:4], mientras que para un sistema con una concentración de etanol [1:4:12] la concentración de agua cambió de 4.00 a 3.65 mol en el mismo período de tiempo. Esta es la razón por la cual el sistema alcanza la estabilidad casi desde el inicio de la reacción cuando la concentración de etanol es alta. Adicionalmente,

cuando la reacción es inestable, se forman una gran variedad de estructuras inestables. Esto significa que la distribución en el tamaño de partícula de los productos de la reacción bajo condiciones inestables debe ser más amplia que para cuando se tiene un sistema estable. Esto fue confirmado por los resultados mostrados en la figura III-9 donde se puede observar que la desviación estándar de la función de distribución es grande para los sistemas en los cuales la reacción inestable es favorecida.

Como se mencionó anteriormente, la reacción de policondensación en el proceso sol-gel es autocatalítica; entonces, un modo de probar el origen inestable de las oscilaciones en el perfil de tamaños, es incrementar la velocidad de hidrólisis respecto a la de policondensación. Esto se puede conseguir cambiando el pH del sistema, ya que se conoce que la velocidad de hidrólisis es incrementada cuando se usa un catalizador ácido^[24,53]; por otro lado, cuando una base es usada como catalizador, la velocidad de hidrólisis es reducida y la de policondensación tiene una contribución mayor, causando un comportamiento inestable más grande. Como se puede ver en la figura III-10, las oscilaciones en el perfil de tamaño fueron reducidas cuando el valor del pH también es reducido. Esto está completamente de acuerdo con la suposición hecha acerca del carácter inestable de la reacción.

Adicionalmente, la figura III-11 muestra la desviación estandar de la distribución de tamaños como función del tiempo para diferentes valores de pH. Para valores alcalinos, la desviación estándar oscila alcanzando valores altos, mientras que en condiciones ácidas la desviación estandar se mantiene prácticamente constante y a un valor menor que en el otro caso. Esto significa que bajo condiciones inestables hay una gran variedad de estructuras que son producidas conforme la reacción procede.

La temperatura tiene el efecto de acelerar la reacción, entonces para temperaturas bajas la reacción transcurre lentamente, permitiendo que el proceso de difusión libre produzca una homogenización en la distribución de los componentes, reduciendo así la inestabilidad de la reacción; entonces para temperaturas bajas el sistema debería ser más estable. El efecto de la

temperatura sobre el perfil de tamaños es mostrado en la figura III-12 donde se puede observar que para altas temperaturas el sistema es más inestable que para bajas temperaturas.

El efecto autocatalítico es debido a la producción de agua en la reacción de policondensación debido a que el agua actúa como reactivo y producto; entonces, la cantidad de ésta es una de las variables más importantes en el análisis de la estabilidad de la reacción. Es posible observar en la figura III-13 que, tan pronto como la cantidad de agua es reducida, el sistema alcanza la estabilidad. Sin embargo, cuando la cantidad de agua es alta, el agua producida por la reacción de policondensación no afecta significativamente la concentración del agua ya existente. Por esta razón las inestabilidades crecen cuando el contenido de agua alcanza un cierto valor (1:4:6:0.0025); después de esto, la cantidad de agua es bastante alta de modo que el efecto sobre la concentración local de agua es reducido, disminuyendo la inestabilidad de la reacción. Es por esta razón que, para una concentración de agua de [1:5:6] la reacción es menos inestable que para [1:4:6]. El ancho de la distribución del tamaño de partícula se comporta de manera similar al perfil de tamaños; para bajo contenido de agua, la función de distribución de tamaños es angosta, correspondiendo a una distribución más monodispersa. Cuando la cantidad de agua se incrementa, la desviación estandar también lo hace hasta un cierto contenido de agua, después de esto la desviación estandar se reduce.

Para alta concentración de sal, la reacción procede rápidamente provocando que el período de las oscilaciones disminuya. Entonces se esperaría que, para baja concentración de sal el sistema sea más inestable que en los otros casos. Esto es confirmado en la figura III-15 donde la cantidad de sal de cobalto se varió de [1:4:6:0] a [1:4:6:0.0056].

Un resultado importante es observado en la figura III-5 donde puede notarse que después que el perfil de tamaños alcanza el régimen de estado estacionario, la intensidad relativa dispersada comienza a crecer en forma casi lineal con el tiempo. Sin embargo en este régimen el tamaño de las partículas permanece casi constante por un largo período de tiempo. El mismo comportamiento fué observado en todos los experimentos llevados a cabo. Debido a que la intensidad dispersada relativa es proporcional al producto del peso molecular y la

concentración de la muestra^[52], y como el tamaño de las partículas permanece constante en el régimen de estado estacionario, el incremento en la intensidad dispersada es atribuido a un incremento en el número de partículas con el tiempo. Este resultado indica la forma en que el sol alcanza el estado de gelación. Es el número de partículas más que su tamaño, el que se incrementa hasta que el sistema alcanza la gelación.

Se ha reportado^[43] que la viscosidad de corte en un sol antes que el sistema alcance la gelación, crece como una ley de potencias con el tiempo de reacción con un exponente que es aproximadamente 0.067 cp/min. Sin embargo, la fracción de volumen del sol cambia con el incremento en el tamaño de las partículas y/o su número. Entonces nosotros podemos decir que la viscosidad del sol se incrementa, una vez que el sistema alcanza el estado estacionario, no por un cambio en el tamaño de las partículas, sino por el incremento en el número de éstas en el sistema.

PIES DE FIGURA

FIGURA III-1

Esta figura presenta una función de correlación típica tomada para una muestra bajo condiciones de reflujo y con agitación rápida; el ángulo de dispersión fue 90° y el tiempo de muestreo fue 5×10^{-5} s y con una acumulación de 120 s. Los primeros 64 puntos son la correlación y los últimos 16 son la línea base.

FIGURA III-2

Este grafico muestra la forma en que el TEOS y el agua son consumidos como una función del tiempo de reacción. Como el etanol además de ser el medio donde la reacción toma lugar también es un producto de ésta, también el contenido de éste es mostrado como función del tiempo de reacción para dos sistemas preparados con diferente concentración de alcohol.

FIGURA III-3

Para determinar el tamaño de partícula, se requiere conocer la viscosidad del solvente; ésta fue determinada preparando mezclas de TEOS, agua y etanol con las concentraciones dadas en la figura III-2. La viscosidad fue determinada con un viscosímetro capilar de teflón.

FIGURA III-4

Para una relación molar TEOS, agua y etanol de [1:4:4], el perfil de tamaño de partícula fue medido ocho veces con sistemas preparados en forma idéntica. En esta figura es posible observar el perfil de uno de estos sistemas junto con el perfil promedio de todos. Ambas curvas son muy similares; es posible observar las oscilaciones en el tamaño producidas al principio de la reacción. Después de 150 min, el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante.

FIGURA III-5

En este grafico se presenta la intensidad dispersada relativa como una función del tiempo. Nótese que la intensidad dispersada relativa se incrementa con el tiempo cuando el tamaño de las partículas alcanza un valor constante.

FIGURA III-6

Esta figura muestra el efecto de la agitación sobre el tamaño de partícula de los soles. Aun cuando la velocidad de agitación se cambió de rápida (600 rpm) a muy lenta (30 rpm), la posición de los picos característicos permanece constante en todos los casos. Una diferencia entre las curvas mostradas es el valor final del tamaño de las partículas: para agitación lenta el tamaño de las partículas es mucho más pequeño que en los otros casos.

FIGURA III-7

Para confirmar que las oscilaciones en el tamaño no son debidas a la sal de cobalto agregada al sistema, se hizo un experimento sin sal. Esta figura muestra que el sistema sigue presentando el comportamiento oscilatorio.

FIGURA III-8

Al cambiar la concentración de etanol de [1:4:4] a [1:4:15], la concentración de agua es modificada, dando lugar a un cambio en la estabilidad de la reacción. Esta figura muestra que para concentraciones altas de etanol la reacción debe ser más estable, debido a que la concentración de agua es disminuída y el efecto autocatalítico se reduce.

FIGURA III-9

Las oscilaciones en el perfil de tamaño de partícula son debidas a la producción de una gran variedad de estructuras inestables producidas durante la reacción. En este gráfico es

posible observar la desviación estandar de la función de distribución del tamaño de partícula como una función del tiempo. Para concentraciones altas de etanol, la función de distribución de tamaños es más angosta que en los otros casos.

FIGURA III-10

Las partículas del sol son formadas por dos diferentes reacciones: hidrólisis y policondensación. Cuando la reacción se efectúa en medio ácido, la reacción de hidrólisis es favorecida, y cuando se realiza en medio básico se reduce con lo que la reacción de condensación contribuye más al proceso de crecimiento de las partículas. Debido a que la reacción de policondensación es autocatalítica, para bajos valores de pH, la reacción debería ser más estable debido a que el efecto autocatalítico se reduce. Esto puede ser observado de esta figura.

FIGURA III-11

En esta figura puede observarse que debido a las inestabilidades en la reacción química se produce una gran variedad de estructuras y tamaños para las partículas del sol. El ancho de la distribución del tamaño de partícula es mayor para una reacción inestable que para una estable.

FIGURA III-12

Como la velocidad de la reacción depende de la temperatura incrementándose para valores altos de ésta y reduciéndose cuando la temperatura disminuye, debería de esperarse que cuando la temperatura es baja se de tiempo a que los efectos de difusión hagan una homogenización de los productos de reacción. Esto reduciría los gradientes en la concentración local que son los responsables de las estructuras inestables producidas. Debido a esto, para temperaturas bajas la reacción debería ser más estable, como se muestra en esta figura.

FIGURA III-13

En esta figura es posible observar el efecto de la concentración de agua sobre la estabilidad de la reacción. Cuando la cantidad de agua se incrementa la reacción se hace más inestable. Sin embargo, cuando el contenido de agua es muy alto, el agua producida en la reacción no afecta mucho la concentración local, esto provoca que la reacción sea menos inestable. El comportamiento más inestable fue obtenido para una composición de [1:4:6].

FIGURA III-14

Las desviaciones estandar de la función de distribución de tamaños para diferentes concentraciones de agua son mostradas en esta figura. En este caso la concentración de etanol fue [1:4:4]. Estas curvas siguen el mismo comportamiento que el perfil de tamaño de partícula mostrado en la figura III-13.

FIGURA III-15

Debido a que la sal de cobalto tiene el efecto de acelerar la reacción, un incremento en la concentración de sal debería hacer que el periodo de las oscilaciones disminuyera. Este efecto puede observarse en esta figura donde la concentración de sal se varió de 0 a 0.0056 mol.

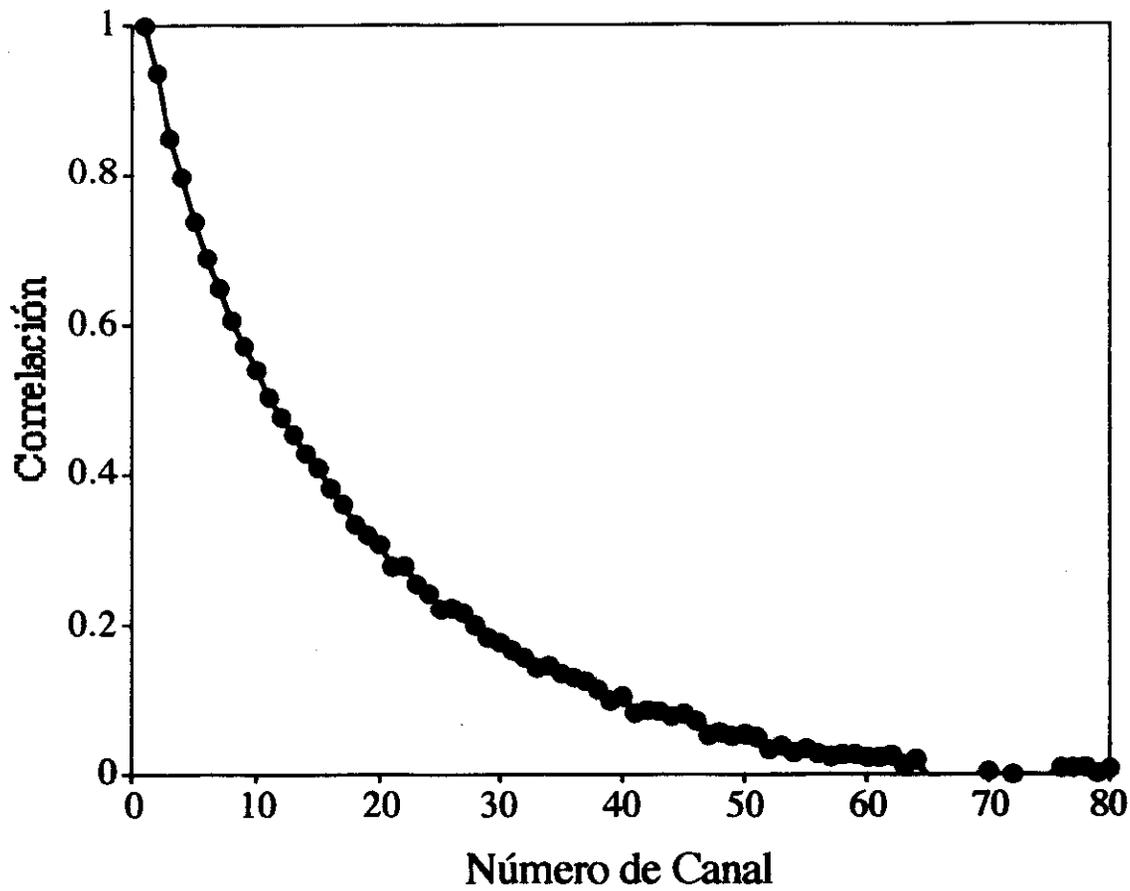


FIGURA III-1

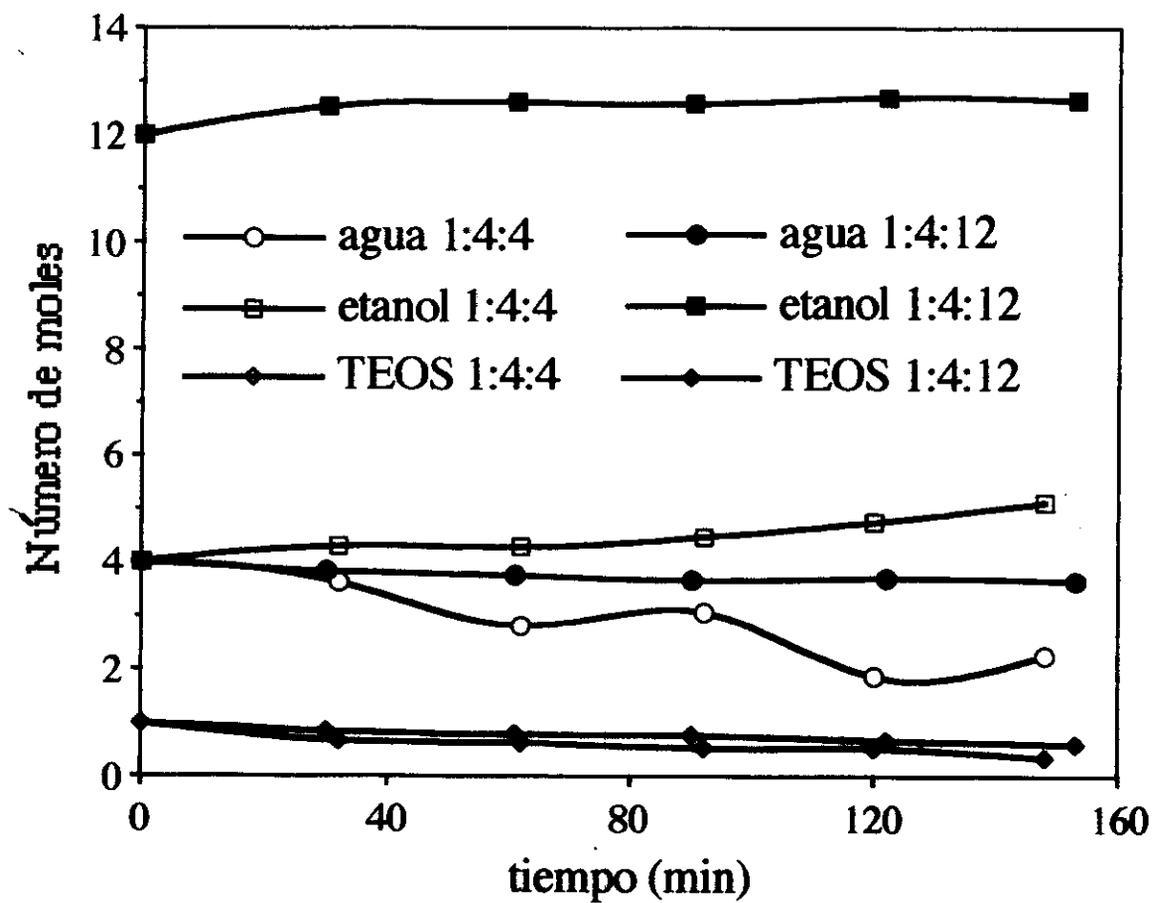


FIGURA III-2

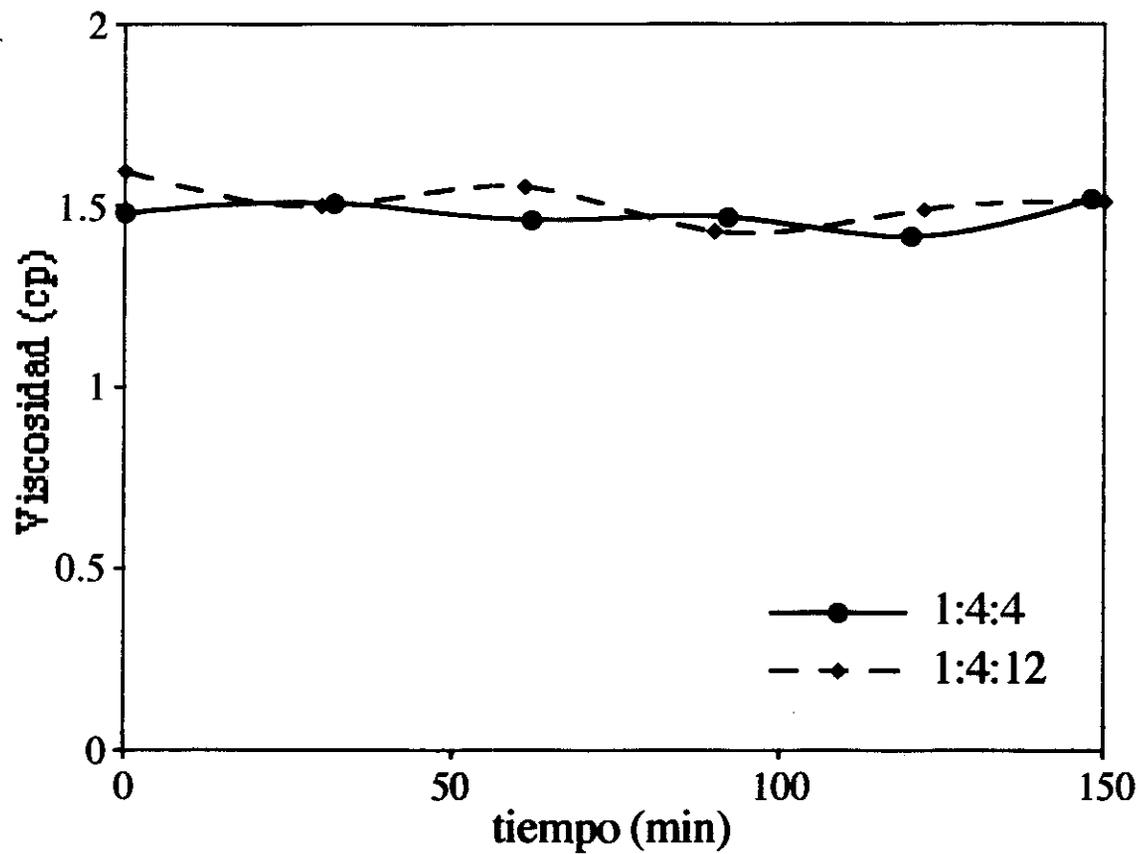


FIGURA III-3

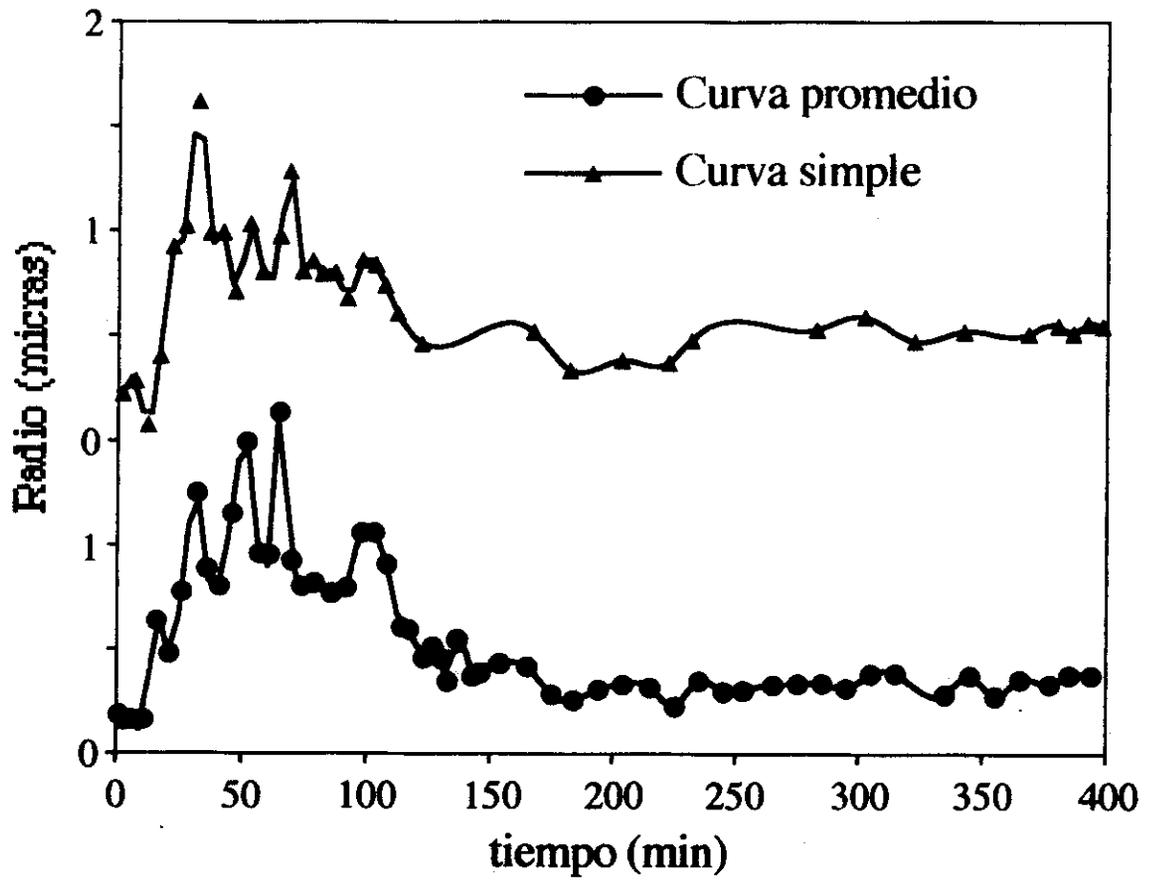


FIGURA III-4

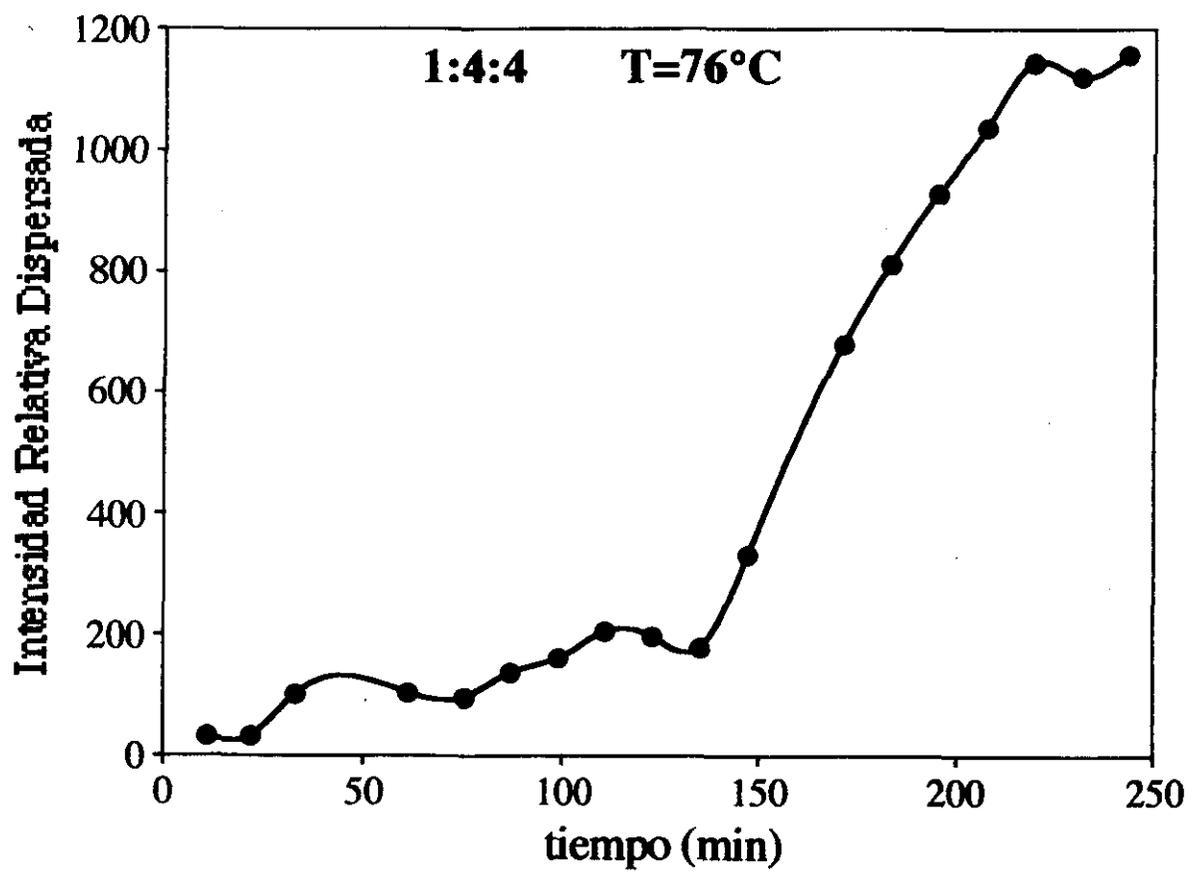


FIGURA III-5

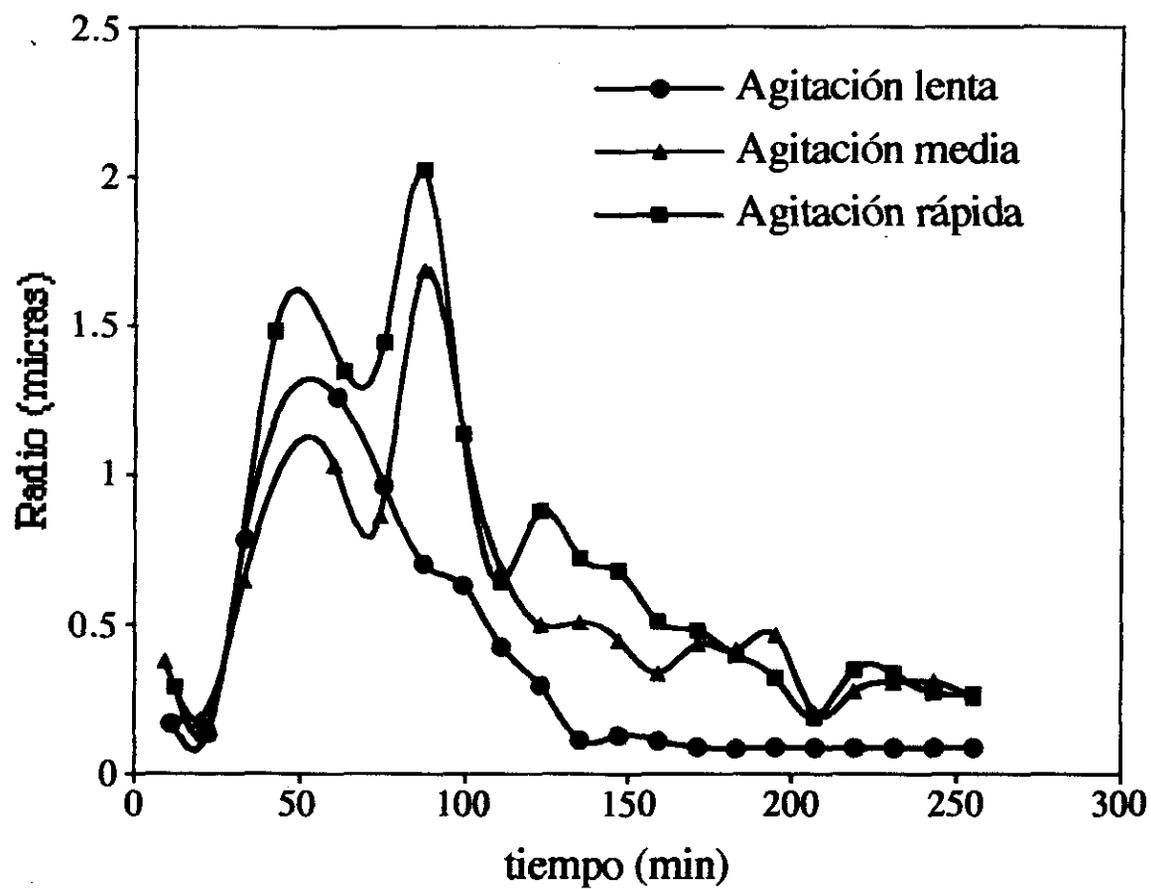


FIGURA III-6

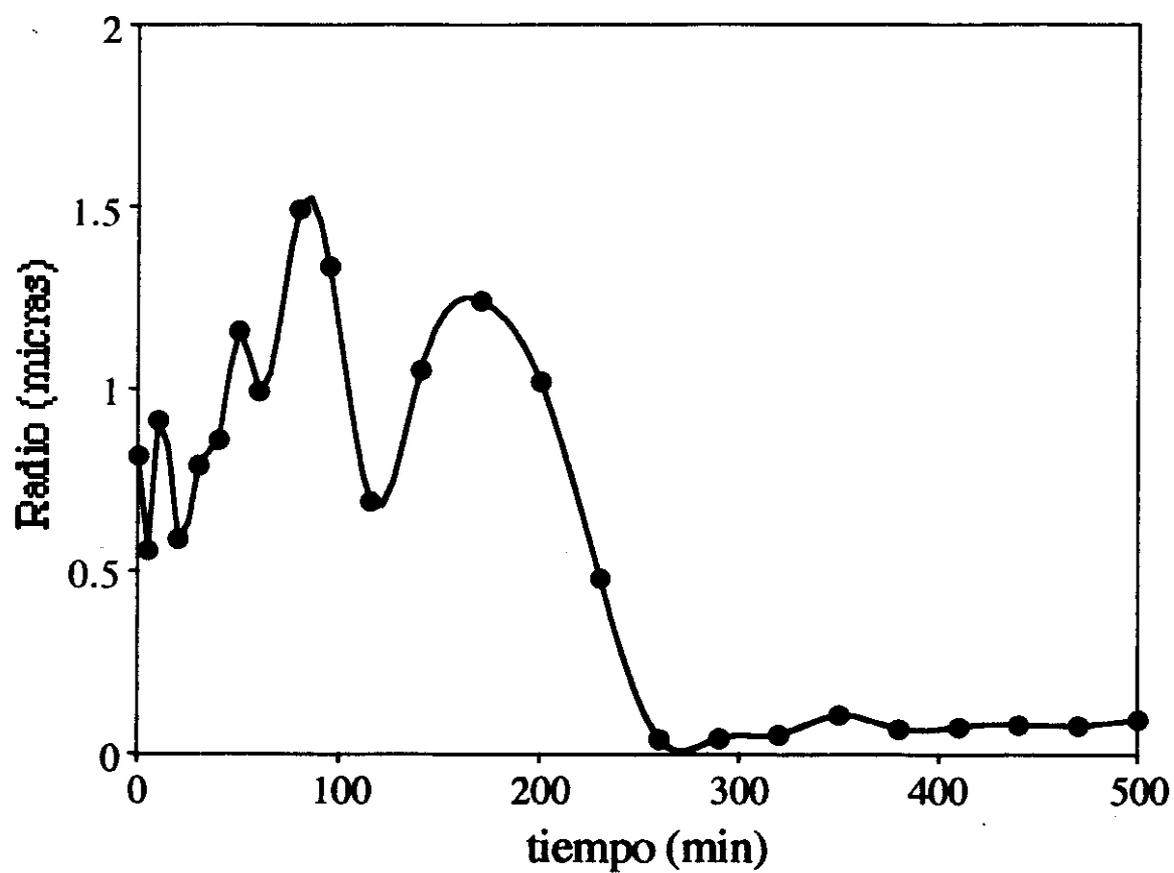


FIGURA III-7

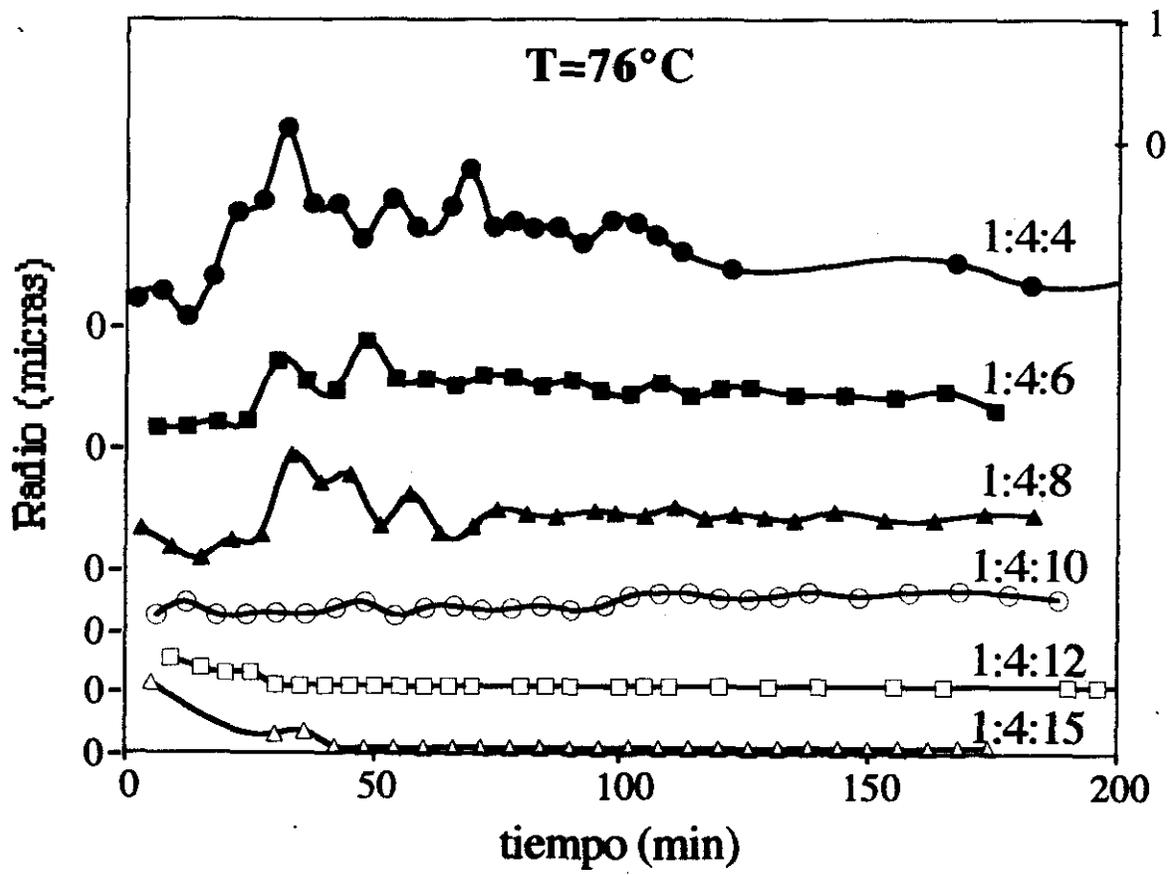


FIGURA III-8

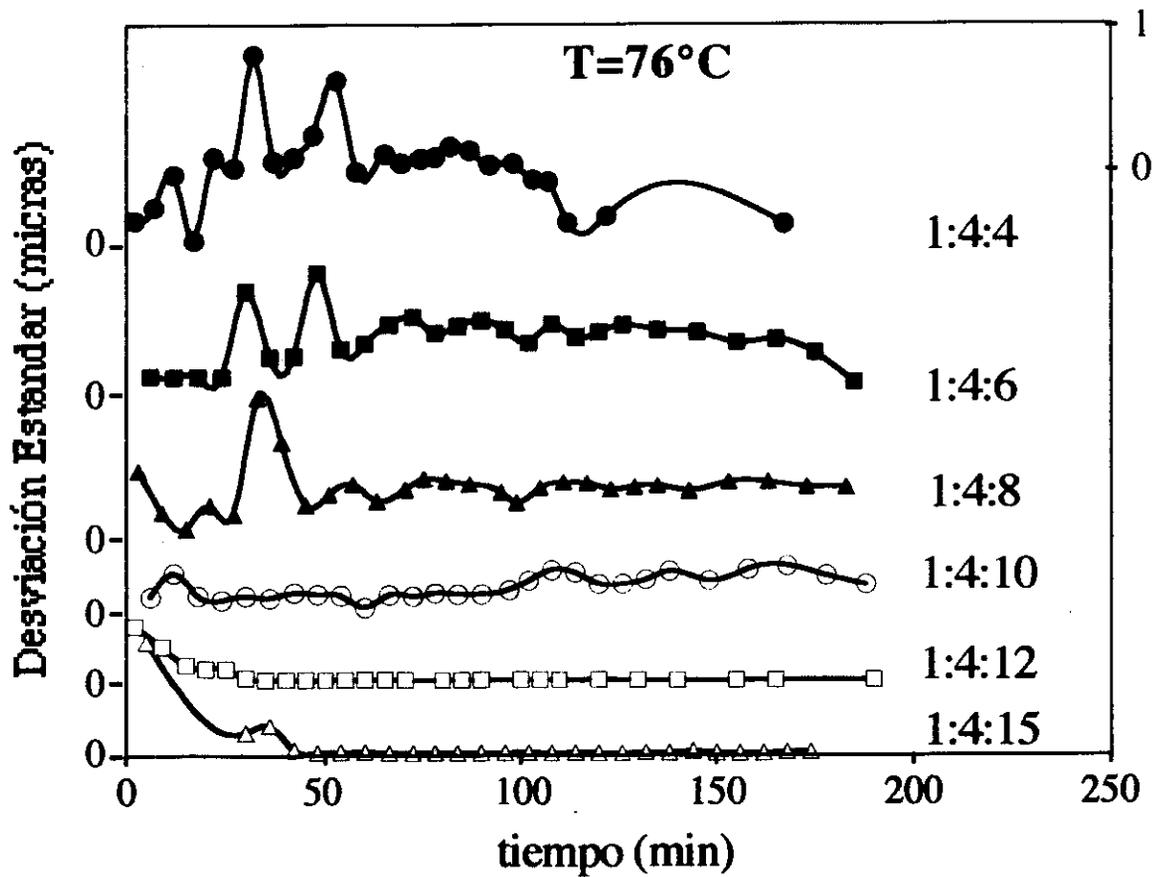


FIGURA III-9

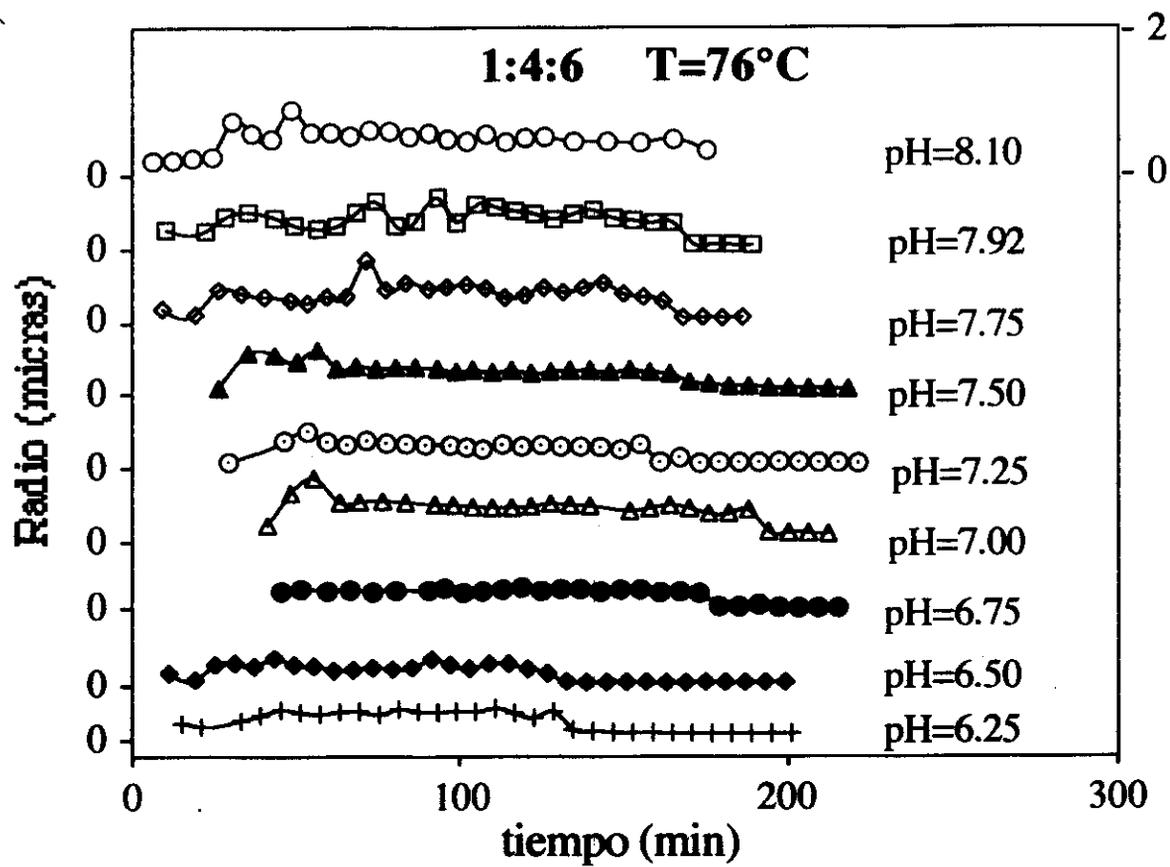


FIGURA III-10

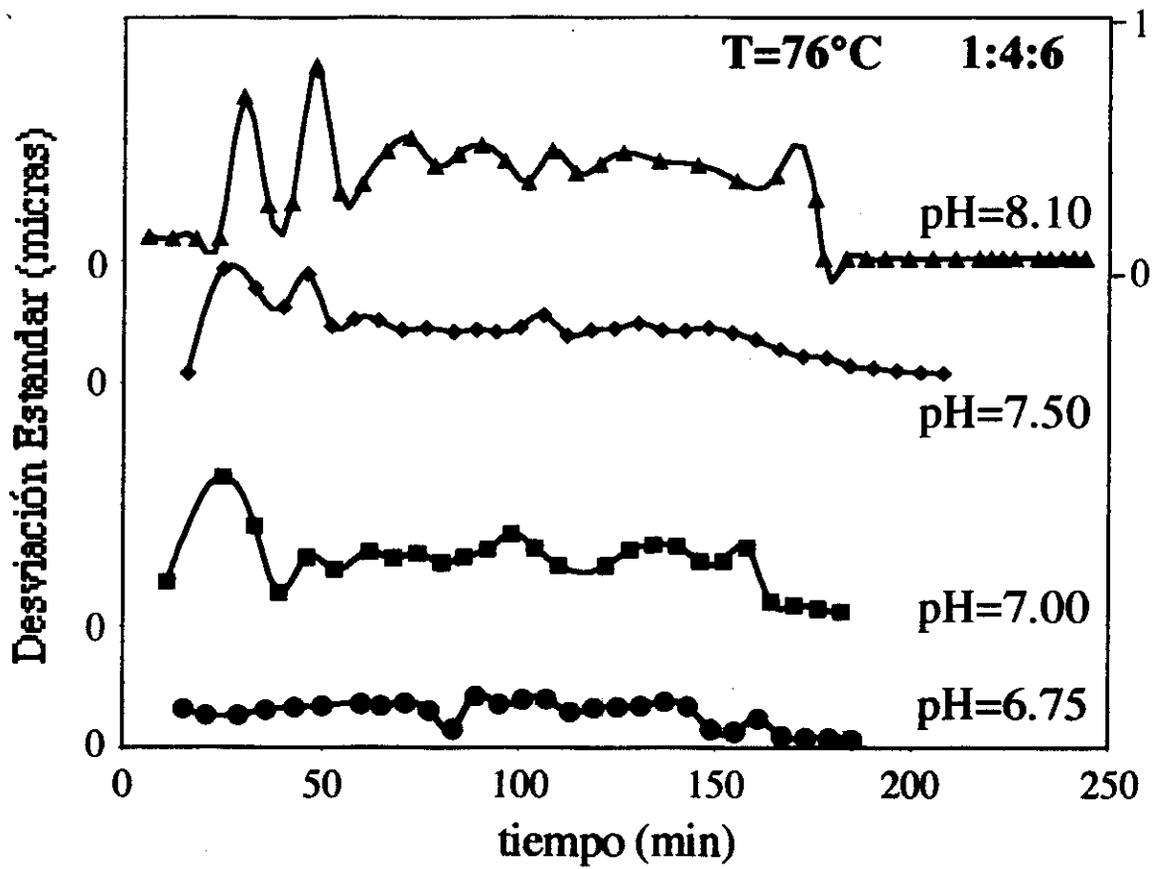


FIGURA III-11

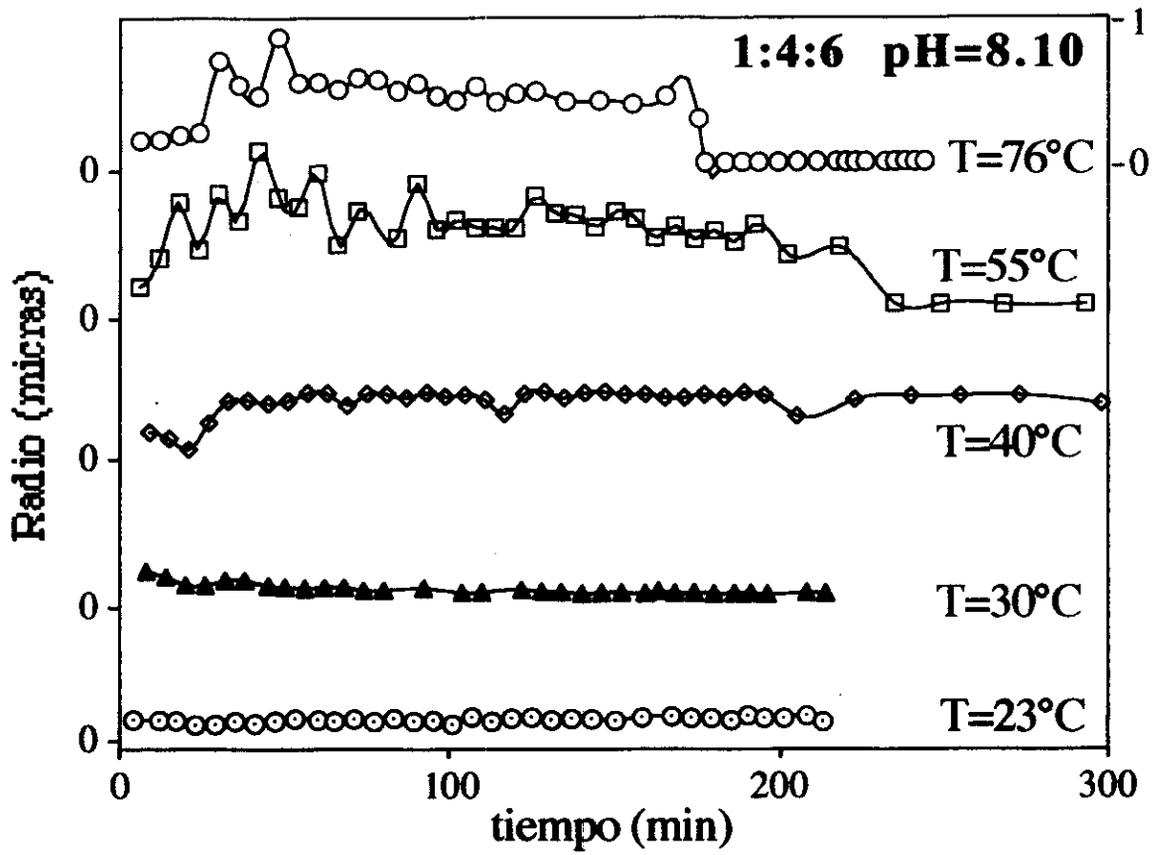


FIGURA III-12

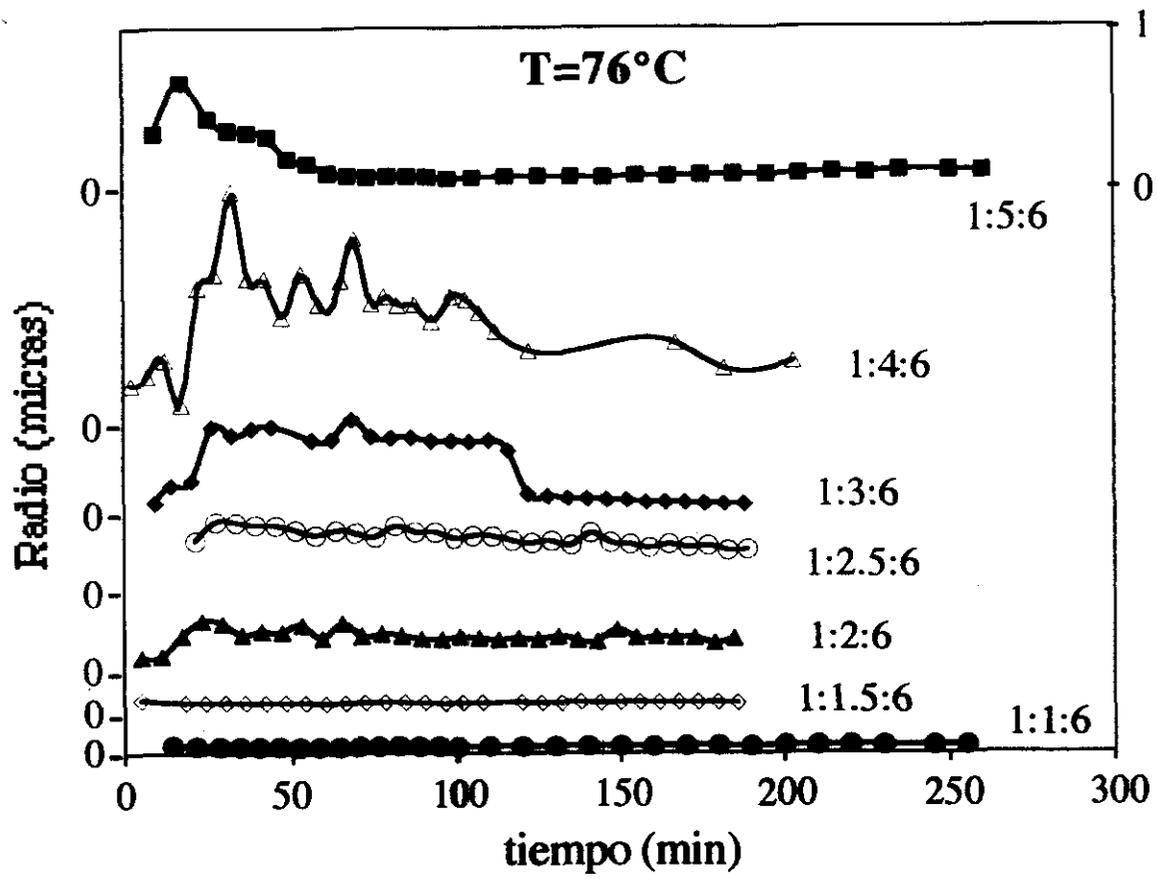


FIGURA III-13

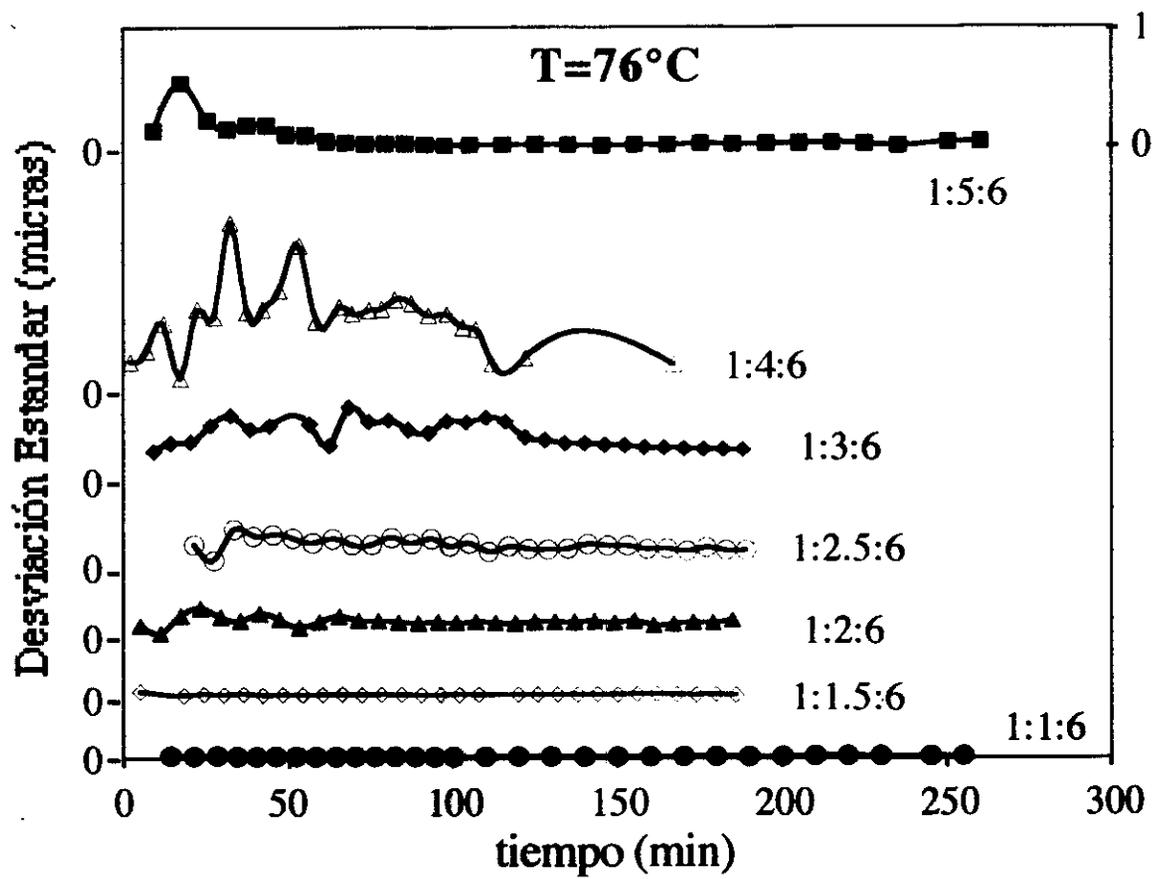


FIGURA III-14

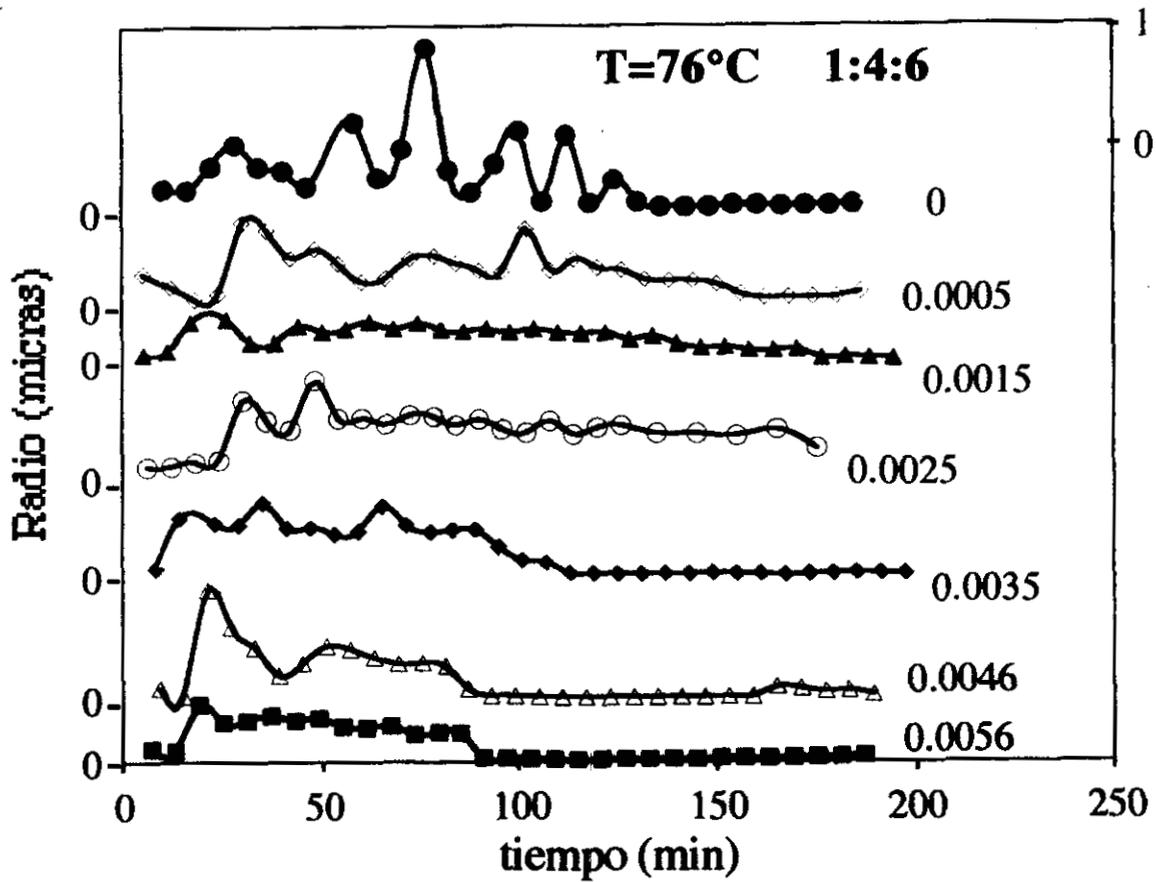


FIGURA III-15

CAPITULO IV

COMPORTAMIENTO MAESTRO PARA EL PROCESO DE GELACION DE SILICE COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA

IV.1 ANTECEDENTES

Las reacciones de hidrólisis y condensación discutidas en los capítulos anteriores llevan a la formación de las partículas que constituyen el sol; éstas eventualmente se colapsan formando agregados mayores que se enlazan para formar el gel. Las reacciones que llevaron a la formación del gel continúan aun después del punto de gelación, produciendo cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.

El gel esta compuesto de una matriz porosa interconectada y una fase que inicialmente contiene solvente, precursor que no ha reaccionado y agua.

El estudio del crecimiento y agregación de las partículas del sol es indispensable para la aplicación de un modelo por medio del cual se puedan hacer predicciones específicas acerca de la distribución de tamaños de los agregados y las condiciones necesarias para producir la gelación.

El proceso de gelación puede considerarse como aquél en el cual los agregados crecen por la condensación de oligómeros o por la agregación de las partículas que constituyen el sol, hasta que los grandes agregados que se forman llegan a reunirse produciendo un agregado gigante que es lo que se llama un gel. Este agregado gigante se extiende a través de

todo el recipiente que lo contiene, de modo que no es posible verter el sol cuando el recipiente es inclinado. En el momento en que se forma el gel, muchos agregados pequeños se encuentran aun presentes en la fase líquida; con el tiempo éstos se irán uniendo progresivamente a la estructura del gel, provocando que su rigidez aumente.

Existen algunas teorías que tratan el problema de la gelación. En el caso de los geles de sílice el modelo cinético de crecimiento de agregados parece funcionar satisfactoriamente. En este modelo se pueden distinguir dos formas de agregación para la formación de geles: monómero-cúmulo y cúmulo-cúmulo. En el primer caso, el crecimiento de las partículas se da por la adición de monómeros a agregados hasta que estos alcanzan tamaños suficientemente grandes para tocarse llevando el sistema a gelación. En el segundo proceso, la gelación se consigue debido a la formación de una gran cantidad de agregados los cuales al alcanzar un número determinado se llegan a acercar tanto que el sistema gela. Si al chocar los agregados siempre permanecen juntos, la velocidad de agregación sólo depende de la cinética del transporte y entonces el proceso se conoce como "agregación limitada por difusión". En muchos casos, la probabilidad de que después de un choque los agregados queden unidos es mucho menor que la unidad, de forma que necesitan ocurrir muchos choques antes de que los agregados se unan. Esto corresponde al proceso conocido como "agregación limitada por reacción"^[3].

Es usual considerar el tiempo de gelación como el punto en el cual se presenta un cambio súbito en las propiedades reológicas del sistema. Esta cantidad depende de muchos parámetros físicos y químicos como son: temperatura, pH, composición química, etc. Un modo usual de determinar el tiempo de gelación es tomarlo como el tiempo de reacción requerido para que la superficie del sistema permanezca sin deformarse mientras el recipiente se inclina durante dos minutos^[53]. Otras veces el tiempo de gelación se define como aquel en el cual el sistema alcanza un cierto valor de viscosidad; también se puede definir como el punto donde el sistema muestra tanta elasticidad que el aditamento de medida rompe el gel. El problema con este método es que la velocidad con la cual se incrementa la viscosidad varía

con las condiciones de preparación, de modo que un valor particular de viscosidad puede ser observado segundos antes del tiempo de gelación en un sistema, pero horas antes que en otro. En este trabajo se consideró el tiempo de gelación como aquel en el cual el tamaño de las partículas del sol de sílice crece muy rápido con el tiempo; o sea donde el perfil de tamaño de las partículas sufre un cambio de pendiente.

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos acerca de la formación de geles de sílice bajo diferentes condiciones de temperatura, ajustando el pH a un valor específico (que en todos los casos fue 9.80). Con los datos obtenidos para las diferentes temperaturas (la cuales fueron 19, 28, 35, 40, 48, 55, 58.5 y 76 °C), fue posible obtener un comportamiento maestro para el perfil de gelación de sílice preparada bajo las condiciones indicadas. Este perfil maestro permite predecir cuál será la dinámica de gelación para cualquier otra temperatura dentro de un intervalo razonable.

IV.2 PARTE EXPERIMENTAL

Para hacer el estudio se escogió el sistema con relación molar [TEOS:agua:etanol:sal] igual a [1:4:12:0.0025]. El modo de preparación fue el siguiente: la sal (acetilacetonato de cobalto(II)) se disolvió en etanol y sobre esta solución se agregó el agua, la mezcla se agitó por unos minutos y, posteriormente, se agregó el TEOS manteniendo la agitación por 5 minutos más. Después, la mezcla se calentó a reflujo (76 °C) y se mantuvo a esta temperatura por 165 minutos, tiempo suficiente para que el sistema alcance la condición de estado estacionario con respecto al tamaño de las partículas del sol, según se observa en los resultados obtenidos en el Capítulo anterior. Una vez transcurrido ese tiempo, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y el pH se cambió a 9.80 usando hidróxido de amonio, todo esto se realizó en 25 minutos, para después calentar el sistema a alguna de las temperaturas

indicadas en el intervalo 19°C a 76°C hasta que el sistema llegó a gelación. Este valor de pH fue elegido para acelerar el proceso de gelación.

Las muestras fueron tomadas periódicamente desde 5 minutos después de que el TEOS fue agregado hasta que el sistema fue enfriado para cambiar el valor del pH y, posteriormente, desde que en el sistema se ajustó el nuevo valor del pH y alcanzó la nueva temperatura hasta que el sistema llegó a gelación.

Para temperaturas superiores a la ambiente, las muestras tomadas para hacer el estudio de dispersión de luz eran enfriadas a temperatura ambiente antes de ser usadas en el aparato de dispersión. Este último procedimiento es requerido debido a que, como se mencionó anteriormente, el coeficiente de difusión depende linealmente con la temperatura, y es de este coeficiente de difusión de donde se calcula el radio hidrodinámico de las partículas del sol. Además, cuando el sistema se enfría, la reacción prácticamente se detiene y permite mantener el tamaño de las partículas aproximadamente constante mientras la función de correlación se obtiene en el aparato. Este procedimiento continúa periódicamente hasta que el sistema en estudio alcanza la gelación. El punto en el que el sistema gela es considerado como aquel en el cual se presenta un cambio de pendiente en el perfil de tamaño de las partículas del sol. El aparato usado para medir el coeficiente de difusión y la forma en que se analizan los datos obtenidos ya han sido descritos en el capítulo anterior.

IV.3 RESULTADOS

De los resultados del capítulo anterior se tiene que el sistema con relación molar [1:4:12:0.0025] (TEOS:agua:etanol:acetilacetato de cobalto(II)) presenta un perfil de tamaño de partícula como el mostrado en la figura IV-1. En esta figura puede observarse que el tamaño de las partículas que forman el sol alcanza un valor prácticamente constante después

de alrededor de 40 minutos de iniciada la reacción. Dicho valor es de aproximadamente 48 nm. Una vez que el sistema alcanza este valor para el tamaño de partícula, el pH se ajustó a 9.80 y entonces, para la temperatura de reflujo (76°C) el sistema presentó el perfil de tamaños mostrado en la figura IV-2, donde puede observarse que el sistema llega a gelación produciéndose un rápido crecimiento en el tamaño de las partículas.

Debido a que la intensidad dispersada depende del producto de la concentración y del peso molecular de los centros dispersores, se midió la intensidad relativa dispersada en función del tiempo para el sistema trabajado a temperatura de reflujo. Los resultados obtenidos se presentan en la figura IV-3 junto con los de tamaño de partícula. En esta figura puede observarse que a pesar de que el tamaño de las partículas permanece constante, la intensidad relativa dispersada crece, indicando que el número de partículas está aumentando. Este comportamiento se mantiene hasta antes de que el sistema llegue a gelación, donde además del aumento en la intensidad dispersada, el radio de las partículas del sol también empieza a crecer rápidamente.

Los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas usadas en este trabajo se presentan en la figura IV-4. Como puede observarse de esta figura, a temperatura ambiente (19°C) el sistema necesita alrededor de 480 minutos para gelar. Con los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas es posible construir una curva maestra. Para conseguirlo, es necesario efectuar un corrimiento de todas las curvas respecto a alguna de ellas hasta que se unen en una sola curva llamada "curva maestra". Para que esta curva maestra sea útil, es necesario que el factor por el que se corre cada curva esté relacionado en forma analítica, con alguna cantidad física relacionada al sistema. En este caso el factor de corrimiento debe de depender naturalmente de la temperatura. En la figura IV-5 se muestra la curva maestra obtenida una vez que cada una de las curvas ha sido corrida por su respectivo factor. Como puede apreciarse, todas las curvas se acomodaron en una sola curva, indicando que la forma de cada una era la apropiada para generar la maestra.

Con los factores de corrimiento obtenidos al construir la curva maestra, se construyó un gráfico del factor de corrimiento como función de la diferencia entre la temperatura de cada curva y la temperatura de ebullición, la cual fue elegida como referencia. El resultado se muestra en la figura IV-6. Como se puede apreciar, la relación entre el factor de corrimiento y la diferencia de temperaturas es lineal. Con el ajuste de los datos se encontró la ecuación empírica que relaciona el factor de corrimiento con la diferencia de temperaturas. La relación encontrada es de la forma:

$$F_c = 1.1715 - 0.0117(T_r - T)$$

en donde T_r es la temperatura de referencia (en grados centígrados), F_c es el factor de corrimiento y T es la temperatura de la curva que se desea correr.

Una vez que la curva maestra ha sido obtenida, es posible predecir cual será la dinámica de gelación a una temperatura determinada para un sistema preparado bajo las mismas condiciones usadas en este trabajo.

Para probar la aplicabilidad de la curva maestra, se efectuó otro experimento bajo condiciones similares pero usando una temperatura por debajo de la ambiente: la temperatura elegida fue 13.5°C . En la figura IV-7 se muestra el perfil predicho con la curva maestra; y en la figura IV-8 se presenta el perfil predicho junto con los datos obtenidos en forma experimental. Como puede observarse la predicción está en excelente acuerdo con los datos experimentales.

IV.4 DISCUSION DE RESULTADOS

La elección del sistema con relación molar [1:4:12:0.0025] se hizo tomando como base que este sistema presenta la posibilidad de aumentar el valor de pH para acelerar el

proceso de gelación sin aumentar demasiado la turbidez, ya que la técnica de dispersión de luz-dinámica solo se aplica a sistemas diluidos.

Los resultados mostrados en la figura IV-2 indican que el catalizador influye de manera determinante en el proceso de gelación. En este caso, los resultados de la figura IV-3 parecen indicar que la gelación se acelera no por el crecimiento de las partículas, sino por un rápido aumento en el número de ellas y sólo unos minutos antes de que el sistema llegue a gelación es que se presenta un aumento en el tamaño de las partículas del sol. Estos resultados están de acuerdo con el modelo cinético de crecimiento de agregados por medio de la interacción cúmulo-cúmulo^[3].

Con respecto a los resultados mostrados en la figura IV-4 se puede observar que conforme la temperatura aumenta, el tiempo que toma al sistema llegar a gelación se hace más corto. Estos resultados indican que las reacciones^[59,60] de hidrólisis, condensación y difusión de cúmulos dependen marcadamente de la temperatura.

Como puede observarse de la figura IV-8, los datos obtenidos experimentalmente se encuentran en excelente correspondencia con la curva teórica. Este resultado muestra que es posible predecir no solo el tiempo de gelación sino también la forma en la cual el sistema efectúa la transición sol-gel.

El hecho de poder construir una curva maestra para la predicción del perfil de gelación indica que el proceso sol-gel brinda la posibilidad de conocer la cinética de agregación de partículas para la formación de geles, y de esta manera poder controlar las características del material final.

PIES DE FIGURA

FIGURA IV-1

En esta figura se presenta el perfil de tamaño de partícula para una mezcla de reacción con relación molar TEOS:agua:etanol:acetilacetato de cobalto de [1:4:12:0.0025]. En este gráfico puede observarse que el tamaño de las partículas del sol, alcanza un valor constante después de los primeros 50 minutos de iniciada la reacción.

FIGURA IV-2

En este gráfico se muestra como varía el tamaño de las partículas del sol una vez que el pH ha sido ajustado a 9.80. Este cambio en el pH del sistema se efectuó para acelerar el proceso de gelación.

FIGURA IV-3

En esta figura se presenta el perfil de tamaño de partícula junto con el gráfico de intensidad relativa dispersada. Como puede observarse, una vez que el sistema alcanza la condición de estado estacionario en cuanto al tamaño de las partículas que forman el sol, la intensidad dispersada aumenta gradualmente indicando que el número de partículas esta creciendo.

FIGURA IV-4

Esta figura presenta los perfiles de tamaño de partícula para muestras calentadas a diferente temperatura una vez que el pH fue ajustado a 9.80. Notese que la temperatura influye en una forma muy marcada en cuanto al tiempo que el sistema necesita para gelar.

FIGURA IV-5

Esta figura presenta el resultado de agrupar los perfiles de tamaño una vez que han sido multiplicados por su respectivo factor de corrimiento.

FIGURA IV-6

Con los factores de corrimiento usados para agrupar los perfiles de tamaño de partícula obtenidos para las diferentes temperaturas, se construyó el gráfico mostrado en esta figura, además se está incluyendo el ajuste de los datos junto con la ecuación de la recta.

FIGURA IV-7

En esta figura se presenta el perfil de gelación predicho para una temperatura de 13.5°C.

FIGURA IV-8

Una vez que el perfil de gelación fue predicho, se procedió a realizar el experimento en esas condiciones encontrándose que los datos experimentales se ajustan en forma excelente al perfil teórico como puede observarse en esta figura.

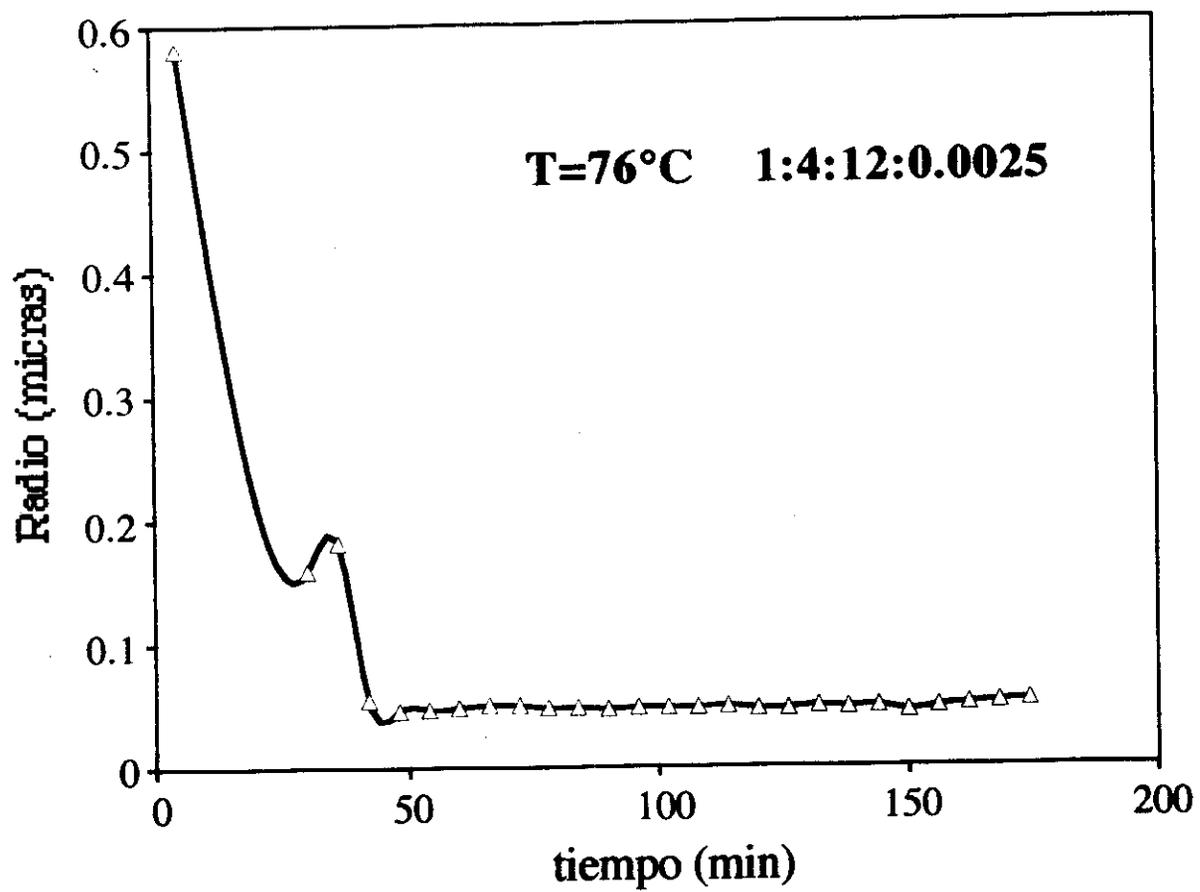


FIGURA IV-1

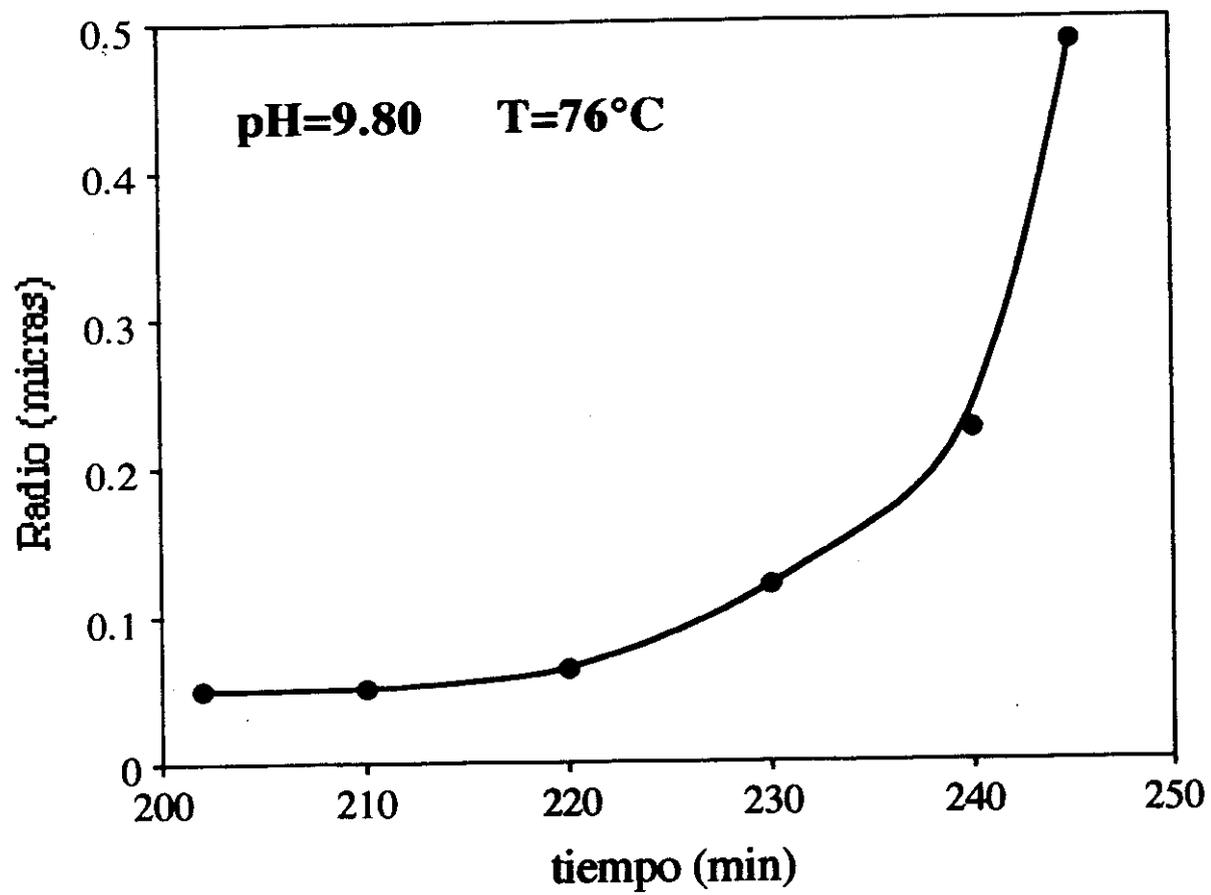


FIGURA IV-2

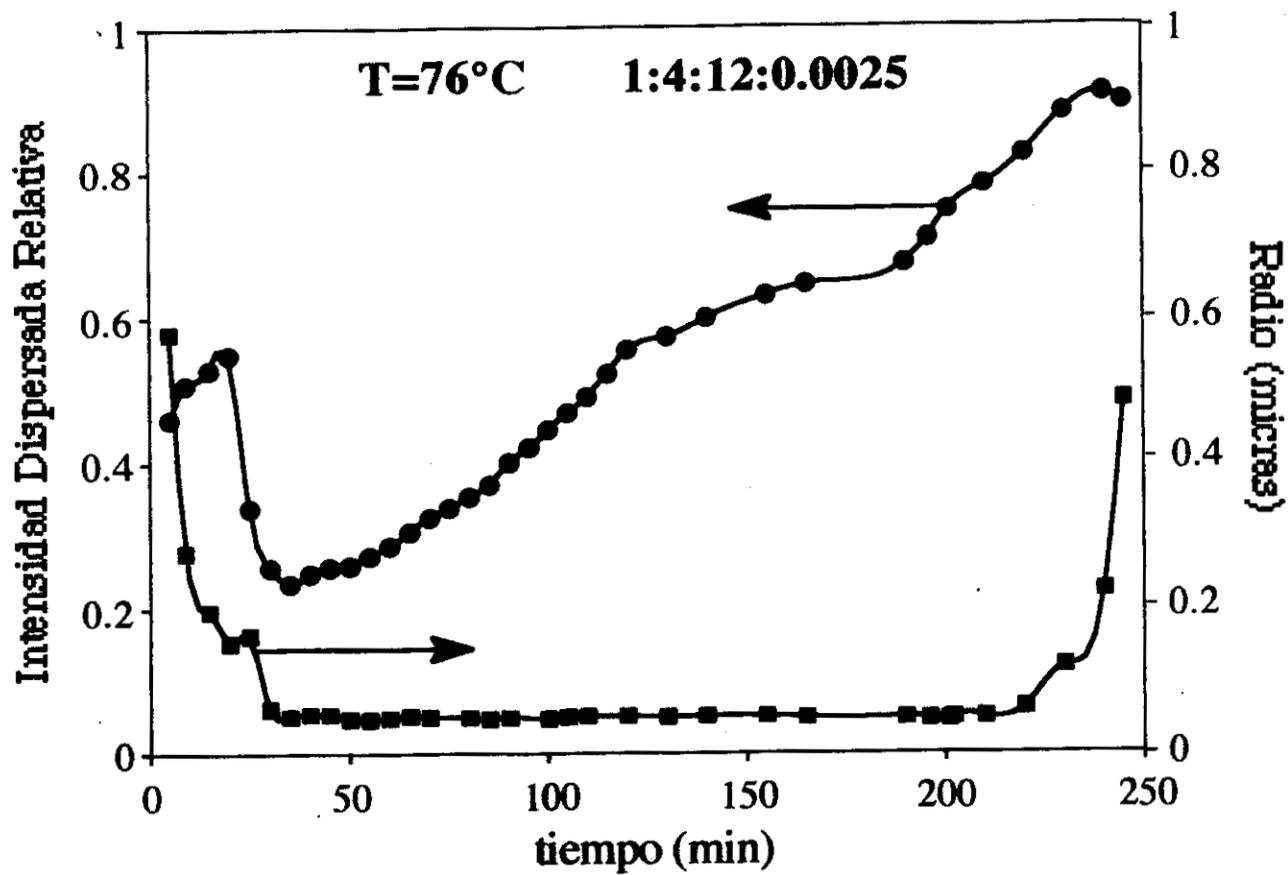


FIGURA IV-3

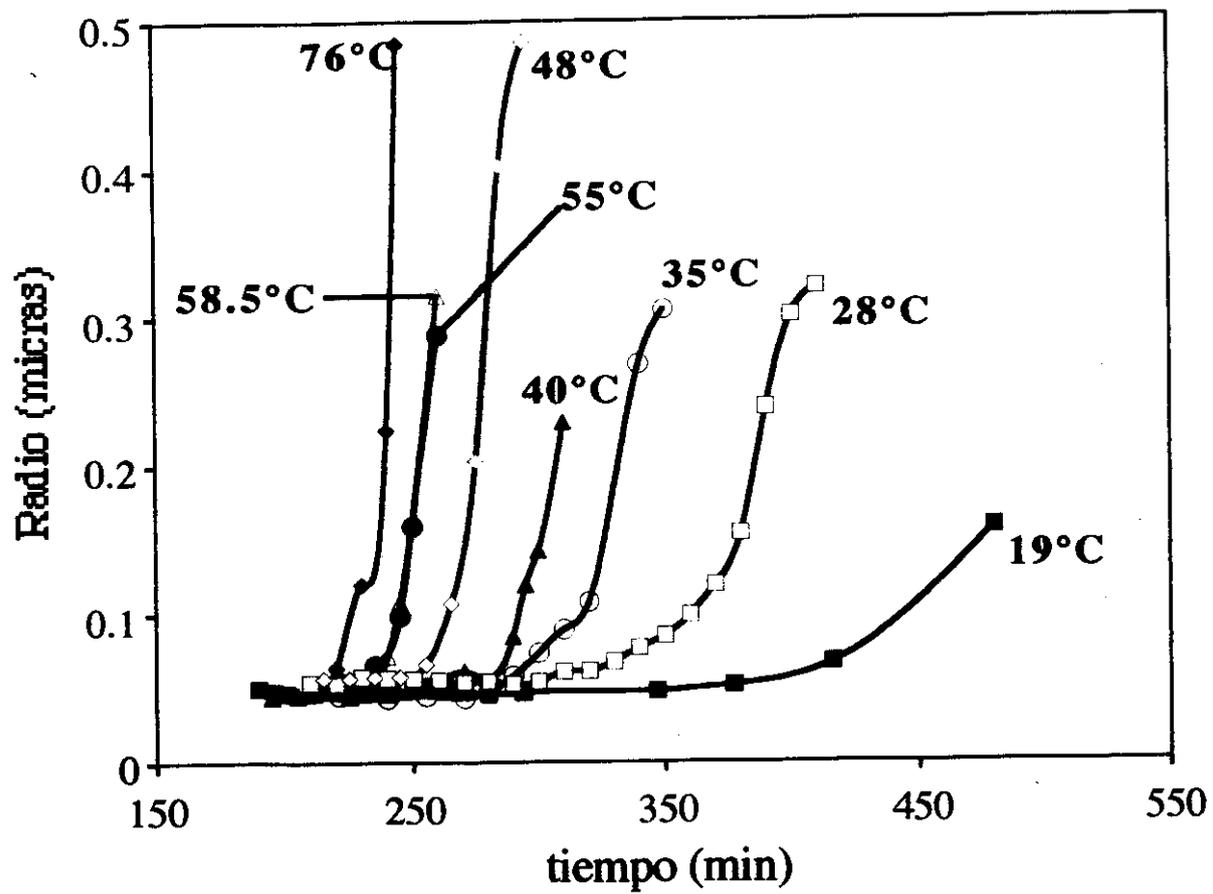


FIGURA IV-4

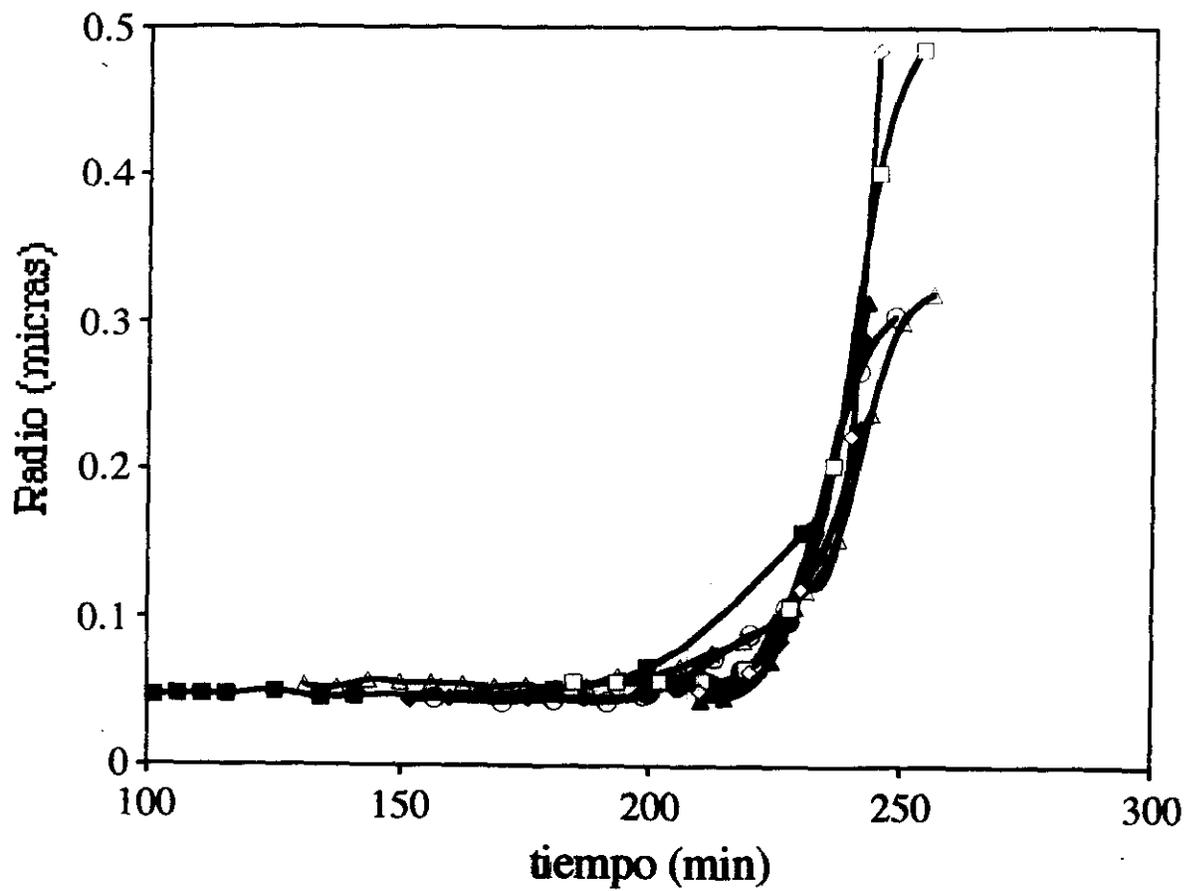


FIGURA IV-5

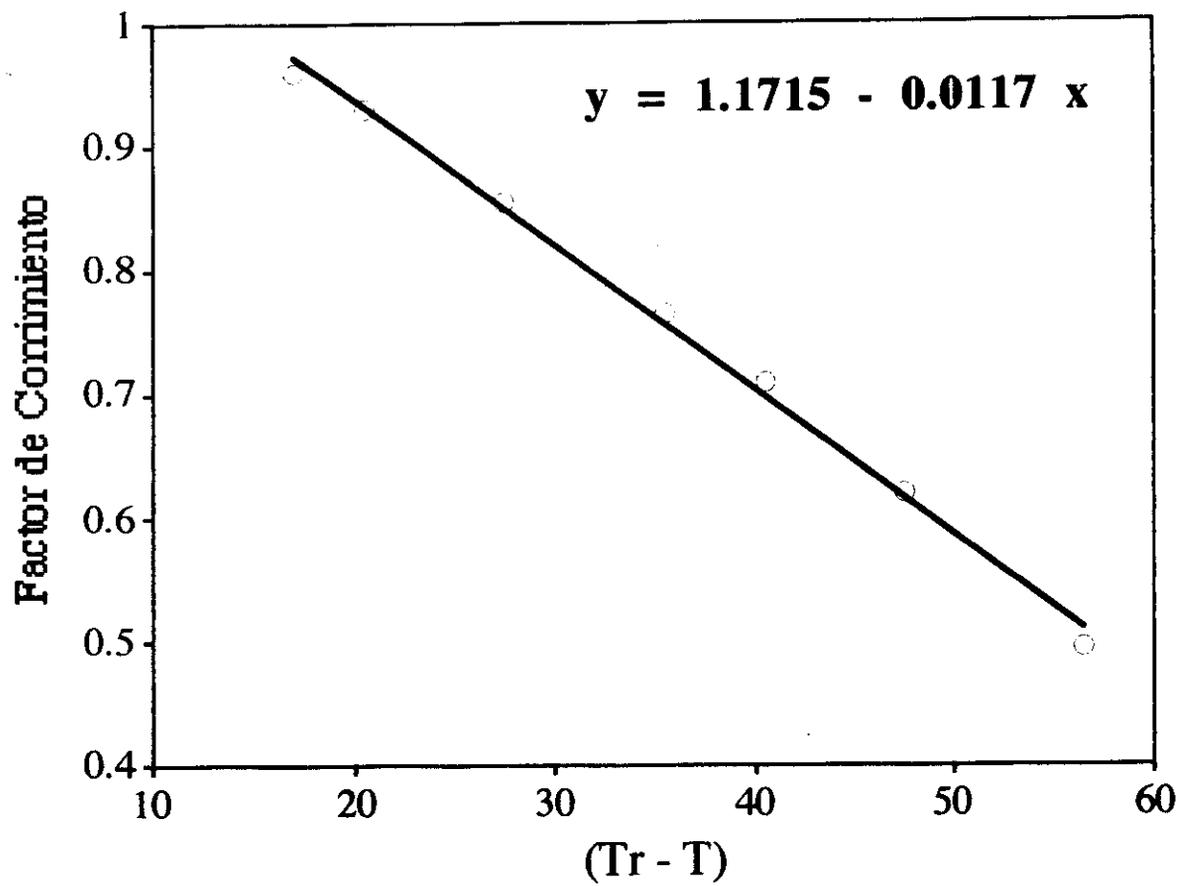


FIGURA IV-6

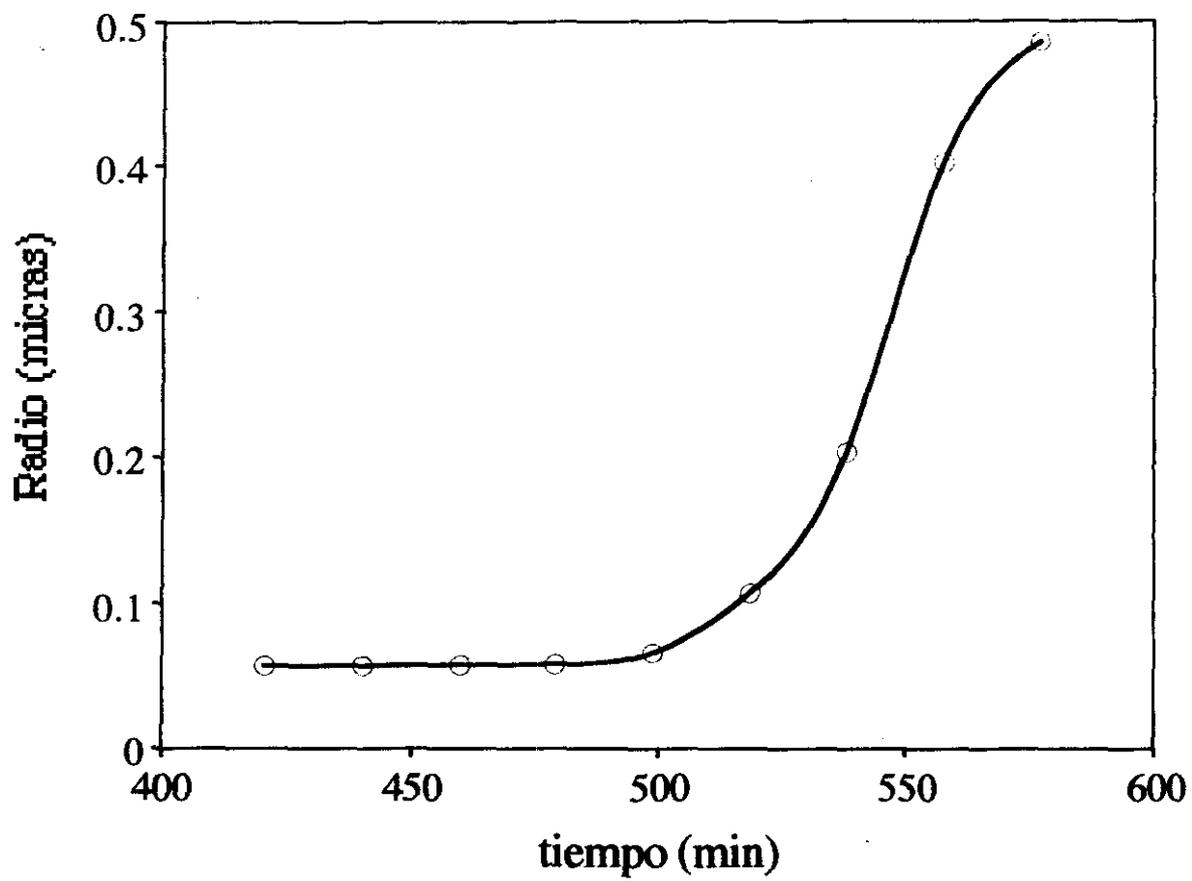


FIGURA IV-7

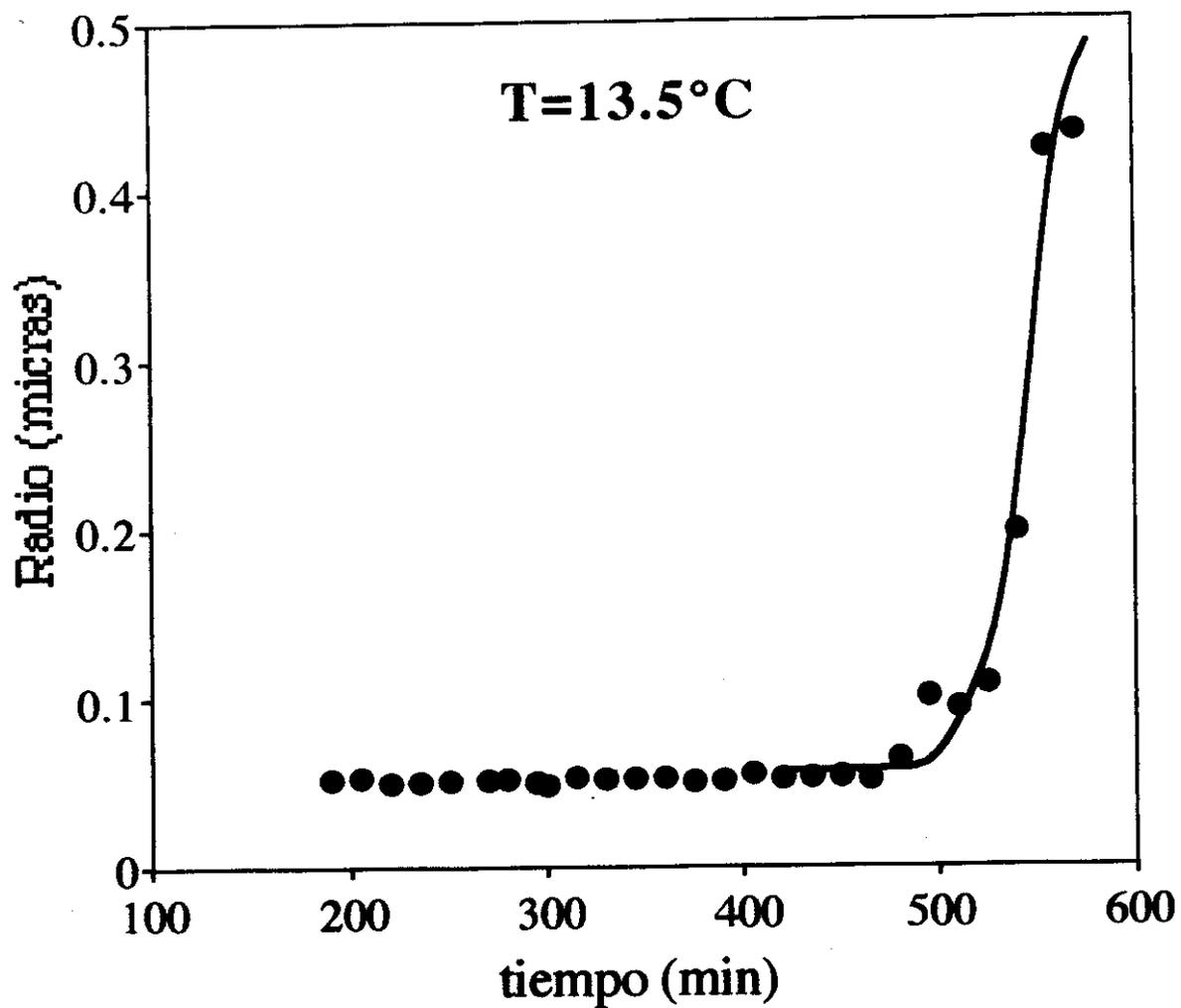


FIGURA IV-8

CONCLUSIONES

Se consiguió sintetizar y caracterizar un nuevo precursor molecular para la síntesis de sílice por el método sol-gel. Además, se encontró que este precursor modifica en forma sustancial las propiedades de la sílice preparada a partir de él.

En la síntesis de materiales dopados con cobalto(II), se logró encontrar una correlación entre el tipo de anión que acompaña al ion dopante y la ubicación de este último en la estructura de los materiales. Se observó que cuando el cobalto(II) se agrega acompañado de aniones que se encuentran fuera de su esfera de coordinación, dicho ión se ubica fuera de la red del material. Por otro lado, cuando el ion dopante se agrega acompañado de aniones que se encuentran dentro de su esfera de coordinación, el ión dopante finalmente se encuentra dentro de la red de los materiales sintetizados.

Se encontró que en la preparación de sílice por el método sol-gel, cuando se usan condiciones que aceleran el proceso, al inicio de la reacción se presentan una serie de oscilaciones en el tamaño de las partículas que forman el sol. Estas oscilaciones fueron identificadas con inestabilidades propias de la reacción debidas al efecto autocatalítico mostrado por una de las reacciones de policondensación. Este resultado es muy importante debido a que dicho comportamiento nunca había sido reportado para este tipo de sistemas.

Se obtuvo un comportamiento maestro como función de la temperatura para el proceso de gelación de sílice mediante la técnica sol-gel. La curva maestra encontrada en este trabajo, permitió predecir el perfil de gelación del sistema para una temperatura determinada. Además, se encontraron evidencias que apoyan la idea de que el proceso de gelación sigue un mecanismo cinético apegado al modelo de agregación cúmulo-cúmulo.

APENDICE A

MODELO DE LA DISTRIBUCION DE CARGA PARCIAL[23]

Cuando dos átomos se combinan, ocurre una transferencia de electrones que depende principalmente de la diferencia de electronegatividades entre los átomos. El átomo con el valor más alto de electronegatividad atrae los electrones, adquiriendo una carga parcial negativa disminuyendo su electronegatividad, y el otro adquiere una carga parcial positiva con lo que su electronegatividad aumenta. Esta transferencia de electrones se detiene hasta que la electronegatividad de ambos átomos es la misma.

Ha sido demostrado^[61] que la electronegatividad realmente corresponde al potencial químico electrónico. Por lo tanto, la igualación de electronegatividades simplemente corresponde al principio termodinámico de igualación del potencial químico, el cual describe un estado de equilibrio.

Como consecuencia de lo anterior, la electronegatividad de un átomo no es constante sino que varía con la carga parcial δ_i del átomo. Asumiendo que la electronegatividad de un átomo cambia linealmente con su carga^[62] tenemos que:

$$\chi_i = \chi_i^{\circ} + \eta_i \delta_i \quad (1)$$

donde χ_i es la electronegatividad del átomo neutro, χ_i° es la electronegatividad del átomo con carga δ_i y η_i corresponde a la dureza en el marco del modelo de Pearson^[63].

En base a Sanderson^[64] el modelo de la distribución de carga parcial propone que:

$$\eta_i = k(\chi_i^\circ)^{1/2} \quad (2)$$

donde k es una constante que depende de la escala de electronegatividad, en el caso de la escala de Pauling $k = 1.36$.

Para la conservación de la carga total tenemos que $Z = \sum p_i d_i$, donde p_i corresponde a la estequiometría del átomo i en el compuesto, que junto con las ecuaciones (1) y (2), llevan a las dos ecuaciones básicas del modelo, una para la electronegatividad media dada por:

$$\bar{\chi} = \frac{\sum p_i (\chi_i^\circ)^{1/2} + 1.36z}{\sum p_i / (\chi_i^\circ)^{1/2}} \quad (3)$$

y la otra para la distribución de carga parcial:

$$\delta_i = S_i (\bar{\chi} - \chi_i^\circ) \quad (4)$$

donde $S_i = 1/1.36(\chi_i^\circ)^{1/2} = 1/\eta_i$ que corresponde a la llamada blandura del átomo i^[65].

Este modelo puede aplicarse a la reacción de alcóxidos $M(OR)_n$ con especies del tipo X-OH de acuerdo a:



Dependiendo de la naturaleza química de X, esta reacción puede corresponder a:

1. Hidrólisis de un alcóxido (X = H):



2. Una reacción de condensación ($X = M$):

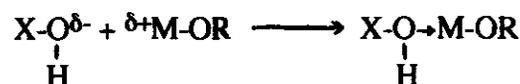


3. La modificación química del alcóxido ($X = R'$):



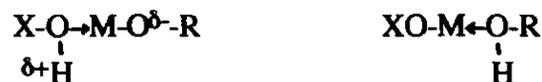
En todos los casos, la reacción química podría ser descrita de acuerdo a un proceso de tres etapas como se indica a continuación:

I. La adición nucleofílica de un grupo OH cargado negativamente sobre un átomo metálico M cargado positivamente:



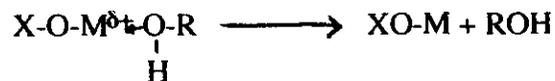
Esta etapa requiere que $\delta(OH) < 0$ y $\delta(M) > 0$.

II Una reorganización prototrópica, en el estado de transición, de un proton cargado positivamente desde el ligando entrante (XOH) hacia un oxígeno cargado negativamente de un grupo OR adyacente:



Esta etapa requiere que $\delta(OR) < \delta(H)$.

III. La salida de la especie protonada (ROH):



El grupo (ROH) solamente puede ser removido si esta positivamente cargado, esto es, $\delta(\text{ROH}) > 0$.

El proceso completo depende de la distribución de carga parcial y requiere tres condiciones sucesivas:

$$\delta(\text{M}) > 0 \quad , \quad \delta(\text{OR}) < \delta(\text{H}) \quad , \quad \delta(\text{ROH}) > 0$$

Si una de estas condiciones no se cumple, la etapa correspondiente se convierte en la etapa limitante para toda la reacción.

El modelo de carga parcial da una estimación de la distribución de carga entre los diferentes compuestos y estados de transición. Por lo tanto debería ser posible predecir como ocurren las reacciones químicas.

De acuerdo a este modelo, la blandura de un grupo G con formula $\text{C}_n\text{O}_m\text{H}_p$ estará dada por

$$S(\text{G}) = \frac{n/(\chi_{\text{C}}^{\circ})^{1/2} + m/(\chi_{\text{O}}^{\circ})^{1/2} + p/(\chi_{\text{H}}^{\circ})^{1/2}}{1.36}$$

La electronegatividad media de este grupo es

$$\bar{\chi}(\text{G}) = \frac{(n(\chi_{\text{C}}^{\circ})^{1/2} + m(\chi_{\text{O}}^{\circ})^{1/2} + p(\chi_{\text{H}}^{\circ})^{1/2}) / S(\text{G})}{1.36}$$

La carga parcial puede entonces calcularse por la fórmula

$$\delta(\text{G}) = S(\text{G})(\bar{\chi} - \bar{\chi}(\text{G}))$$

APENDICE B

DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA POR DISPERSION DE LUZ DINAMICA

I INTRODUCCION

Consideremos un volumen (llamado volumen dispersor) en donde se encuentran moléculas de material disueltas o suspendidas en un fluido y sobre el cual se hace incidir radiación electromagnética. Dividamos este volumen en pequeños elementos de volumen; pequeños comparados al cubo de la longitud de la onda de luz incidente sobre el sistema, y supongamos que el número de partículas en cada elemento de volumen es grande.

Los electrones de los átomos en cada una de estas subregiones sienten aproximadamente el mismo campo eléctrico y, al ser acelerados por la acción de este campo, irradian luz. Este es el fenómeno conocido como dispersión de luz.

Si cada subregión es ópticamente idéntica a las demás (o sea que tienen la misma constante dieléctrica), sólo habrá luz dispersada en la dirección del haz incidente. Esto es así debido a que las ondas dispersadas por cada subregión son idénticas excepto por un factor de fase, el cual depende de la posición relativa de cada uno de estos elementos de volumen; en consecuencia, para cada región existe otra cuyo campo dispersado es idéntico en magnitud pero opuesto en fase, produciendo de esta manera una cancelación completa en todas las direcciones excepto en la dirección de la radiación incidente.

Si sucede que cada subregión es ópticamente diferente a las demás, o sea que tienen diferentes constantes dieléctricas, entonces las amplitudes de la luz dispersada por cada subregión son diferentes y no hay una cancelación completa.

Desde este punto de vista la luz dispersada es una consecuencia de los cambios (fluctuaciones) locales en la constante dieléctrica del medio. Estas fluctuaciones provienen del incesante movimiento de las moléculas.

La intensidad de la luz dispersada fluctuará en el tiempo de acuerdo al movimiento de los centros dispersores (ver figura B-1).

Fue hasta mediados de los años 60's que se demostró que las fluctuaciones en la intensidad de la luz laser dispersada podía ser usada para medir propiedades dinámicas de los centros dispersores.

La técnica de dispersión de luz dinámica proporciona información sobre el movimiento (ya sea movimiento Browniano aleatorio o movimientos ordenados sistemáticos) de partículas suspendidas o disueltas en un fluido.

Debido a que el movimiento de las partículas casi siempre depende del tamaño de las mismas (ya sea el diámetro geométrico, el diámetro hidrodinámico, el diámetro de Stokes, el diámetro aerodinámico o el peso molecular), la técnica de dispersión de luz dinámica es una valiosa herramienta para la determinación del tamaño promedio y de la distribución de tamaños de las partículas.

Existen limitaciones en la obtención del tamaño promedio de las partículas, pero especialmente en la obtención de la distribución de tamaños. Estas limitaciones provienen del nivel de ruido contenido en los datos experimentales de dispersión de luz, aunado a la naturaleza mal condicionada del problema de inversión que tiene que ser efectuado para la obtención de la distribución de tamaños de las partículas a partir de la distribución, ya sea en frecuencia o en tiempo, de la luz dispersada.

La figura B-2 presenta un diagrama básico del aparato de dispersión de luz, el cual consiste de una fuente de luz láser, la óptica de incidencia, una celda para la muestra, óptica de detección, detector, analizador de señales y la computadora.

Los estudios de dispersión de luz se basan en las llamadas funciones de correlación temporal normalizadas, ya sea del campo eléctrico dispersado o de la intensidad de la luz dispersada, las cuales son los promedios temporales de los productos, ya sea de los campos eléctricos o de las intensidades dispersadas:

$$g_1(\vec{q}, t) = \frac{\langle E_s^*(q, 0) E_s(q, t) \rangle}{\langle E_s^*(q, 0) E_s(q, 0) \rangle} \quad (1)$$

$$g_2(\vec{q}, t) = \frac{\langle I_s^*(q, 0) I_s(q, t) \rangle}{\langle I_s^*(q, 0) I_s(q, 0) \rangle}$$

en donde \vec{q} es el llamado vector de dispersión definido como:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad ; \quad q = |\vec{q}| = (4\pi n \lambda_0^{-1}) \text{sen}(\theta/2) \quad (2)$$

siendo \vec{k}_i y \vec{k}_f los vectores de onda de las ondas incidente y dispersada respectivamente.

II MEDICION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION^[52,66-69]

Esta es la técnica estándar para el uso del dispersor de luz en la caracterización de tamaños de partícula. Supongamos que se tiene una solución o suspensión diluida de

partículas idénticas las cuales ejecutan movimiento Browniano debido a su interacción con el fluido que las rodea. La función de correlación de intensidades está dada por:

$$g_2(q,t) = e^{-2q^2Dt} \quad (3)$$

donde D es el coeficiente de difusión translacional de las moléculas. La correspondiente función de correlación heterodina es:

$$g_1(t) = [g_2(t)]^{1/2} = e^{-q^2Dt} = e^{-\Gamma t} \quad (4)$$

donde

$$\Gamma \equiv q^2D \quad (5)$$

Observamos de la ecuación (3) que el tiempo de relajación de la función de correlación es $(2q^2D)^{-1}$; esto permite la medición del coeficiente de difusión D a través del cual se puede obtener el radio hidrodinámico de la partícula mediante el uso de la relación de Stokes-Einstein:

$$D = (kT / 6\pi\eta R) \quad (6)$$

En el caso de que la muestra sea polidispersa en tamaño, la ecuación (4) se transforma en:

$$g_1(t) = \int e^{-\Gamma t} G(\Gamma) d\Gamma \quad (7)$$

siendo G(Γ) la llamada "función de distribución de ancho de línea". Efectuando la inversión de la ecuación (7), es posible obtener G(Γ) en función de $g_1(t)$.

III TECNICAS DE ANALISIS DE DATOS^[70-74]

En general, el problema de calcular la función de distribución de tamaño de partícula a partir de la función de correlación, puede ser englobado en una clase general de ecuaciones integrales: ecuaciones integrales de Fredholm de primera clase

$$g_1(t) = \int e^{-\Gamma t} G(\Gamma) d\Gamma \quad (7)$$

El problema de invertir la ecuación (7) reside en el hecho de que los eigenvalores de Kernel de Laplace decaen a cero en forma exponencial por lo cual no toda la información contenida en la correlación $g_1(t)$ es susceptible de ser recobrada debido a que se encuentra contaminada por el ruido. Cuando algunos de los eigenvalores son significativamente menores que otros, se dice que el kernel es "mal condicionado".

Si denotamos por $\Phi_\omega(\Gamma)$ y λ_ω los eigenvectores y eigenvalores de Kernel de Laplace, entonces

$$\int_0^\infty e^{-\Gamma t} \Phi_\omega(G) dG = \lambda_\omega \Phi_\omega(t) \quad (8)$$

en donde los eigenvalores λ_ω tienen la forma

$$\lambda_\omega = \omega/|\omega| [\pi/(\cosh(\pi\omega))]^{1/2} ; \lambda_\omega \gg 1 \rightarrow (\pi)^{1/2} e^{-\pi\omega/2} \quad (9)$$

Debido a que las eigenfunciones Φ_ω forman un conjunto completo, no degenerado y ortonormalizable, podemos desarrollar $g_1(t)$ y $G(\Gamma)$ en las siguientes eigenfunciones:

$$G(\Gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} a_\omega \Phi_\omega(\Gamma) d\omega ; \quad g_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b_\omega \Phi_\omega(t) d\omega \quad (10a,b)$$

De la sustitución de (10a) en (7) resulta la expresión:

$$g_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda_{\omega} a_{\omega} \Phi_{\omega}(t) d\omega \quad (11)$$

Debido al decaimiento exponencial de λ_{ω} , las amplitudes a_{ω} que contribuyen a $g_1(t)$ son atenuadas drásticamente por λ_{ω} para grandes valores de ω . Si por ejemplo λ_{ω} fuera efectivamente cero para frecuencias mayores que una cierta ω_{\max} , entonces ninguna frecuencia más grande que ω_{\max} contribuiría a $g_1(t)$ independientemente de su contribución a $G(\Gamma)$. Este es un efecto de filtrado.

La inversión de la ecuación (7) puede hacerse en forma formal mediante el uso de los desarrollos (10a,b)

$$G(\Gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} (b_{\omega}/\lambda_{\omega}) \Phi_{\omega}(\Gamma) d\omega \quad (12)$$

En la práctica, es imposible evaluar completamente $G(\Gamma)$ debido al comportamiento de λ_{ω} ; para grandes valores de ω , los eigenvalores λ_{ω} decaen a cero muy rápido trayendo como consecuencia que los términos que corresponden a valores altos de ω sean divididos por números muy pequeños; en consecuencia, cualquier contaminación por ruido en b_{ω} (o sea, en $g_1(t)$), causará que estos términos divergen rápidamente. Estas componentes no pueden ser determinadas del conjunto $\{a_{\omega}\}$ y tienen que ser omitidas del resultado. Todos los calculos se volverán limitados por el ruido, debido a que el desarrollo en serie (10a) tiene que ser truncado.

Si denotamos por ω_{\max} la máxima frecuencia que puede ser recobrada consistente con el ruido, entonces (10a) queda como:

$$G(\Gamma) = \int_{-\omega_{\max}}^{\omega_{\max}} a_{\omega} \Phi_{\omega}(\Gamma) d\omega \quad (13)$$

Esta ecuación puede ser interpretada en base a la información contenida en $g_1(t)$; de toda la información contenida en $g_1(t)$ solo una parte, la de baja frecuencia $\omega \leq \omega_{\max}$, puede ser recobrada para la obtención de $G(\Gamma)$; sin embargo existe otra parte de la información la cual ha sido contaminada con ruido y no es susceptible de ser recobrada. El truncar la serie trae como consecuencia un suavizamiento de los términos oscilatorios en $G(\Gamma)$. Por otro lado, si para evitar las oscilaciones en $G(\Gamma)$ truncamos la serie a frecuencias menores que ω_{\max} , el efecto de filtrado puede producir un sobresuavizamiento de la función $G(\Gamma)$, perdiendo parte de la ya escasa información contenida en $g_1(t)$.

En general, las variables Γ y t son restringidas a ser finitas, por lo que los eigenvalores y eigenfunciones resultantes se vuelven discretos y finitos en dimensión:

$$g_1(t_i) = \sum_j e^{-\Gamma_j t_i} G(\Gamma_j) \quad i = 1, 2, \dots, N ; j = 1, 2, \dots, N \quad (14)$$

o en forma

$$\vec{g}_1 = \underline{A} \cdot \vec{G} \quad (15)$$

aquí N es el número de canales del correlador y n es el número de componentes usados para modelar $G(\Gamma)$. En general, $N \gg n$ por lo que el problema está sobre-especificado.

La forma de resolver la ecuación (15) es por el método de mínimos cuadrados; encontrar un vector real G el cual minimice la longitud eudideana del residuo $(\underline{A} \cdot \vec{G} - \vec{g}_1)$, sujeto al hecho de que los datos numéricos que constituyen \underline{A} y/o g_1 , tienen una precisión limitada.

La matriz \underline{A} puede escribirse como:

$$\underline{A} = \underline{U} \cdot \begin{bmatrix} \underline{S} \\ \underline{O} \end{bmatrix} \cdot \underline{V}^+ \quad (16)$$

siendo U y V matrices ortogonales y S una matriz diagonal de n x n, cuyos elementos si estan ordenados en forma no creciente.

Los elemntos s_j de la matriz S se conocen como valores singulares, y la ecuación (16) es llamada un "descomposición en valores singulares". Si definimos

$$\vec{P} = \underline{V}^+ \cdot \vec{G} ; \vec{p} = \underline{U}^+ \cdot \vec{g}_1 \quad (17)$$

entonces el problema de mínimos cuadrados queda como:

$$\begin{bmatrix} \underline{S} \\ \underline{0} \end{bmatrix} \cdot \vec{P} = \vec{p} \quad (18)$$

Las posibles soluciones (o sea, las soluciones truncadas) son de la forma

$$\vec{P}^{(k)} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_k \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

en donde $P_j = p_j / s_j$. El vector $\vec{P}^{(k)}$ es el vector solución de (18) bajo la suposición de que los valores singulares s_j para $j > k$ son considerados como cero. Mientras menor sea el valor k mayor es el filtrado.

A veces es frecuente introducir la condición de no negatividad en las componentes del vector solución. Si se impone la condición de que las amplitudes de la distribución sea positivas, el número de posibles soluciones se reduce grandemente.

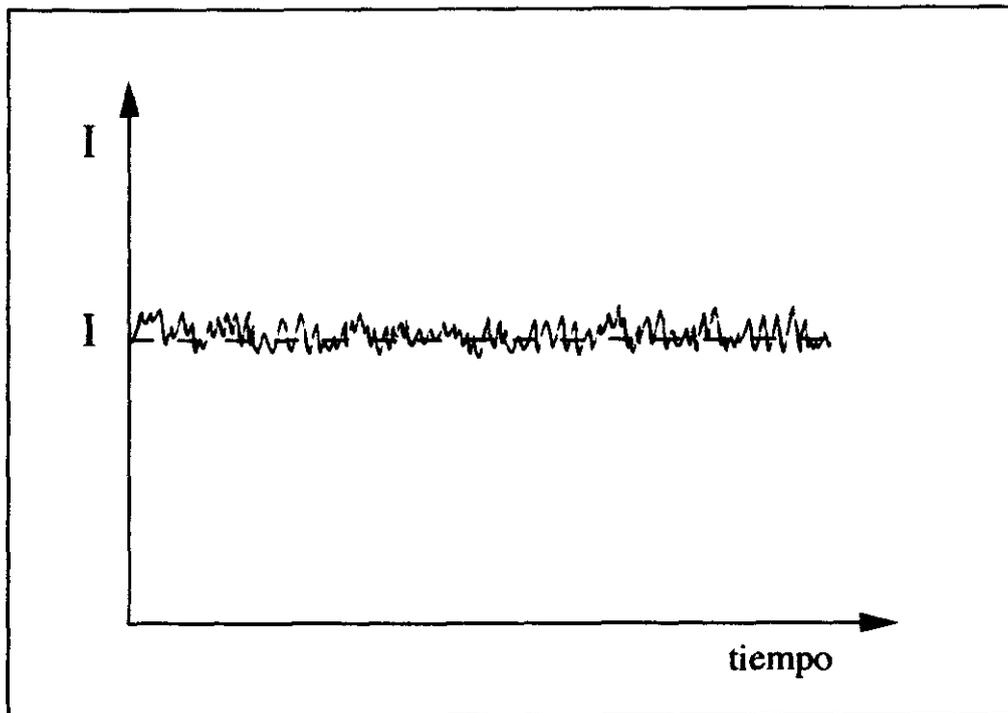


FIGURA B-1

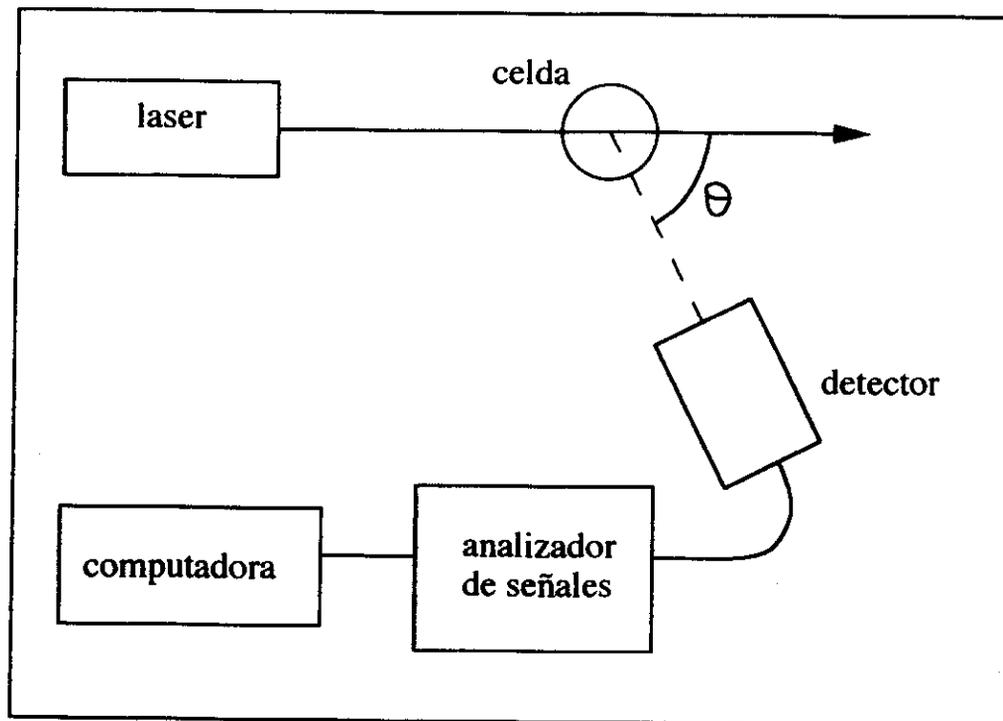


FIGURA B-2

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Science of Ceramic Chemical Processing, editado por: L.L. Hench y D.R. Ulrich; John Wiley, New York, 1986.
- 2.- Better Ceramics Through Chemistry II, editado por: C.J. Brinker, D.E. Clark y D.L. Ulrich; Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986.
- 3.- C.J. Brinker y G.W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, 1989.
- 4.- W.G. Klemperer, V.V. Mainz y D.M. Millar, en Better Ceramics Through Chemistry II, editado por: C.J. Brinker, D.E. Clark y D.L. Ulrich; Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986, pag. 3 y 15.
- 5.- R. Masuda, W. Takahashi y M.J. Shu, J. Non-Cryst. Solids, 121, (1990) 389.
- 6.- J.E. Moreira, M.L. Cesar y M.A. Argentin, J. Non-Cryst. Solids, 121, (1990) 394.
- 7.- K. Kamiya, S. Sakka y Y. Tatemichi, J. Mat. Sci., 15, 1765 (1980).
- 8.- H. Schmidt, H. Scholze y A. Kaiser, J. Non-Cryst. Solids, 63, 1 (1984).
- 9.- S. Sakka y K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 48, 11 (1982).
- 10.- C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.F. James y H. Rawson, J. Non-Cryst. Solids, 48, 129 (1982).
- 11.- S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez y J. Livage, J. Non-Cryst. Solids, 89, 206 (1987).
- 12.- Post y Hofrichter, J. Org. Chem., 5, 443 (1940).
- 13.- R.P. Narain y R.C. Mehrotra, Jour. Indian Chem. Soc., 41, 755 (1964).
- 14.- A. Campero, R. Arroyo, C. Sanchez y J. Livage, en Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, editado por J.D. Mackenzie y D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1988).
- 15.- C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff y A. Leautic, en Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, editado por J.D. Mackenzie y D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1988).

- 16.- R.L. Pecsok y L.D. Shields, "Métodos Modernos de Análisis Químicos", Limusa (1977).
- 17 - P.J. Nathan y E. Diaz, "Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear", Limusa Wiley, México (1970).
- 18.- A.G. Robiette y J.C. Thompson, Spectrochim. Acta, 21, 2023 (1965).
- 19.- A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. Amorelli, V. Gottardi y M. Guglielmi, J. Non-Cryst. Solids, 48, 117 (1982).
- 20.- K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3a. ed., John Wiley and Sons, New York (1978).
- 21.- R. Okawara, D.E. Webster y E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 82, 3287 (1960).
- 22.- N.W. Alcock, V.M. Tracy y T.C. Waddington, J. Chem. Soc. (Dalton), 2238 (1976).
- 23.- J. Livage y M. Henry, en Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, editado por J.D. Mackenzie y D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1988), pag. 183.
- 24.- E.J.A. Pope y J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 87, 185 (1986).
- 25.- L.L. Hench y J.K. West, Chem. Rev., 90, 33 (1990).
- 26.- H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 100, 51 (1988).
- 27.- L.G. Hubert-Pfalzgraf, New J. of Chem., 11, 1 (1987).
- 28.- R. Puyane y C.J.R. Gonzalez-Oliver, Proceed. Intl. Soc. Optical Eng., 401, 307 (1983).
- 29.- G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo y G. Navazio, J. Catal., 76, 405 (1982).
- 30.- H. Maeda, M. Iwasaki, A. Yasumori y M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids, 121, 61 (1990).
- 31.- M. Yamane, J.B. Caldwell y D.T. Moore, en: Better Ceramics Through Chemistry II, editado por: C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 1986) pag. 765.
- 32.- J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids, 121, 110 (1990).
- 33.- R. Lyon, Nature, 196, 266 (1962).

- 34.- J. Ferraro y M. Manghnari, *J. Appl. Phys.*, 43, 4595 (1972).
- 35.- N. Tohge, G.S. Moore y J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 95 (1984).
- 36.- R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, E.U.A. (1979).
- 37.- Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi y J. Zhonghong, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 105 (1984).
- 38.- L.N. Mulay, "Magnetic Susceptibility", en: *Treatise on Analytical Chemistry*, editado por I.M. Kolthoff y P.J. Elving, Parte I, Vol. 4, (Interscience Publishers, Wiley, New York, 1963), pag. 1751.
- 39.- C. Nelson y W.B. White, *J. Mater. Res.*, 1(1), 130 (1986).
- 40.- C.K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.*, 5, 33 (1963).
- 41.- J. Ferguson, D.L. Wood y K. Knox, *J. Chem. Phys.*, 39, 881 (1963).
- 42.- E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, 14, 22 (1981).
- 43.- L.C. Klein y G.J. Garvey, en "Soluble Silicates"; American Chemical Society, Cap. 18,
- 44.- J.D. Darab y R.K. Maccrone, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 1203 (1987).
- 45.- M. Yamane, S. Inoue y A. Yasumori, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 13 (1984).
- 46.- C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay y C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 45 (1984).
- 47.- T. Lours, J. Zarzycki, A. Craievich, D.I. Dos Santos y M. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 207 (1988).
- 48.- D.L. Wood y E.M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, 107, 199 (1989).
- 49.- D.L. Wood y E.M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, 107, 199 (1989).
- 50.- R. Arroyo y R. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids*, en prensa (1992).
- 51.- R. Arroyo, A. Campero y R. Rodríguez, *Materials Letters*, propuesto para publicación.
- 52.- B.J. Berne y R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons, 1976.
- 53.- P. Yu, H. Liu y Y. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 511 (1982).
293 (1982).
- 54.- D.E. Koppel, *J. Chem. Phys.*, 57, 4814 (1972).

- 55.- R. Samuels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1383 (1981).
- 56.- P. Glansdorff y I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Ltd. 1971.
- 57.- L. García-Colín, comunicación privada.
- 58.- A.M. Zhaboutinski, "Oscillations in Biological and Chemical Systems", Acad. Sci. URRS, Moscu (1967); *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1649 (1968).
- 59.- C.B. Hurd, *Chem. Rev.*, 22, 403 (1938).
- 60.- M.W. Colby, A. Osaka y J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 129 (1988).
- 61.- R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy y W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 68, 3801 (1978).
- 62.- G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1463 (1964).
- 63.- R.G. Parr y R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512 (1983).
- 64.- R.T. Sanderson, "Chemical Periodicity", pag. 37, Reinhold, New York (1960).
- 65.- W. Yang, L. Lee y S.K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, 89, 5412 (1985).
- 66.- H.Z. Cummins, N. Knable y Y. Yeh, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 150 (1964).
- 67.- B. Chu, "Laser Light Scattering", Academic Press, New York (1974).
- 68.- P.N. Pusey y R.J.A. Tough, en: "Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy", editado por R. Pecora, Plenum Press, New York ().
- 69.- D.F. Nicoli y F.B. Benedek, *Biopolymers*, 15, 2421 (1976).
- 70.- J.G. McWhirter y E.R. Pike, *J. Phys. A: Math. Nucl. Gen.*, 11(9), 1729 (1978).
- 71.- N. Ostrowsky, D. Sornette, P. Parker y E.R. Pike, *Acta*, 28(8), 1059 (1981).
- 72.- S. Provencher, *Makromol. Chem.*, 180, 201 (1979).
- 73.- S. Provencher y L. DeMaeyer, *J. Chem. Phys.*, 69, 4273 (1978).
- 74.- S. Provencher, European Molecular Bio. Lab. Tech. Report, EMBL-DA02, 1980.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

AP-CBI-060.93.

A QUIEN CORRESPONDA

Muy atentamente me permito certificar que los **DRES . ANTONIO CAMPERO CELIS Y ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA** fueron los codirectores de la Tesis doctoral que presentó **Rubén Arroyo Murillo** titulada : "Estudio sobre la estabilidad y crecimiento de partículas de sílice formadas por el procedimiento sol-gel mediante la técnica de dispersión de luz dinámica", la cual fue defendida y aprobada en esta Universidad el 18 de Noviembre de 1992.

Se extiende la presente para los fines que sean pertinentes en México, Distrito Federal a los diecinueve días del mes de noviembre de mil novecientos noventa y dos.

ATENTAMENTE
"CASA ABIERTA AL TIEMPO"

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

MAYO 11 1993

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ
COORDINADOR DEL DEPARTAMENTO DE SECRETARIA ACADEMICA

C B I

FRG'jvl.

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SECRETARIA ACADEMICA

Av. Michoacán y La Purísima. Col. Vicentina. Iztapalapa. D.F. C.P. 09340