

100

**QUIERO EXPRESAR MI SINCERA GRATITUD A LOS MIEMBROS
DEL JURADO DEL EXAMEN DE GRADO:**

Dr. TOMAS VIVEROS GARCIA

Dr. JUAN MENDEZ VIVAR

Dr. RUBEN ARROYO MURILLO

Dr. ERASMO ORRANTIA BORUNDA

Dr. GEOLAR FETTER

AGRADECIMIENTOS

**Agradezco el apoyo económico para la realización
de esta Tesis a:**

**Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT) (No. de Registro: 88100),
(Proyecto 25387-A).**

**INDUSTRIAS NEGROMEX. S. A. (INSA).,
Beca Diego Bricio Hernández.**

**Universidad Nacional Autónoma de México,
Dirección General de Asuntos
del Personal Académico (DGAPA),
Programa de Becas y Apoyos para
la Formación y Superación del
Personal Académico de Carrera.**

**MEMBRANAS ULTRAMICROPOROSAS DE SILICATO
DE TITANIO OBTENIDAS A PARTIR DE
POLIMEROS INORGANICOS PARA LA SEPARACION
DE GASES.**

**TESIS QUE PRESENTA:
ROBERTO MENDOZA SERNA**

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS**

ASESOR: DR. JUAN MENDEZ VIVAR

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SEPTIEMBRE 2001

INDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1 TIPOS DE MEMBRANAS INORGANICAS	5
2.1.1 MEMBRANAS NO POROSAS	5
2.1.2 MEMBRANAS POROSAS	6
2.1.2.1 MEMBRANAS DE VIDRIO POROSO	6
2.1.2.2 MEMBRANAS DE CARBON	7
2.1.2.3 MEMBRANAS PREPARADAS POR EL PROCESO DE OXIDACION ANODICA	7
2.1.2.4 MEMBRANAS PREPARADAS POR PIROLISIS	7
2.1.2.5 MEMBRANAS CERAMICAS	8
2.1.3 TAMAÑO DE PORO	8
2.2 EL PROCESO SOL-GEL	9
2.2.1 RUTA COLOIDAL	10
2.2.2 RUTA POLIMERICA	12
2.2.3 MOLDEADO DE MEMBRANAS CERAMICAS POR DESLIZAMIENTO	13
2.3 MEMBRANAS DE ALUMINA	15
2.4 MEMBRANAS DE ZIRCONIA	16
2.5 MEMBRANAS DE TITANIA	16
2.6 MEMBRANAS DE SILICE	17
2.7 MEMBRANAS COMPUESTAS	18
2.7.1 MEMBRANAS DE ALUMINA-ZIRCONIA	18
2.7.2 MEMBRANAS DE ALUMINA-TITANIA	18
2.7.3 MEMBRANAS DE ALUMINA-SILICE	18
2.7.4 MEMBRANAS DE SILICE-ZIRCONIA	18
2.7.5 MEMBRANAS DE SILICE-TITANIA	19
2.8 EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	19
2.9 OXIDOS MIXTOS	20
3. OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVOS PARTICULARES	22
3.2 OBJETIVO PRINCIPAL	23
3.3 ORIGINALIDAD DE LA INVESTIGACION	23
3.4 METAS	24

4. MODELO DE CARGA PARCIAL	25
4.1 DESCRIPCION DE LAS REACCIONES	25
5. ESTRATEGIAS EXPERIMENTALES	34
5.1 ALCOXIDOS METALICOS	34
5.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR	35
5.3 INFLUENCIA DEL SOLVENTE	37
5.4 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON acacH	39
5.5 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON isoH	39
5.6 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON HOAc	40
6. CARACTERIZACION DE LOS SOLES	42
6.1 TIEMPOS DE GELACION	42
6.2 PUNTO DE CONDENSACION MINIMA	42
6.3 VISCOSIDAD	43
6.4 CARACTERIZACION POR RMN DE ²⁹ Si	47
6.4.1 ESTUDIO DE LOS SOLES STOCK Y A2	47
6.4.2 INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE Ti Y DE LOS AGENTES QUELANTES	48
6.4.3 EFECTO DE LA RELACION MOLAR HOAc/(Ti + Si) EN SOLES PREPARADOS A PARTIR DE Ti(OEt) ₄	51
6.4.4 ESTUDIO DE LA COMPETENCIA ENTRE isoH Y HOAc COMO AGENTES QUELANTES PARA ESTABILIZAR SOLES Si-Ti QUE CONTIENEN Ti(OPr ⁱ) ₄	54
6.5 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	58
6.5.1 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES DE Si RECIEN PREPARADOS	58
6.5.2 ESPECTROSCOPIA FTIR DE LOS PRECURSORES DE Ti	60
6.5.3 ESPECTROSCOPIA FTIR DE LOS AGENTES QUELANTES	61
6.5.4 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES Si-Ti RECIEN PREPARADOS	62
6.5.5 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES Si-Ti DURANTE LA POLIMERIZACION EMPLEANDO Ti(OPr ⁱ) ₄	68
6.6 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)	71
6.6.1 AGENTE MODIFICADOR acacH	71
a) PRECURSOR Ti(OEt) ₄	72
b) PRECURSOR Ti(OPr ⁱ) ₄	74
6.6.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION	75
6.6.2 AGENTE MODIFICADOR HOAc	76
a) PRECURSOR Ti(OEt) ₄	76
b) PRECURSOR Ti(OPr ⁱ) ₄	77
c) PRECURSOR Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂	78

6.6.3 AGENTE MODIFICADOR isoH	80
a) PRECURSOR Ti(OEt) ₄	81
b) PRECURSOR Ti(OPr) ₄	82
6.6.4 ESTUDIO DE LA COMPETENCIA ENTRE AGENTES QUELANTES PARA ESTABILIZAR SOLES Si-Ti QUE CONTIENEN Ti(OPr) ₄	83
6.7 ESTUDIOS DE RAYOS X	86
6.7.1 DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)	86
6.7.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA	87
7. CARACTERIZACION DE XEROGELES Y OXIDOS CALCINADOS	89
7.1 CARACTERIZACION POR RMN ²⁹ Si CP MAS	89
7.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	92
7.3 ESTUDIO DE REFLECTANCIA DIFUSA	101
7.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)	103
7.5 ESTUDIOS DE RAYOS X	108
7.5.1 PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)	108
7.5.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA	110
7.5.3 FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL (FDR)	112
7.6 AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD	117
7.6.1 N ₂ A 77 K COMO ADSORBATO	118
a) XEROGELES SECADOS A 423 K POR 24 h	118
b) XEROGELES SECADOS A VACIO A 373 K POR 24 h Y POSTERIORMENTE CALCINADOS A 573 K POR 24 h	120
c) XEROGELES CALCINADOS A 773 K EN AIRE ATMOSFERICO	121
7.6.2 CO ₂ A 273 K COMO ADSORBATO	126
7.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA	133
7.7.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	133
7.7.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET)	138
8. MEMBRANAS DE Si-Ti	140
8.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE Y SEPARACION	140
8.1.1 FLUJO VISCOSO	141
8.1.2 DIFUSION KNUDSEN	143
8.1.3 DIFUSION EN LA SUPERFICIE	146
8.1.4 DIFUSION EN MICROPOROS	148
8.2 PREPARACION DE LAS MEMBRANAS	151
8.3 ELIPSOMETRIA	152
8.4 PERMEANCIA	155
8.4.1 PERMEANCIA EN MEMBRANAS DE Ti(OEt) ₄ Y	156

Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂	
8.4.2 PERMEANCIA EN MEMBRANAS DE Ti(OPr ⁱ) ₄	160

9. DISCUSION	164
---------------------	-----

CONCLUSIONES	176
---------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	179
---------------------	-----

APENDICE I.	NOMENCLATURA	195
-------------	--------------	-----

APENDICE II.	INDICE DE TABLAS	197
--------------	------------------	-----

APENDICE III.	INDICE DE FIGURAS	201
---------------	-------------------	-----

APENDICE IV.	INSTRUMENTACION	206
--------------	-----------------	-----

RESUMEN

Se realizó síntesis y caracterización del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para ser usado en la preparación de membranas para separar gases. Se estudió la influencia que tienen los agentes estabilizantes acacH , isoH y HOAc en la síntesis de soles homogéneos de silicato de titanio preparados mediante el proceso sol-gel. Se aplicó el modelo de carga parcial a dos precursores de Ti, monomérico: $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ y oligomérico: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, con el fin de predecir la estabilidad de las especies formadas. Con base en estos resultados se diseñaron dos estrategias experimentales para preparar soles de Si-Ti. Los soles homogéneos a escala macroscópica se polimerizaron a temperatura ambiente y se determinó que los tiempos de gelación de los soles preparados a partir del precursor monomérico son menores. Los soles se caracterizaron empleando las técnicas: RMN de ^{29}Si , FTIR, UV-Vis y SAXS. Los porcentajes de condensación determinados a partir del estudio de RMN de ^{29}Si coinciden con los tiempos de gelación. Se determinó por FTIR la heterocondensación de los soles ya que se identificaron las vibraciones del enlace Si-O-Ti. El estudio de UV-Vis nos permitió asignar las bandas de acac^- y OAc^- como ligantes mono y bidentado e iso^- como ligante monodentado y quelato. Los resultados de dimensión fractal permiten considerar que la estructura de los soles es de polímeros lineales y que los agentes quelantes utilizados tienen influencia directa en el tipo de estructura y en el mecanismo cinético de crecimiento. Los sólidos se caracterizaron empleando las técnicas: RMN de ^{29}Si CP MAS, FTIR, Reflectancia Difusa, TGA y DTA, XRD, Area Superficial

y Porosidad, MEB y MET. A partir de los estudios de RMN ^{29}Si CP MAS se observa que el agente quelante tiene mayor influencia en el proceso de condensación que el tipo de precursor de Ti utilizado. Por FTIR se confirma la red heteroatómica a: 423, 573, 873 y 1173 K. Por reflectancia difusa se observa que los agentes quelantes permanecen enlazados a Ti solamente como ligantes monodentados. Los estudios de TGA y DTA reportan que los sólidos sufren dos pérdidas de masa, la primera debida a la eliminación del solvente y H_2O y la segunda asociada a la eliminación de los residuos orgánicos. La estabilidad térmica de los óxidos finales se determinó por difracción de Rayos X ya que se observaron estructuras amorfas aún a la temperatura de 1173 K. Se realizaron estudios de área superficial y porosidad utilizando N_2 y CO_2 como adsorbatos, en ambos casos se obtuvieron isothermas de tipo I, las cuales son características de sólidos microporosos. Un estudio de distribución de tamaño de poro confirmó la existencia de ultramicroporos en el sistema Si-Ti(iso) obtenido a partir del precursor monomérico. A partir de los resultados de MEB se encontró que el agente quelante y el precursor de Ti son determinantes en el tamaño final de las partículas. El estudio de MET reporta que la morfología de los sólidos está determinada por los reactivos iniciales utilizados. Se depositaron membranas de silicato de titanio sobre substratos porosos de alúmina y se calcinaron a 773 K. Se hizo pasar a través de ellas los gases He, N_2 , CO_2 y C_3H_6 , y se determinó su permeancia y los factores de separación correspondientes. De acuerdo con los resultados, la membrana preparada a partir de Si-Ti(iso) obtenido a partir del precursor monomérico, es la más eficiente para separar gases.

1. INTRODUCCION

A nivel industrial existe un gran interés en la separación y purificación de gases. En las industrias químicas, los procesos de separación representan en promedio, una tercera parte de los gastos de instalación [1]. Los procesos de separación convencionales requieren una gran cantidad de energía, y por cuestiones económicas, muchos gases recuperables son descargados a la atmósfera o quemados. Por lo tanto, es necesario que en procesos químicos que utilizan gases como reactivos y productos, éstos puedan ser separados y purificados por simples y económicas operaciones de separación.

Actualmente la mayor demanda para la separación de gases se presenta en el enriquecimiento de nitrógeno para el envasado en atmósfera inerte. En segundo lugar se encuentra la remoción de bióxido de carbono [2], y ácido sulfhídrico del gas natural [3,4]. La separación de gases es un proceso importante también en la recuperación de hidrógeno de mezclas de hidrocarburos en las corrientes de las refinerías [4], y la recuperación de metano en minas [3].

En la actualidad la separación de gases se realiza principalmente a partir de procesos criogénicos [3], y a partir de membranas orgánicas derivadas de polímeros. Los procesos criogénicos presentan fuertes desventajas, entre ellas los elevados costos de operación [4]. Las membranas son barreras delgadas, son una clase de filtros (con un tamaño de poro menor de 50 nm [5]), que permiten preferentemente el paso de ciertas sustancias mediante procesos físicos y químicos [3]. Las membranas orgánicas presentan las siguientes desventajas:

1) Limitada estabilidad térmica (< 523 K), no son capaces de resistir las elevadas temperaturas necesarias para separar gases. A temperaturas superiores el material se deteriora y sufre una completa pérdida de permeabilidad [6].

2) Limitada estabilidad química (en solventes orgánicos, ácidos y bases fuertes).

3) Limitada estabilidad mecánica (son fácilmente compresibles) [7].

4) Son susceptibles de degradación biológica o microbiana [8].

Por lo tanto, para poder satisfacer la gran demanda del mercado se requiere una nueva generación de membranas [8]. Estas membranas deberán resistir altas presiones, atmósferas corrosivas y elevadas temperaturas [9,10]. Las membranas inorgánicas son una opción para enfrentar los retos que los procesos de separación actuales plantean, ya que pueden requerir menos energía y menores gastos de instalación que muchas otras tecnologías de separación como destilación, absorción y extracción y cristalización [11,12].

Las membranas inorgánicas usadas para separar gases, se dividen en: membranas inorgánicas porosas y no porosas. Los mecanismos de transporte y separación más importantes en membranas porosas son: Difusión Knudsen, Difusión en la superficie, Condensación capilar, Difusión en microporos y Tamizado molecular. En las membranas no porosas los gases son separados a través del material de la membrana por su solubilidad y difusividad [13].

Las membranas inorgánicas para la separación de gases ofrecen las siguientes ventajas sobre las membranas orgánicas [7]:

1) Las membranas inorgánicas son dimensionalmente más estables.

2) Son más resistentes a la abrasión [5].

3) Son químicamente inertes, permitiendo la operación en corrientes gaseosas altamente oxidantes.

4) Son térmicamente estables. Se puede trabajar con ellas a altas temperaturas (> 473 K) sin que se degraden.

Se pretende que las membranas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ que prepararemos en éste trabajo, sean adecuadas para trabajar en tales condiciones.

El desarrollo de membranas inorgánicas por métodos tradicionales ha sido frenado por problemas prácticos tales como la baja resistencia a la fractura y complicados procesos de preparación [3]. Los procesos tradicionales aplicados a la síntesis de membranas cerámicas no es adecuada para la preparación de materiales microporosos. Por otro lado, el proceso sol-gel se perfila como la mejor alternativa por su capacidad de preparar membranas delgadas con capas superficiales a microescala con diámetros de poro a nanoescala y una estrecha distribución de tamaño de poro [14]. Además, una característica importante de este proceso es que la homogeneidad de la solución final se obtiene a escala molecular [15].

El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de precursores alcóxidos metálicos (M(OR)_n) en disolventes alcohólicos y permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes. Los productos finales son materiales vítreos. Un aspecto de importancia tecnológica del proceso sol-gel es la posibilidad de preparar sólidos amorfos a baja temperatura, a diferencia de un proceso de fusión. Las aplicaciones en ciencia de materiales y óptica incluyen la producción de vidrios de bajo coeficiente de expansión térmica, la deposición de películas, la preparación de membranas ultramicroporosas para la separación de gases y la fabricación de fibras [16]. La preparación de los sistemas poliméricos Si-Ti mediante el proceso sol-gel permite obtener membranas ultramicroporosas (diámetro de poro de 0.4 a 2 nm) [17], las cuales pueden ser utilizadas para separar gases.

Las membranas inorgánicas tienen un gran potencial en los sistemas de separación, parte vital de muchos procesos industriales, reduciendo significativamente los costos de operación y del equipo.

2. ANTECEDENTES

Aunque las membranas inorgánicas se consideran un producto nuevo, su desarrollo empezó en la década 1940 y se puede dividir en tres períodos [18,19]:

1. El período nuclear.- El desarrollo de membranas inorgánicas para la separación de isótopos de uranio mediante el proceso de difusión gaseosa aplicado a UF_6 . El transporte de gas se lleva a cabo por el mecanismo de difusión Knudsen a través de una membrana porosa con un diámetro de poro en el intervalo de 6 - 40 nm.

2.- Período 1980 - 1990.- El desarrollo de membranas inorgánicas para procesos de ultrafiltración (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y microfiltración (diámetro de poro mayor de 50 nm) de corrientes líquidas. Este desarrollo fue el resultado de la combinación de los siguientes factores:

a) El conocimiento adquirido durante el período nuclear.

b) La ultrafiltración como un proceso industrial que utiliza membranas poliméricas.

c) Las limitaciones de las membranas poliméricas considerando la temperatura, presión y durabilidad.

3.- Segunda mitad de la década 1980.- El desarrollo de membranas inorgánicas en procesos básicos de separación, incluyendo su uso en reacciones catalíticas.

En la tabla 2.1 se presentan las principales aplicaciones industriales de las membranas inorgánicas [20]. Las aplicaciones dependen del tamaño de poro de la membrana y de su estabilidad térmica y química. Si las membranas se utilizan para separar líquidos, la estabilidad química es el factor más importante especialmente cuando el pH de las soluciones es muy alto o muy bajo. En membranas utilizadas para separar

gases la estabilidad térmica es el factor más importante porque los gases comúnmente se manejan a temperaturas elevadas. La estabilidad térmica de una membrana se define como la estabilidad del poro, la estabilidad del tamaño de partícula de los materiales o la estabilidad de las fases cristalográficas en los materiales [10].

Tabla 2.1. Aplicaciones de las Membranas Inorgánicas.

TIPO DE APLICACION	INDUSTRIA	CARACTERISTICAS
Microfiltración y Ultrafiltración	Lechera, bebidas	Buena resistencia a la limpieza en medios alcalinos.
	Bioteconológica y Farmacéutica	Esterilización con vapor.
	Textil, Ingeniería y Papel	Resistencia a elevadas temperaturas.
	Petróleo	Resistencia a elevadas temperaturas y a solventes.
Separación de gases	Petroquímica	Resistencia a elevadas temperaturas. Alta permeabilidad y selectividad para H ₂ , CO ₂ u O ₂ .
Reactores de Membrana (separación y reacción)	Petroquímica	Resistencia a elevadas temperaturas, deshidrogenación, oxidación parcial, actividad catalítica.
	Ambiental	Remoción de NO _x y SO _x . Resistencia a elevadas temperaturas, actividad catalítica.

2.1 TIPOS DE MEMBRANAS INORGANICAS

Las membranas inorgánicas usadas para separar gases, se dividen en: membranas porosas y no porosas [13].

2.1.1 MEMBRANAS NO POROSAS

Las membranas inorgánicas no porosas o densas, consisten en capas sólidas de

metales (Pd y sus aleaciones, Ag y zirconia). La separación ocurre debido a las diferencias de solubilidad y difusividad de los gases en la membrana. La selectividad puede ser muy elevada en éste tipo de membranas pero la permeabilidad generalmente es muy baja, en comparación con las membranas porosas [21]. Estas membranas han sido utilizadas comercialmente desde 1960 para producir hidrógeno puro usando finas hojas de Pd. También se han utilizado finas hojas de Ag en la difusión de oxígeno, aún cuando ha sido necesario incorporar aditivos ya que la plata es inestable en ambientes oxidantes. Recientemente se ha reportado la preparación de una membrana de Pd/Ag sobre un soporte macroporoso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la cual aumenta el factor de separación de la mezcla H_2/He [22].

2.1.2 MEMBRANAS POROSAS

Las membranas porosas consisten en un metal poroso o un soporte cerámico con capas externas que pueden tener diferentes morfologías y microestructuras [18]. Algunos ejemplos de membranas porosas son los siguientes:

2.1.2.1 MEMBRANAS DE VIDRIO POROSO

Las membranas de vidrio poroso son conocidas comercialmente como vidrio Vycor. Los diámetros de poro están en un intervalo de 3 a 200 nm [7]. Estas membranas se pueden preparar separando térmicamente una fase vítrea homogénea en el sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en dos fases. La fase rica en $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ se elimina mediante un proceso de disolución empleando un ácido, creando una fase microporosa rica en SiO_2 [18]. Se han realizado estudios de difusión superficial de He, Ne, H_2 , Ar, O_2 , N_2 y CO_2 utilizando vidrio Vycor microporoso [23]. La principal desventaja de éste tipo de membranas es la inestabilidad química en su superficie.

2.1.2.2 MEMBRANAS DE CARBON

Comercialmente se utilizan las membranas de carbón en procesos de micro y ultrafiltración donde el carbón es recubierto con una capa de zirconia. También se emplean como tamiz molecular. Estas membranas se han utilizado para separar gases a elevadas temperaturas [24]. Membranas microporosas de carbón en un intervalo de 0.3 a 0.6 nm han demostrado ser adecuadas en la separación de pares de gases con dimensiones moleculares muy similares como son: O_2/N_2 , CO_2/CH_4 [25]. Su principal desventaja es: difícil fabricación y manejo.

2.1.2.3 MEMBRANAS PREPARADAS POR EL PROCESO DE OXIDACION ANODICA

Este tipo de membranas se preparan a partir de hojas delgadas de aluminio de alta pureza las cuales son anodizadas en un electrolito ácido. El tamaño de poro está determinado por el voltaje usado y el tipo de ácido, aún cuando siempre son de forma cónica [26]. La principal desventaja de éste tipo de membranas es que son no soportadas y esto le resta estabilidad mecánica. Ott *et. al.* [27] reportan una reducción en el tamaño de poro de 22 a 14 nm, en una membrana de alúmina anodizada, depositando películas de Al_2O_3 . Itaya *et. al.* [28] han preparado membranas en ácido sulfúrico, las cuales presentan una fuerte resistencia a los solventes orgánicos y consideran que éstas membranas pueden ser usadas para separación de gases a elevadas temperaturas. Membranas obtenidas por oxidación anódica con diámetro de poro de 2 nm se han utilizado recientemente y reportan muy buenos resultados específicamente para la mezcla N_2/CO_2 [29].

2.1.2.4 MEMBRANAS PREPARADAS POR PIROLISIS

Membranas con poros extremadamente pequeños (< 2.5 nm de diámetro) se pueden preparar por pirólisis de precursores poliméricos. $\gamma-Al_2O_3$ con área superficial específica de 200 - 300 m^2/g y poros con diámetro uniforme de 3 nm, se han obtenido a

partir de diferentes tipos de caolín calcinado a 1173 K [30]. Membranas zeolíticas sobre soportes porosos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido sintetizadas hidrotérmicamente a 453 K, y han demostrado tener aplicaciones catalíticas [31,32]. Recientemente Piera *et. al.* [33] reportan la utilización de una membrana zeolítica en la separación de la mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{propanol}/\text{O}_2$.

2.1.2.5 MEMBRANAS CERAMICAS

Son sistemas asimétricos (no tienen una estructura homogénea, presentan un cambio gradual, que se refleja en un cambio del tamaño de poro), usualmente consisten de uno o más óxidos metálicos diferentes. Están formadas de un soporte macroporoso de unos cuantos milímetros de espesor el cual le da resistencia mecánica al sistema [34]. Una capa mesoporosa intermedia de 1 - 100 μm de espesor que es un puente entre los grandes poros del soporte y los pequeños poros de la delgada capa final que puede ser micro o mesoporosa (poros con un diámetro $< 2 \text{ nm}$ y entre 2 - 50 nm respectivamente). A menudo un óxido de aluminio es utilizado como soporte y capa intermedia, y otro óxido como puede ser SiO_2 , TiO_2 , o ZrO_2 es usado como material de la última capa microporosa [34]. Las dos últimas capas deben ser libres de defectos y tener una estrecha distribución de tamaño de poro [24].

2.1.3 TAMAÑO DE PORO

De acuerdo con la IUPAC la clasificación de los poros según su tamaño [35,36] es:

$d_p < 2 \text{ nm}$ Microporos

2 - 50 nm Mesoporos

$d_p \geq 50 \text{ nm}$ Macroporos

adicionalmente, los microporos se subdividen [37] en:

0.7 - 2 nm Supermicroporos

≤ 0.7 nm Ultramicroporos

En la tabla 2.2 se presentan los tipos de membranas de acuerdo a su tamaño de poro y el tipo de filtración en el cual se utilizan [20].

Tabla 2.2. Tipos de Membranas de acuerdo a su tamaño de poro.

TIPO DE PORO	DIAMETRO DE PORO [nm]	TIPO DE FILTRACION
Macroporos	$d_p > 50$	Microfiltración
Mesoporos	$2 < d_p < 50$	Ultrafiltración. Reactores de membrana con membranas activas.
Microporos	$d_p < 2$	Nanofiltración. Separación de gases. Reactores de membrana con membranas selectivas.
Denso	$d_p = 0$	Membranas para separación de gases por difusión iónica/atómica.

2.2 EL PROCESO SOL-GEL

A partir de la década de 1980 se han reportado numerosos trabajos en los cuales se han sintetizado materiales a partir del proceso sol-gel y se han utilizado en la fabricación de membranas [3]. El proceso sol-gel puede dividirse en dos rutas principales como se muestra en la figura 2.1. Estas pueden distinguirse como la ruta de suspensión coloidal y la ruta de gel polimérico [26]. En ambos casos un precursor se hidroliza mientras ocurre simultáneamente una condensación o una reacción de polimerización. El parámetro esencial de control es la velocidad de la hidrólisis con respecto a la velocidad de policondensación. El precursor en ambos casos es una sal inorgánica o un compuesto organometálico.

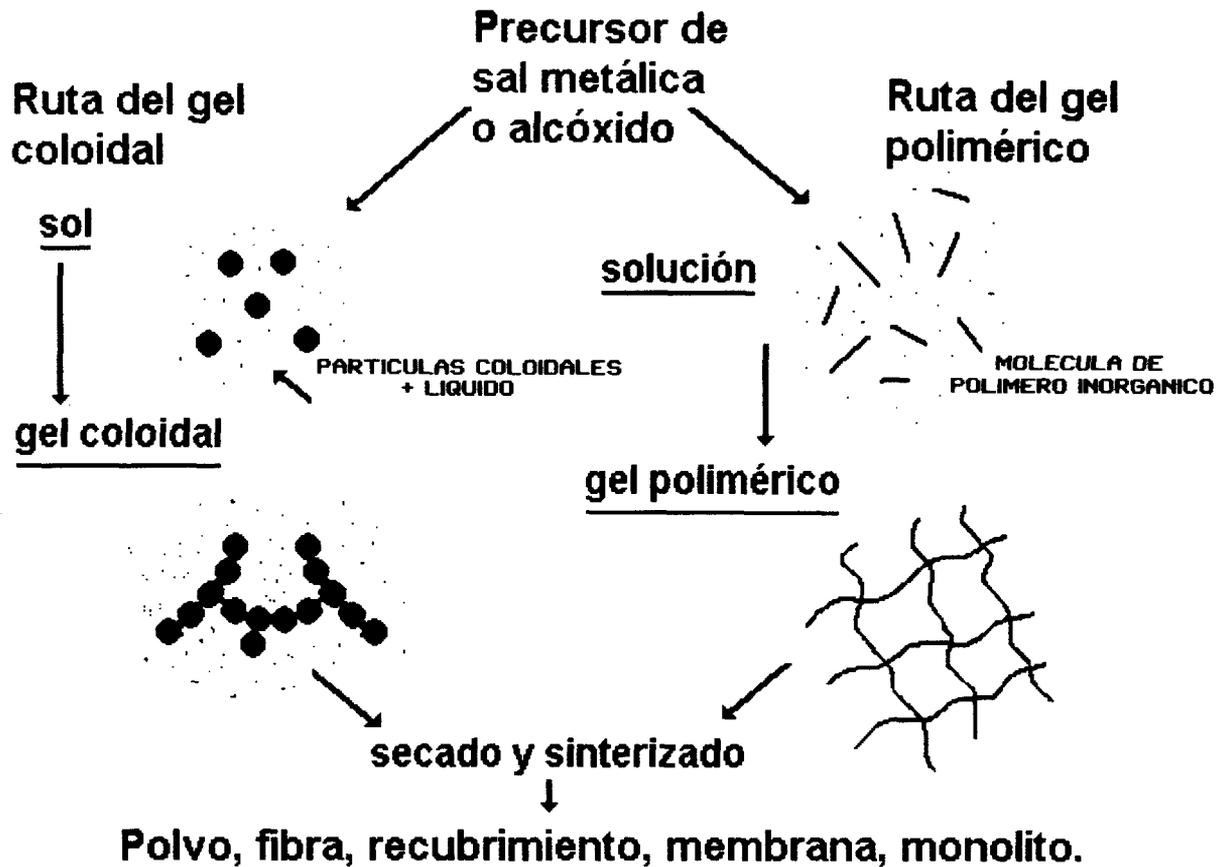


Figura 2.1. Esquema de las rutas sol-gel. Ruta del gel coloidal y ruta del gel polimérico [26].

2.2.1 RUTA COLOIDAL

En la ruta coloidal se obtiene una rápida velocidad de hidrólisis usando un precursor con una rápida velocidad de hidrólisis y reaccionando con agua en exceso. Se forma un precipitado gelatinoso de hidróxido o partículas de óxido hidratado, las cuales son peptizadas en un paso siguiente en la suspensión coloidal estable, ver figura 2.2. El tamaño de las partículas elementales fluctúa, dependiendo del sistema y de las condiciones del proceso, de 3 - 15 nm. Estas partículas forman aglomerados sin cohesión con tamaños que fluctúan de 5 - 1000 nm. El tamaño del aglomerado puede disminuir, e.g. por ultrasonificación de la suspensión, por manipulación de la carga eléctrica de las partículas y por aumento en la concentración de la suspensión. La suspensión coloidal se transforma en una estructura gel que consiste de cadenas de partículas o aglomerados (ver figura 2.1.). El pH y la naturaleza del electrólito (o anión en el ácido peptizante) tienen

un importante efecto en el punto de gelación y en el volumen, porque determinan la fuerza de repulsión mutua la cual es necesaria para obtener una suspensión coloidal estable.

En la figura 2.2. se presentan las cinco etapas del proceso sol-gel coloidal. La sal metálica inicial se convierte en un óxido dispersible mediante un proceso químico, el cual forma el sol por la adición de ácido diluido o H_2O . Removiendo el H_2O y/o los aniones del sol, se produce un gel que forma esferas, fibras, fragmentos o capas y su transición es usualmente reversible. La calcinación del gel en presencia de aire produce el óxido final [38]. Para óxidos multicomponentes, los soles son mezclados antes de gelarse y se puede introducir un componente no disponible en forma de sol, como una solución electrolítica o un polvo de óxido.

El anión escogido por el electrólito o ácido peptizante no debe formar un complejo con el ión metálico al formar la membrana. En ocasiones cuando la partícula inicial tiene una carga opuesta a la del electrólito, el volumen de gelación exhibe un mínimo al aumentar la concentración del electrólito.

La hidrólisis y la velocidad de polimerización de mezclas del metal orgánico, pueden generalmente controlarse mejor que las sales del metal. La reacción química involucra dos pasos:

1. La hidrólisis parcial del compuesto metal orgánico (e.g. un alcóxido metálico) introduce a los grupos activos funcionales OH, a átomos del metal.

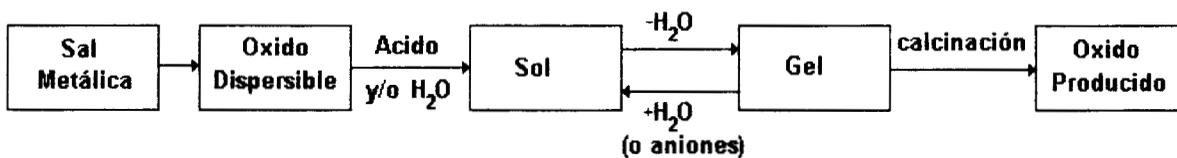


Figura 2.2. Resumen del proceso sol-gel coloidal. [38]

2. Entonces éstos reaccionan el uno con el otro o con otro reactante para formar una solución polimérica, la cual ampliamente polimeriza para formar una solución viscosa de moléculas poliméricas orgánicas-inorgánicas.

2.2.2 RUTA POLIMERICA

En la ruta del gel polimérico, la velocidad de la hidrólisis se mantiene baja agregando sucesivamente pequeñas cantidades de agua y eligiendo un precursor el cual hidrolice relativamente despacio. La etapa final de éste proceso es un fuerte eslabonamiento de la red del gel, (figura 2.1.) con una estructura diferente a la que se obtuvo de la ruta coloidal. Esto se debe a que la red se forma dentro del líquido en forma continua. La conversión sol-gel a partir de alcóxidos es irreversible [39]. El gel se formará y se contraerá aún dentro del líquido, ver figura 2.3. El gel forma monolitos duros, fibras, capas o polvos. No es necesario quitar éste líquido para obtener un gel como en la ruta coloidal. Esto significa que la concentración del material sólido en el gel polimérico es usualmente más pequeña que en gel de partícula. El agua necesaria para la reacción se puede proporcionar por caminos diferentes: (1) agregando lentamente agua o agua/solución de alcohol a una solución alcohólica de alcóxido, (2) producción *in situ* de H₂O por una reacción de esterificación al agregar un ácido orgánico a la solución de alcóxido, (3) disolviendo una base alcalina o (4) una sal hidratada en la solución alcohólica de alcóxido. La concentración local de agua se puede manipular de tal modo que puede influir fuertemente en el volumen del gel y en el punto de gelación. Finalmente, el proceso de gelación puede ser significativamente alterado por la clase de catálisis de la reacción de policondensación/polimerización. Algunos alcóxidos comercialmente disponibles son de Si, Al, Ti, B y Zr. Para preparar óxidos multicomponentes, se mezclan los alcóxidos disueltos en un solvente para formar el sol, o se dopan con sales metálicas,

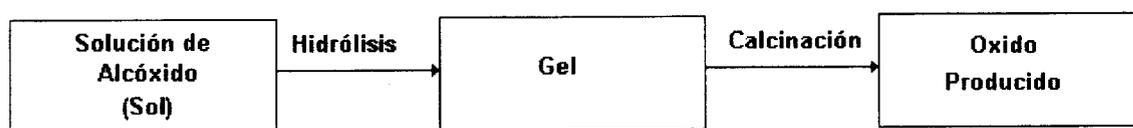


Figura 2.3. Resumen del proceso sol-gel polimérico. [39]

cuando el alcóxido no está disponible. La calcinación del gel con la correspondiente pérdida de H_2O , alcohol y descomposición de las sales adicionadas produce el óxido deseado.

Los sistemas de sílice se pueden controlar muy bien y ambas rutas la del gel coloidal y la del gel polimérico se pueden realizar. La alúmina tiene una fuerte preferencia a seguir la ruta coloidal, mientras que los sistemas de titanio se comportan de forma intermedia.

2.2.3 MOLDEADO DE MEMBRANAS CERAMICAS POR DESLIZAMIENTO

Un método común para moldear membranas cerámicas por deslizamiento se inicia con una suspensión coloidal o solución polimérica tal como se describió en la sección anterior. Esto se llama un "slip". El sistema de soporte poroso se sumerge en el "slip" del medio de dispersión (en agua la mayoría de los casos o mezclas de alcohol-agua) y se fuerza en los poros del soporte una caída de presión (ΔP_c) creada por la acción capilar del soporte microporoso.

En la interfase se retienen y concentran las partículas sólidas y en la entrada de los poros se forma una capa de gel como en el caso de los procesos sol-gel. Es importante la formación de la capa de gel inmediatamente y que las partículas sólidas no penetren los poros del sistema de soporte. Esto significa que la concentración de sólido en el "slip" no debe ser muy baja, el "slip" debe estar cerca de su estado de gelación, el tamaño de la partícula (o aglomerado) no debe ser muy pequeño en comparación con el tamaño de poro del soporte, a menos que el aglomerado sea formado inmediatamente a la entrada de poro al inicio del proceso.

Entre más pequeñas y uniformes son las partículas primarias, y entre más débiles son los aglomerados de sol, más pequeños serán el tamaño de poro y más estrecha su distribución, en la membrana. El espesor de la capa L_g crece linealmente con la raíz cuadrada del tiempo sumergido. La velocidad de deposición de la membrana crece con

la concentración o tamaño del "slip", disminuyendo el tamaño de poro del soporte.

La caída de presión capilar, ΔP_c , causada por poros con un radio eficaz r para cada capilar es dado por:

$$\Delta P_c = (2\tau/r)\cos\theta \quad (2.1)$$

donde:

τ = tensión superficial.

θ = ángulo de contacto entre líquido y soporte, y

$$L_g = (2K_g\Delta P_g t/\eta\alpha)^{1/2} \quad (2.2)$$

donde:

L_g = Constante de permeabilidad de la capa de gel.

η = Viscosidad del líquido deslizado.

K_g = Constante relacionada con el recíproco de la concentración del sólido.

ΔP_g = Caída de presión a través de la capa de gel.

Después que se forma la capa de gel, se seca. Este es un paso crítico del proceso porque grandes fuerzas capilares se instalan durante la remoción del líquido. Se forma una capa de xerogel y grandes tensiones debido a la pérdida de profundidad de la membrana. Si se excede de una tensión crítica se forman hendeduras en el soporte de las membranas. Esto ocurre en un espesor crítico (1 - 10 μm) de la membrana, que depende fuertemente de las condiciones dadas y de la morfología del material (platos o esferas), y del soporte. El efecto del soporte se demuestra por el hecho de que membranas no soportadas se pueden producir con espesores arriba de 100 μm bajo condiciones normales de temperatura y humedad (de 60%). Los esfuerzos de compresión pueden generar una estructura compacta durante el proceso de relajación de éstas tensiones, y esto contribuye a una distribución estrecha del tamaño de poro.

De la ecuación 2.2, se observa que la viscosidad del "slip" juega un papel

importante. Regula la velocidad de formación de la capa de gel y ayuda a impedir que el deslizamiento penetre el sistema de poro del soporte. En la ruta de suspensión coloidal la viscosidad evoluciona durante la extracción del solvente; es lenta durante los primeros pasos del proceso y aumenta drásticamente antes de la gelación. En la ruta del gel polimérico se observa un incremento gradual de la viscosidad. En ambos casos la evolución de la viscosidad se puede modificar con la adición de agentes enlazantes al sol. Se eligen diferentes tipos de agentes enlazantes dependiendo de la naturaleza del solvente, la compatibilidad con el precursor y la viscosidad del sistema.

Finalmente, los agentes enlazantes o plastificantes pueden jugar un papel importante en la prevención de hendeduras en la capa. Membranas soportadas de titanio se pueden formar con plastificantes en soportes normales, mientras que sin plastificantes, éstas solamente pueden obtenerse sobre soportes especiales con muy poca dureza. Frecuentemente el uso de agentes enlazantes/plastificantes incluye polivinilalcoholes, compuestos celulósicos y poliglicoles en medio acuoso y polivinilbutiral en un medio alcohólico. Es importante que el material orgánico sea completamente pirolizado a temperatura relativamente baja sin dejar carbón o residuos metálicos. Después de secado, el xerogel es primeramente calcinado para formar una estructura de óxido. Más calor afecta el tamaño final del poro de la membrana.

La temperatura y el tiempo influyen fuertemente en la composición de fase (γ - θ - α alúmina o anatasa-rutilo TiO_2). Cuando ocurren las transiciones de fase, hay un incremento considerable en el tamaño de poro.

2.3 MEMBRANAS DE ALUMINA

Fueron las primeras membranas desarrolladas para aplicaciones no nucleares [26]. La síntesis de las membranas de alúmina a partir de la ruta coloidal se inicia [40] a partir de tri-sec butóxido de aluminio, o en solución diluida en 2-butanol en H_2O en exceso a 353 - 363 K. A menor temperatura se forman otros compuestos de aluminio que no pueden ser

fácilmente transformados en una solución coloidal y su correspondiente gel. Las membranas térmicamente estables de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas en un intervalo de temperatura de 673 - 773 K, se calcinan a ésta temperatura por 3 h en aire con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1 K/min. Se pueden producir con una distribución estrecha de tamaño de poro y diámetros de poro pequeños de 3 nm [6]. El tamaño de poro se puede modificar variando la temperatura de secado y/o la concentración del ácido dentro del sol [41]. Su estabilidad térmica está limitada a un máximo de 1173 K [42], ya que a temperatura mayor, la transición a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1273 K), está acompañada de un incremento en el tamaño de poro de hasta 78 nm [26]. Se han preparado membranas estables térmicamente a temperatura superior a 1373 K, libres de fracturas y agujeros con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con una solución de nitrato de Lantano y soportadas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]. Actualmente las membranas de alúmina se utilizan en la clarificación de vinos y cerveza y en la industria farmacéutica. Para utilizar éstas membranas en separación de gases es necesario que las diferentes capas que forman la membrana estén libres de agujeros, ya que el transporte de gases es más sensible a defectos que el transporte de líquidos [43].

2.4 MEMBRANAS DE ZIRCONIA

Las membranas de zirconia soportadas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que utilizan una membrana de titania como capa intermedia entre el soporte y la zirconia, son membranas libres de fracturas, estables en soluciones de ácido nítrico de pH entre 2 - 3, y relativamente estables en soluciones con pH = 1 [42]. Membranas de zirconia soportadas sobre tubos de carbón son utilizadas comercialmente en tratamiento de aguas, e industrias alimentaria y de productos lácteos [26]. Recientemente se han reportado membranas de zirconia calcinadas a 773 K con un diámetro de poro promedio de 1.6 nm [44].

2.5 MEMBRANAS DE TITANIA

Las membranas de titania muestran excelente resistencia química e interesantes propiedades catalíticas y fotoquímicas [26]. Tienen mayor estabilidad química si se les

compara con las membranas de alúmina [45]. El diámetro de poro aumenta gradualmente conforme aumenta la temperatura, de 6 nm (773 K) a 180 nm (1373 K). A temperaturas superiores a 773 K la fase anatasa se transforma en la fase rutilo, ésta transformación provoca un cambio de volumen de 8 % suficiente para generar defectos en la capa de titania [6,46]. Para poder utilizar éstas membranas a temperaturas superiores a 773 K es necesario retardar la transformación de fase de la anatasa, esto se ha logrado hidrolizando el $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ en presencia de iones SO_4^{2-} [6]. Otra característica importante de éste tipo de membranas es que son libres de fracturas. Membranas de titania soportadas sobre alúmina y sintetizadas a partir de la ruta coloidal, calcinadas a 723 K han sido utilizadas en mediciones de permeación de gases. Recientemente se han reportado membranas de titania calcinadas a 773 K con un diámetro de poro promedio de 1.6 nm [44,47].

2.6 MEMBRANAS DE SILICE

A partir de la ruta coloidal y la ruta polimérica, fácilmente se obtienen soles y geles de sílice utilizando $\text{Si}(\text{OEt})_4$ como precursor. Su resistencia química y estabilidad térmica no son muy buenas en presencia de vapor de H_2O o impurezas metálicas [26]. Para una membrana de 5 μm de espesor, el diámetro de poro puede variar entre 6.0 y 10 nm dependiendo básicamente de la temperatura de secado. Las membranas de sílice pueden utilizarse para separar gases, se han reportado valores elevados de separación de H_2 y un poco menores para CO_2 , N_2 , O_2 y CH_4 [48], las membranas consisten en una capa microporosa de sílice (diámetro entre 0.5 a 12.5 nm), sobre un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se han reportado elevados factores de separación para las mezclas gaseosas H_2/N_2 y H_2/CO , utilizando membranas de fibras huecas de sílice [49].

2.7 MEMBRANAS COMPUESTAS

2.7.1 MEMBRANAS DE ALUMINA-ZIRCONIA

La incorporación de zirconia mediante la adición de $ZrO(NO_3)_2$ a la suspensión coloidal, mejora la estabilidad térmica de las membranas de $\gamma-Al_2O_3$ pero no retarda la transición de fase a $\alpha-Al_2O_3$ [43]. La incorporación de zirconia disminuye el tamaño de poro de las membranas de alúmina [27].

2.7.2 MEMBRANAS DE ALUMINA-TITANIA

Membranas de alúmina- titania se han producido ha partir de la ruta coloidal. Ambos soles con un pH menor de 5 se pueden mezclar sin problemas de estabilidad [6]. El soporte de las membrana pude ser $\gamma-Al_2O_3$. Mediante el mismo procedimiento se han producido membranas de Alúmina-Ceria [26]. Estudios recientes en la etapa de síntesis han permitido obtener membranas de alúmina-titania apropiadas para ser usadas en nanofiltración [50].

2.7.3 MEMBRANAS DE ALUMINA-SILICE

Se han utilizado para separar mezclas de H_2O /alcohol (metanol, etanol e isopropanol) en fase gaseosa, los factores de separación reportados son: 5 para la mezcla metanol/ H_2O , 8 para etanol/ H_2O y 10 para la la mezcla isopropanol/ H_2O [51]. Membranas mesoporosas de alúmina modificadas son sílice microporosa permiten obtener elevados factores de separación en mezclas gaseosas, una desventaja de éste tipo de membranas modificadas es su limitada estabilidad térmica a 873 K [52].

2.7.4 MEMBRANAS DE SILICE-ZIRCONIA

Membranas de sílice-zirconia con poros ultrafinos (0.7 - 1.7 nm) se han preparado

a partir de la ruta coloidal, se usaron para separar mezclas de metanol/metil terbutil eter, metanol/benceno y etanol/ciclohexano, con resultados satisfactorios [53]. También se han determinado la permeabilidad de H₂, He, N₂, O₂, CO₂, Ar, CO y SF₆ a 623 K [54].

2.7.5 MEMBRANAS DE SILICE-TITANIA

Membranas de sílice-titania con un espesor de 5 μm se han utilizado en aplicaciones de osmosis inversa, se han obtenido a partir de la ruta coloidal utilizando como precursores metálicos Si(OMe)₄ y Ti[(OMe)₃]₄. El polímero inorgánico es hidrolizado a pH = 11 y tratado con 2-metil-2-4-pentanodiol. Esta solución se aplica sobre un soporte, se seca y se calcina a 973 K [201]. La utilización de membranas de sílice-titania para separar gases se debe a que la sílice es amorfa y térmicamente estable a temperaturas superiores de 1173 K, aún cuando es muy sensible al H₂O. La titania es menos sensible al H₂O, aún cuando es menos estable térmicamente que la sílice [55].

2.8 EL SISTEMA SiO₂-TiO₂

Algunas aplicaciones en ciencia de materiales y óptica, de los sistemas SiO₂-TiO₂ incluyen la producción de materiales de bajo coeficiente de expansión térmica [56,57], la deposición de películas [58], la preparación de membranas porosas para separación de gases y la fabricación de fibras [16,59]. También tiene aplicaciones catalíticas [60-65], y es utilizado en la producción de materiales híbridos [66]. Sin embargo, las propiedades del sistema Si-Ti dependen fuertemente de su composición química, homogeneidad y textura [60]. La preparación de vidrios a partir del sistema SiO₂-TiO₂, por métodos convencionales, requiere temperaturas entre 1773 - 2023 K [57,67]. Esta dificultad puede superarse utilizando el proceso sol-gel, ya que permite obtener éste sistema con alta pureza y homogeneidad a relativamente bajas temperaturas [68-70].

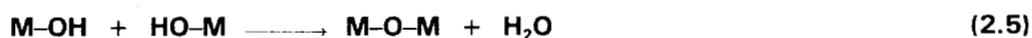
Con el sistema SiO₂-TiO₂ se pueden obtener vidrios hasta con una concentración de 10 % mol de TiO₂. Cuando el porcentaje de TiO₂ es mayor, el TiO₂ no se retiene en la

red amorfa y se separa como una fase cristalina [71]. Con una concentración de 16 % mol de TiO₂, el Ti se separa en una segunda fase y se coordina en forma octaédrica [72]. A muy bajas concentraciones de Ti el coeficiente de expansión térmica del material obtenido es positivo; en el intervalo de 2.27 - 6.17 % mol de Ti, es cercano a cero y a concentraciones altas de Ti, es negativo [73]. Entre 5 y 10 % mol de TiO₂ se obtienen vidrios con muy bajo coeficiente de expansión térmica [74]; desafortunadamente son muy difíciles de fabricar por métodos convencionales, ya que las temperaturas de fusión son de aproximadamente 1973 K y los vidrios son susceptibles de presentar separación de fases [57]. Para una concentración de 10 % mol de TiO₂ la mínima temperatura a la cual se puede obtener una fase líquida para éste sistema, es de 1823 ± 4 K [75].

2.9 OXIDOS MIXTOS

La preparación de óxidos mixtos a partir del proceso sol-gel utilizando alcóxidos metálicos, consiste en: a) la preparación de soles mediante la hidrólisis de los alcóxidos, b) la mezcla de los componentes en las cantidades molares adecuadas, c) la gelación mediante reacciones de polimerización y condensación, d) el secado del gel (formación del xerogel) y e) la calcinación del xerogel para formar un óxido metálico mixto denso. La primera etapa (la preparación de los soles), es la clave para la obtención de soles y geles homogéneos, en este caso de SiO₂-TiO₂. En efecto, el manejo adecuado de los precursores permite diseñar la estructura final de los óxidos mixtos.

Los soles se preparan mediante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos y posteriormente se obtiene el gel por reacciones de polimerización y condensación.



Las reacciones (2.3 - 2.5) ocurren simultáneamente y es muy complejo describir las reacciones de hidrólisis y condensación por separado y de manera independiente [76-79].

Una consideración importante en la preparación de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ es el empleo de aditivos químicos. Estos aditivos son compuestos que se usan con el fin de mejorar el proceso de gelación, especialmente en el caso de sistemas de óxidos multicomponentes ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, por ejemplo). Los aditivos pueden ser el solvente [80,81], catalizadores ácidos o básicos [77,82-84], agentes estabilizantes [85] o aditivos para control de secado. El papel de los aditivos químicos es muy importante, sin embargo no está totalmente comprendido.

Puesto que los átomos metálicos con propiedades importantes para la preparación de membranas inorgánicas (Zr, Ti, Al, etc.), tienen números de coordinación mayores que 4, la condensación total conduciría a la obtención de partículas de los óxidos correspondientes. Debido a que para metales electropositivos tales como Zr o Ti es muy difícil evitar la formación de precipitados, el alcóxido precursor debe ser quelado con el fin de satisfacer el número de coordinación del átomo metálico [76]. El silicio, por otra parte, es considerablemente menos electropositivo. La hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio ocurre a velocidades mucho menores [86], y la ruta de condensación está influenciada por factores estéricos y químicos.

La versatilidad en el manejo de los alcóxidos de silicio, combinada con las propiedades de dureza y estabilidad mecánica y química que ofrece el titanio como TiO_2 , conducirán a la preparación de membranas estables que serán utilizadas en la separación de gases.

3. OBJETIVOS

“Desarrollar membranas cerámicas para la separación de gases basada en polímeros inorgánicos sintetizados a partir del proceso sol-gel. Diseñar superficies porosas cuyas características químicas sean útiles para la separación de gases mediante mecanismos tales como tamizado molecular. Las membranas combinarán las ventajas de estabilidad térmica, química y mecánica. Los objetivos serán alcanzados mediante el uso de las técnicas sol-gel”.

3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Obtener suspensiones (soles) homogéneas de silicato de titanio, preparadas mediante el proceso sol-gel.
- 2) Caracterizar los soles empleando las técnicas de SAXS (small angle x-ray scattering), y ^{29}Si RMN (resonancia magnética nuclear).
- 3) Depositar membranas de silicato de titanio sobre sustratos porosos de alúmina.
- 4) Determinar la estabilidad térmica de las membranas. Esto puede hacerse mediante un estudio de difracción de rayos X.
- 5) Probar las membranas, haciendo pasar a través de ellas diferentes gases (He , N_2 , CO_2 , C_3H_6); determinar su permeabilidad y los factores de separación.

3.2 OBJETIVO PRINCIPAL

Desarrollar membranas de silicato de titanio con diámetros de poro en el intervalo 0.2-2.0 nm. Las membranas serán preparadas mediante el proceso sol-gel.

3.3 ORIGINALIDAD DE LA INVESTIGACION

Existen varios grupos de investigación en diferentes países, dedicados al desarrollo de membranas cerámicas, empleando las técnicas sol-gel. El presente proyecto tiene los siguientes aspectos fundamentales:

- 1) La originalidad de la presente propuesta consiste en emplear precursores poliméricos, explotando el grado de agregación molecular para controlar el tamaño de poro de las membranas obtenidas. Esta estrategia es diferente de las empleadas por la mayoría de los investigadores, que consiste en preparar las membranas a partir de partículas cerámicas, basados en el hecho de que partiendo de partículas aglomeradas es posible obtener membranas con poros pequeños. Nuestra estrategia nos permitirá evitar los problemas de fractura, generalmente asociados con la deposición de partículas.
- 2) Las membranas que se pretende preparar son amorfas, a diferencia de las de la mayoría de los investigadores, que son membranas cristalinas. De ésta manera, el tamaño de poro obtenido no estará asociado al tamaño de los cristales, evitando así alteraciones cuando ocurre el crecimiento de grano o las transformaciones de fase que dominan las microestructuras de los materiales cristalinos.
- 3) En el estado amorfo es posible alterar continuamente la composición de las membranas para modificar el comportamiento de adsorción - difusión en la superficie. La preparación de materiales cerámicos a partir de precursores oligoméricos o moleculares mediante el proceso sol-gel, representa el recurso de mayor potencial para obtener los pequeños tamaños de poro requeridos en la separación de gases.

3.4 METAS

Contribuir al estudio de la separación de gases, mediante la preparación y caracterización de membranas de silicato de titanio obtenidas por el proceso sol-gel. Las membranas presentarán estabilidad térmica, química y mecánica.

4. MODELO DE CARGA PARCIAL

El número de coordinación de los elementos (de transición principalmente) no se satisface totalmente en los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, donde M: metal, R: grupo alquilo y n: número entero. Esto se debe a que el estado de oxidación Z del metal es menor que su número de coordinación N [85]. La expansión del número de coordinación puede ocurrir mediante la formación de complejos empleando aditivos químicos tales como: acetilacetona (acacH), isoeugenol (isoH) o ácido acético (HOAc), que son ligandos que se comportan como una base de Lewis y son capaces de donar dos pares de electrones.

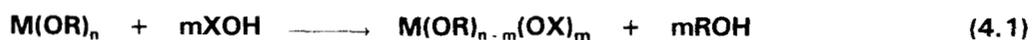
Tomando en cuenta que la reactividad química de los alcóxidos metálicos es un factor clave para la preparación de soluciones homogéneas, y que durante el proceso de polimerización se forman diversas especies intermedias cuya estabilidad es necesario predecir, es muy importante determinar las cargas eléctricas parciales de las especies.

El Modelo de Carga Parcial [85,87,88] está basado en el principio de compensación por electronegatividad, formulado por Sanderson [89,90]. El modelo de carga parcial permite estimar la distribución de carga parcial entre los diferentes estados de transición de los compuestos y predecir cómo ocurre una reacción química.

4.1 DESCRIPCION DE LAS REACCIONES [88].

Reactividad Química de Alcóxidos $M(OR)_n$

Los alcóxidos $M(OR)_n$ reaccionan con especies X-OH de acuerdo con:



Dependiendo de la naturaleza química de X, la reacción puede ser:

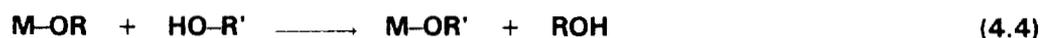
1. Hidrólisis de un alcóxido (X = H)



2. Una reacción de condensación (X = M)

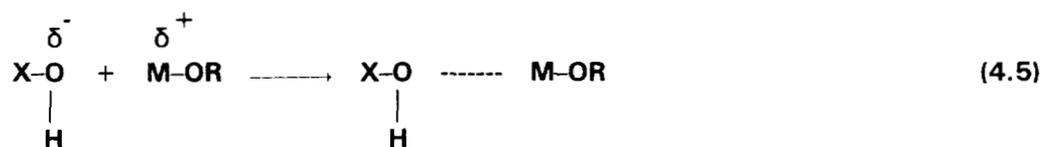


3. La modificación química del alcóxido (X = R')



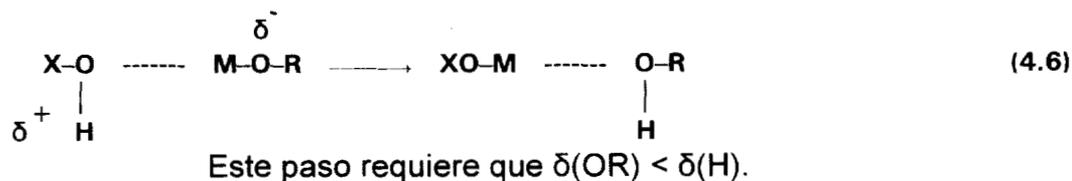
El criterio de estabilidad está dado por el signo (+ o -) de la carga eléctrica parcial, asociada a cada especie dentro de una molécula. Una especie cargada positivamente es inestable y tiende a ser eliminada o removida de la molécula. Una especie cargada negativamente es estable y permanece fuertemente unida al átomo metálico. Las reacciones (4.2 - 4.4) se pueden describir de acuerdo con los tres pasos del proceso siguiente:

1.- La adición nucleofílica de un grupo OH cargado negativamente a un átomo metálico M cargado positivamente:



donde δ^+ y δ^- representan cargas eléctricas parciales positiva y negativa, respectivamente. Este paso requiere que $\delta(\text{OH}) < 0$ y $\delta(\text{M}) > 0$.

2.- La transferencia de un protón:



3.- La salida de una especie protonada (ROH):



Un ROH solo podrá ser removido si está cargado positivamente, esto es $\delta(\text{ROH}) > 0$. Por lo tanto, el proceso depende totalmente de la distribución de la carga parcial. Se requieren las siguientes condiciones:

$$\delta(\text{M}) > 0, \quad \delta(\text{OR}) < \delta(\text{H}), \quad \delta(\text{ROH}) > 0 \quad (4.8)$$

Si una de estas condiciones no se cumple, el paso correspondiente limita la reacción global.

De acuerdo con el modelo de carga parcial, el cálculo de la carga eléctrica parcial en la molécula $\text{C}_n\text{O}_m\text{H}_p$, llamada G, estará dado por:

$$\delta(\text{G}) = \text{S}(\text{G}) [\text{X} - \text{X}(\text{G})] \quad (4.9)$$

donde:

X = Electronegatividad promedio [85,90,91].

$\text{X}(\text{G})$ = Electronegatividad promedio de la molécula (G).

$$\text{S}(\text{G}) = \frac{n/\sqrt{\text{X}_c^0} + m/\sqrt{\text{X}_o^0} + p/\sqrt{\text{X}_h^0}}{1.36} \quad (4.10)$$

La electronegatividad promedio de esta molécula es:

$$\text{X}(\text{G}) = \frac{n\sqrt{\text{X}_c^0} + m\sqrt{\text{X}_o^0} + p\sqrt{\text{X}_h^0}}{1.36 \text{S}(\text{G})} \quad (4.11)$$

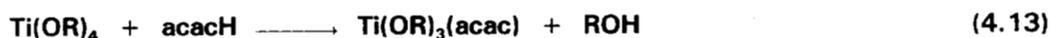
Aplicamos el modelo de carga eléctrica parcial, a los alcóxidos de Si y Ti con el fin de predecir la estabilidad de las especies formadas, cuando se hacen reaccionar los alcóxidos con los agentes modificadores acacH, isoH y HOAc separadamente. En las

tablas 4.1 a la 4.9 se presentan los resultados de los cálculos de las cargas eléctricas parciales correspondientes a diferentes especies de Si y Ti.

Los alcóxidos metálicos reaccionan con ácidos orgánicos [76,87,88], de acuerdo con la reacción (1.12). El HOAc también reacciona con el Si(OEt)₄ en la misma forma [76,85,92], sin embargo en este caso la reacción es mucho más difícil porque como puede observarse en las tablas 4.1, 4.4 y 4.7, la carga parcial del Si en Si(OEt)₄ es δ(Si) = 0.32, y para el Ti en Ti(OEt)₄ es δ(Ti) = 0.626 y δ(Ti) = 0.613 en Ti(OPr)₄. El menor valor de la carga parcial del Si, en comparación con los valores de carga parcial del Ti, lo hacen menos susceptible a un ataque nucleofílico [93]. Además, es más fácil que el HOAc reaccione con el precursor de Ti para que éste satisfaga su número de coordinación [76].



La acacH también es un agente estabilizante para los precursores alcóxidos metálicos [85,87,94-98], de acuerdo con la reacción (4.13). En su forma cetoenólica la acacH es un ligando bidentado con un grupo funcional ácido (-OH, hidroxilo enólico), y un grupo funcional básico (=C=O, carbonilo). El grupo ácido pierde un protón y se coordina con un átomo del metal. El grupo básico que contiene el átomo de oxígeno portador de un par de electrones que puede interaccionar con un átomo del metal.



El isoH estabiliza a los precursores alcóxidos de Ti [99], de acuerdo con la reacción (4.14). El isoH es un ligante bidentado con dos grupos funcionales ácidos (-OH, hidroxilo fenólico y el -O-CH₃, grupo metoxi).

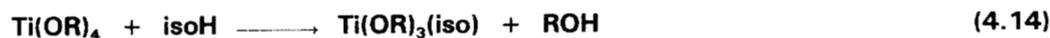


TABLA 4.1. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a acacH.

ESPECIE	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{EtOH})$	$\delta(\text{acac})$	$\delta(\text{acacH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	+0.3222 *	-0.0805 *	+0.0300	---	---	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})$	+0.3377	+0.0270	+0.1518	-0.3918	-0.2670	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})$	+0.3480	+0.0984	+0.2326	-0.2686	-0.1344	-0.3121	-0.1779
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$	+0.3478	+0.0970	+0.2310	-0.2710	-0.1370	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$	+0.3558	+0.1526	+0.2939	-0.1751	-0.0338	-0.2995	-0.1582

* [85,88]

TABLA 4.2. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a isoH.

ESPECIE	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{EtOH})$	$\delta(\text{iso})$	$\delta(\text{isoH})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{iso})$	+0.3336	-0.0011	+0.1199	-0.3314	-0.2103	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{iso})(\text{H}_2\text{O})$	+0.3407	-0.0477	+0.1752	-0.1919	-0.0644	-0.3239	-0.1964
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{iso})_2$	+0.3397	+0.0410	+0.1677	-0.2109	-0.0843	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{iso})_2(\text{H}_2\text{O})$	+0.3445	+0.0743	+0.2053	-0.1160	+0.0149	-0.3177	-0.1867

TABLA 4.3. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a HOAc.

ESPECIE	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{EtOH})$	$\delta(\text{OAc})$	$\delta(\text{HOAc})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OAc})$	+0.3515	+0.1223	+0.2596	-0.5961	-0.4588	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})$	+0.3694	+0.2465	+0.4001	-0.4919	-0.3383	-0.2776	-0.1239
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OAc})_2$	+0.3740	+0.2783	+0.4361	-0.4653	-0.3075	---	---
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$	+0.3917	+0.4008	+0.5748	-0.3624	-0.1885	-0.2415	-0.0676

TABLA 4.4. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con acacH.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OEt)$	$\delta(EtOH)$	$\delta(acac)$	$\delta(acacH)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OEt)_4$	+0.6261 *	-0.1561 *	-0.0558	----	----	----	----
$Ti(OEt)_4(acac)$	+0.6460	-0.0362	+0.0802	-0.5011	-0.3846	----	----
$Ti(OEt)_3(acac)(H_2O)$	+0.6621	+0.0000	+0.1213	-0.4384	-0.3172	-0.3350	-0.2138
$Ti(OEt)_2(acac)_2$	+0.6587	+0.0400	+0.1665	-0.3694	-0.2429	----	----
$Ti(OEt)(acac)_2(H_2O)$	+0.6667	+0.0880	+0.2209	-0.2865	-0.1537	-0.3145	-0.1817

* [85]

TABLA 4.5. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con isoH.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OEt)$	$\delta(EtOH)$	$\delta(iso)$	$\delta(isoH)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OEt)_4(iso)$	+0.6444	-0.0461	+0.0690	-0.4599	-0.3447	----	----
$Ti(OEt)_3(iso)(H_2O)$	+0.6492	-0.0172	+0.1017	-0.3773	-0.2584	-0.3391	-0.2201
$Ti(OEt)_2(iso)_2$	+0.6521	+0.0005	+0.1218	-0.3266	-0.2053	----	----
$Ti(OEt)(iso)_2(H_2O)$	+0.6571	+0.0301	+0.1553	-0.2421	-0.1169	-0.3280	-0.2028

TABLA 4.6. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con HOAc.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OEt)$	$\delta(EtOH)$	$\delta(OAc)$	$\delta(HOAc)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OEt)_4(OAc)$	+0.6536	+0.0093	+0.1317	-0.6909	-0.5685	----	----
$Ti(OEt)_3(OAc)(H_2O)$	+0.6619	+0.0596	+0.1887	-0.6487	-0.5197	-0.3211	-0.1921
$Ti(OEt)_2(OAc)_2$	+0.6842	+0.1939	+0.3406	-0.5360	-0.3893	----	----
$Ti(OEt)(OAc)_2(H_2O)$	+0.7016	+0.2990	+0.4595	-0.4479	-0.2874	-0.2653	-0.1048

TABLA 4.7. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con acacH.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr)$	$\delta(PrOH)$	$\delta(acac)$	$\delta(acacH)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OPr)_4$	+0.6136 *	-0.1534 *	-0.0626	----	----	----	----
$Ti(OPr)_4(acac)$	+0.6323	+0.0029	+0.1085	-0.6440	-0.5384	----	----
$Ti(OPr)_3(acac)(H_2O)$	+0.6391	+0.0590	+0.1700	-0.5739	-0.4630	-0.3533	-0.2424
$Ti(OPr)_2(acac)_2$	+0.6492	+0.1437	+0.2626	-0.4683	-0.3493	----	----
$Ti(OPr)(acac)_2(H_2O)$	+0.6604	+0.2375	+0.3654	-0.3512	-0.2234	-0.3233	-0.1954

* [85]

TABLA 4.8. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con isoH.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr)$	$\delta(PrOH)$	$\delta(iso)$	$\delta(isoH)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OPr)_4(iso)$	+0.6328	+0.0067	+0.1127	-0.6599	-0.5539	----	----
$Ti(OPr)_3(iso)(H_2O)$	+0.6386	+0.0550	+0.1656	-0.5602	-0.4497	-0.3540	-0.2435
$Ti(OPr)_2(iso)_2$	+0.6457	+0.1145	+0.2307	-0.4374	-0.3212	----	----
$Ti(OPr)(iso)_2(H_2O)$	+0.6532	+0.1767	+0.2988	-0.3092	-0.1871	-0.3335	-0.2114

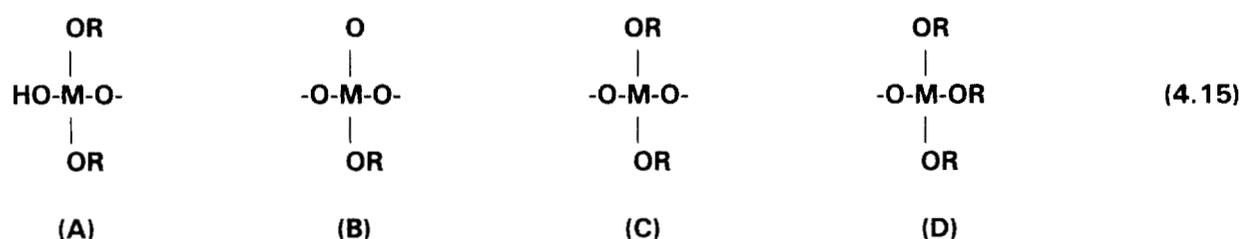
TABLA 4.9. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con HOAc.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr)$	$\delta(PrOH)$	$\delta(OAc)$	$\delta(HOAc)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$
$Ti(OPr)_4(OAc)$	+0.6362	+0.0356	+0.1443	-0.7788	-0.6701	----	----
$Ti(OPr)_3(OAc)(H_2O)$	+0.6448	+0.1068	+0.2223	-0.7355	-0.6201	-0.3453	-0.2298
$Ti(OPr)_2(OAc)_2$	+0.6668	+0.2906	+0.4236	-0.6241	-0.4911	----	----
$Ti(OPr)(OAc)_2(H_2O)$	+0.6886	+0.4725	+0.6227	-0.5138	-0.3636	-0.2836	-0.1334

El modelo de Carga Parcial también predice algunos aspectos de las reacciones de polimerización inorgánica [100]. El tipo de catalizador (ácido o básico) influye en las velocidades de hidrólisis y condensación y en la estructura final del polímero. Un catalizador ácido fomenta la formación de polímeros lineales, mientras que un catalizador básico produce polímeros ramificados [100]. Para poder predecir la estabilidad de las especies intermedias producidas en el proceso de gelación, es importante determinar la carga eléctrica parcial de los radicales y de los átomos.

Si se considera que un grupo alcóxido está enlazado al átomo metálico, algunas de las opciones que se tienen son: OMe, OEt, OPrⁱ y OBu, donde Me: CH₃, Et: CH₂CH₃, Prⁱ: CH(CH₃)₂ y Bu: CH₂CH₂CH₂CH₃, respectivamente.

Un ejemplo de los valores de carga parcial obtenidos para Si, y Ti como metales base, se muestran en las tablas 4.10 y 4.11, considerando las estructuras A, B, C, y D, que resultan de una polimerización empleando un catalizador ácido, son referidas a continuación:



donde: M puede ser Si o Ti.

A partir de los resultados reportados en las tablas 4.10 y 4.11, se puede hacer una predicción de la formación de polímeros lineales o ramificados. Se observa que los valores de carga parcial de los grupos alcóxido OR (R: CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂ o CH₂CH₂CH₂CH₃) están en un orden CH₃ < CH₂CH₃ < CH(CH₃)₂ < CH₂CH₂CH₂CH₃, es decir, que de acuerdo al criterio de estabilidad de la carga parcial, los grupos OCH₃ están más fuertemente unidos al átomo metálico.

TABLA 4.10. Valores de Carga Parcial obtenidos para Si y referidos a especies en sitios A, B, C, o D de la estructura (4.15).

SITIO	$\delta(\text{OMe})$	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OPr})$	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OBu})$	$\delta(\text{Si})$
A	0.117	0.400	0.184	0.360	0.219	0.339	0.241	0.326
B	0.527	0.496	0.713	0.436	0.822	0.402	0.893	0.379
C	0.188	0.417	0.246	0.369	0.275	0.345	0.293	0.330
D	0.016	0.376	0.037	0.339	0.047	0.321	0.053	0.310

TABLA 4.11. Valores de Carga Parcial obtenidos para Ti y referidos a especies en sitios A, B, C, o D de la estructura (4.15).

SITIO	$\delta(\text{OMe})$	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OEt})$	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OPr})$	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{OBu})$	$\delta(\text{Ti})$
A	0.001	0.697	0.055	0.661	0.084	0.642	0.102	0.630
B	0.333	0.786	0.487	0.732	0.577	0.701	0.636	0.680
C	0.061	0.713	0.109	0.670	0.134	0.648	0.149	0.634
D	-0.078	0.676	-0.059	0.642	-0.051	0.625	-0.046	0.616

En cuanto a las estructuras, se observa que los valores de carga parcial de los grupos alcóxido OR están en un orden $D < A < C < B$. Este orden indica que es posible suponer la obtención de un polímero lineal cuando se utiliza un catalizador ácido, ya que la velocidad de condensación en los extremos de la cadena es mayor que en la parte media.

Alternativamente, cuando se comparan los valores de carga parcial de los átomos de Si y Ti, en las tablas 4.10 y 4.11, se puede observar que los valores positivos están en un orden $B > C > A > D$. Los resultados indican que el orden de reactividad propicio para un ataque nucleofílico disminuye en ese orden. Por lo tanto, en ese orden se tiene la facilidad de obtener un polímero ramificado.

5. ESTRATEGIAS EXPERIMENTALES PARA LA PREPARACION DE SOLES DE Si-Ti

5.1 ALCOXIDOS METALICOS

Para obtener soles homogéneos de Si-Ti, usamos como precursor de Si al $\text{Si}(\text{OEt})_4$, y como precursores de Ti usamos en forma independiente, un precursor oligomérico, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y uno monomérico, el $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ [81,94,95,101]. En la tabla 5.1 se presentan los precursores de Ti y los agentes estabilizantes usados.

TABLA 5.1. Precursores de Ti y Agentes Estabilizantes.

PRECURSORES DE Ti	AGENTES ESTABILIZANTES
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	(acacH) [76,94,95,97]
	(isoH) [99]
	(HOAc) [102]
$\text{Ti}(\text{OPr})_4$	(acacH) [76,87,94-98]
	(isoH) [99]
	(HOAc) [88,102]

Con base en los resultados de la carga parcial, se procedió a diseñar la primera estrategia experimental en la siguiente forma:

1. Prehidrolizar el precursor de Si (TEOS) [56,57,61,103,104].
2. Utilizar un catalizador ácido (HCl).
3. Quelar el precursor de Ti ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$ o $\text{Ti}(\text{OPr})_4$) con acacH e isoH separadamente, para disminuir su reactividad química y producir una polimerización más lenta.

El punto que constituye la base de la segunda estrategia es:

1. Producir una reacción entre HOAc y el EtOH empleado como disolvente mediante una reacción de esterificación, generando *in situ* el H₂O que se emplea en la hidrólisis de los alcóxidos de Ti y Si. De este modo se controló el proceso de polimerización hidrolizando lentamente y evitando la formación de precipitados.



En este caso, sin embargo, el HOAc también actuó como un agente quelante, como se discutirá más adelante.

Las consideraciones anteriores permitieron un alto grado de homogeneidad del sistema SiO₂-TiO₂.

5.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR

Se determinó el efecto de la concentración del catalizador HCl en el tiempo de gelación (t_g) del sol de Si, tanto a temperatura ambiente (298 K) como a 343 K. Un valor pequeño de t_g indica una condensación rápida; por el contrario, el valor máximo de t_g indica el punto de condensación mínima.

Se preparó un sol de Si (Sol Stock), que es una solución de TEOS, EtOH, H₂O y HCl (la concentración del HCl fue 1.0 M), la relación molar (TEOS:EtOH:H₂O:HCl) fue 1.0:3.83:1.02:0.0007, respectivamente. El sol se mantuvo a 333 K durante 1.5 hrs. A partir del sol stock se preparó un Sol de Si denominado A2 [105]; ver figura 5.1. La relación molar final (TEOS:EtOH:H₂O:HCl) fue 1.0:3.83:2.31:0.624, respectivamente. Adicionalmente se prepararon soles de Si (stock y A2) con HCl en concentraciones 0.07 y 0.44 M.

En la tabla 5.2 se reporta el tiempo de gelación (t_g) del sol A2, a temperatura ambiente (298 K) y a 343 K. Se observa que el t_g disminuye consistentemente al aumentar la concentración del HCl empleado como catalizador.

Soles de Si

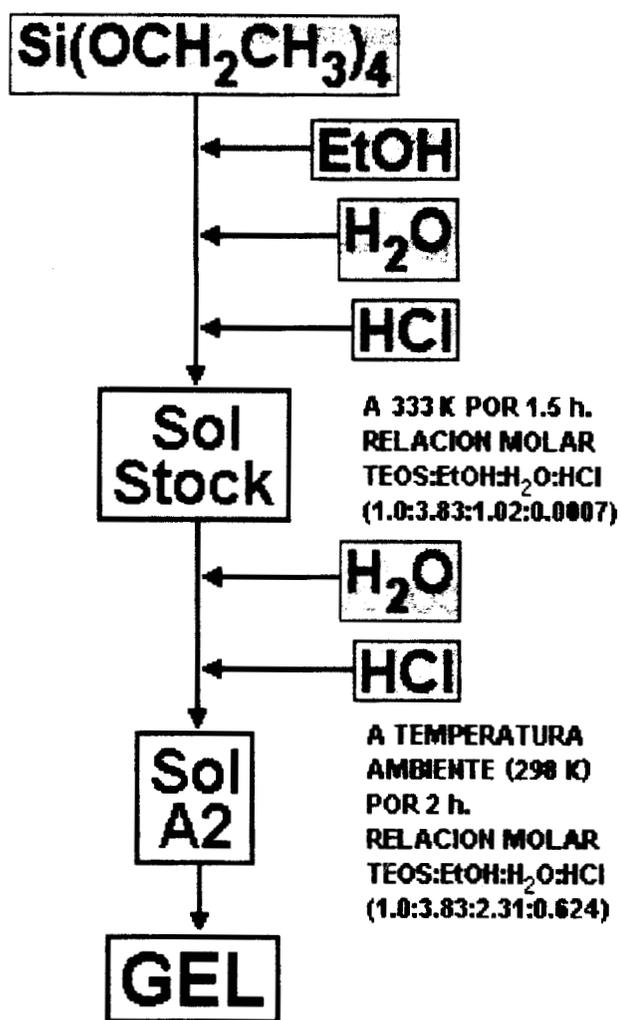


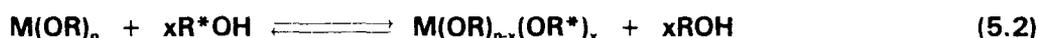
Figura 5.1. Preparación de Soles de Si: Sol Stock y Sol A2.

TABLA 5.2. Tiempo de Gelación del sol A2 a temperatura ambiente (298 K) y a 343 K, a diferentes concentraciones de catalizador.

CONCENTRACION MOLAR DEL HCl	t_g A TEMPERATURA AMBIENTE (298 K) (DIAS)	t_g A 343 K (HORAS)
0.07	75	29
0.44	49	23
1.0	27	14

5.3 INFLUENCIA DEL SOLVENTE

La reactividad de los alcóxidos de Ti también se puede modificar al reaccionar con el solvente (EtOH), en cuyo caso ocurre una reacción de alcoholísis (o intercambio de alcohol) [76,78,81,85,106]. La reacción se puede representar por la siguiente ecuación general:



en el caso de los alcóxidos de Ti, se ha determinado el siguiente orden de intercambio de grupos alcóxido en las reacciones de alcoholísis: MeO > EtO > Pr'O > Bu'O [107]. De acuerdo con los resultados de la tabla 5.3, se observa que al poner en contacto el precursor monomérico Ti(OPr')₄ disuelto en EtOH, se lleva a cabo la reacción de alcoholísis, los grupos etóxido están fuertemente unidos al átomo de Ti y tienden a sustituir a los grupos isopropóxido.

TABLA 5.3. Valores de Carga Parcial (δ) de Grupos Alcóxido.

ESPECIE	δ(Ti)	δ(OPr')	δ(Pr'OH)	δ(OEt)	δ(EtOH)
Ti(OPr') ₄	+0.613	-0.153	-0.062	-----	-----
Ti(OPr') ₃ (OEt)	+0.616	-0.132	-0.040	-0.217	-0.124
Ti(OPr') ₂ (OEt) ₂	+0.618	-0.109	-0.014	-0.200	-0.105
Ti(OPr')(OEt) ₃	+0.622	-0.081	+0.015	-0.180	-0.082
Ti(OEt) ₄	+0.626	-----	-----	-0.156	-0.055

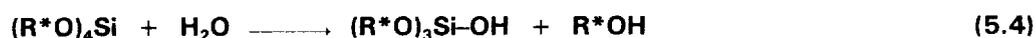
De acuerdo con los valores de carga parcial de la tabla 5.4, los agentes quelantes acacH, isoH y HOAc están más fuertemente unidos al átomo de Ti, en comparación con el grupo etóxido.

En base a estos resultados se procedió a sintetizar soles de Si-Ti. La primera estrategia experimental consistió en quelar al precursor de Ti con acacH e isoH separadamente, y en la segunda estrategia se queló al precursor de Ti con HOAc. En los

tres casos, la relación molar Ti/Si fue 1/10. Se utilizó esta relación ya que de acuerdo con investigaciones previas realizadas con la misma composición molar a este sistema, se ha observado que al adicionar un precursor de Titanio, $Ti(OR)_4$, a un alcóxido de Silicio parcialmente hidrolizado, se favorece la reacción de heterocondensación (ec. 5.3) [108], con respecto a la homocondensación de los silicatos (ecs. 5.4 y 5.5) [58].

TABLA 5.4. Valores de Carga Parcial (δ) de acacH, isoH, HOAc y grupos etóxido e isopropóxido.

ESPECIE	$\delta(Ti)$	$\delta(OPr')$	$\delta(Pr'OH)$	$\delta(OEt)$	$\delta(EtOH)$	$\delta(acac)$	$\delta(acacH)$
$Ti(OPr')_3(OEt)(acac)$	+0.635	+0.026	+0.134	-0.101	+0.006	-0.614	-0.506
						$\delta(iso)$	$\delta(isoH)$
$Ti(OPr')_3(OEt)(iso)$	+0.635	+0.027	+0.135	-0.101	+0.006	-0.616	-0.509
						$\delta(OAc)$	$\delta(HOAc)$
$Ti(OPr')_3(OEt)(OAc)$	+0.639	+0.065	+0.176	-0.074	+0.037	-0.760	-0.649



En el caso particular del $Ti(OEt)_4$, cuando la relación molar Ti/Si es aproximadamente 1/10 se obtienen productos como $(OEt)_3Si-O-Ti(OEt)_3$ y grupos silanol que no reaccionan. Esto es muy importante, ya que favorece la incorporación uniforme del Ti a nivel molecular, si lo que se pretende obtener son geles homogéneos de SiO_2-TiO_2 [108]. Otros investigadores han estudiado el sistema SiO_2-TiO_2 utilizando diversas relaciones molares, algunos ejemplos en los que se usó $Si(OEt)_4$ como precursor de Si,

se muestran en la tabla 5.5.

TABLA 5.5. Estudios del sistema SiO₂-TiO₂ con diferentes relaciones molares.

PRECURSOR DE Ti	SOLVENTE	RELACION MOLAR TiO ₂ /SiO ₂
Ti(OEt) ₄	Pr ⁿ OH	1/19 - 1/5.66 [109]
Ti(OBu) ₄	EtOH	1/16.54 - 1/8.7 [67]
Ti(OBu) ₄	EtOH	1/9 - 1/5.25 [72]
Ti(OPr) ₄	EtOH	1/9 - 1/2.33 [110]
Ti(OPr) ₄	EtOH	≤ 1/15.66 [57]

5.4 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON acacH

A 23.2 ml de sol A2 envejecido 2 h a temperatura ambiente (298 K), se le adicionaron 40 ml de EtOH. El sol se mezcló con 5.0 g de Al₂Si₂O₅(OH)₄ (caolín, Aldrich) previamente secado (413 K), para eliminar el exceso de H₂O del sol. La suspensión se filtró y se adicionó por goteo durante un período de 5 h a un sol de Ti(OEt)₄ (Aldrich 70 % en peso), previamente quelado con acetilacetona (acacH, Baker); ver figura 5.2. La adición se realizó a temperatura ambiente. La relación molar acacH/Ti fue 2/1. Los soles obtenidos se polimerizaron a temperatura ambiente (298 K). Los soles son de color amarillo.

5.5 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON isoH

El precursor de titanio, Ti(OEt)₄ o Ti(OPr)₄, se queló con isoeugenol (isoH, Fluka 95%) en una relación molar isoH/Ti = 2. El sol final, denominado Si-Ti(iso) se preparó siguiendo el procedimiento mencionado para Si-Ti(acac). El sol Si-Ti(iso) es de color naranja claro.

Sol de Si-Ti preparado con acach

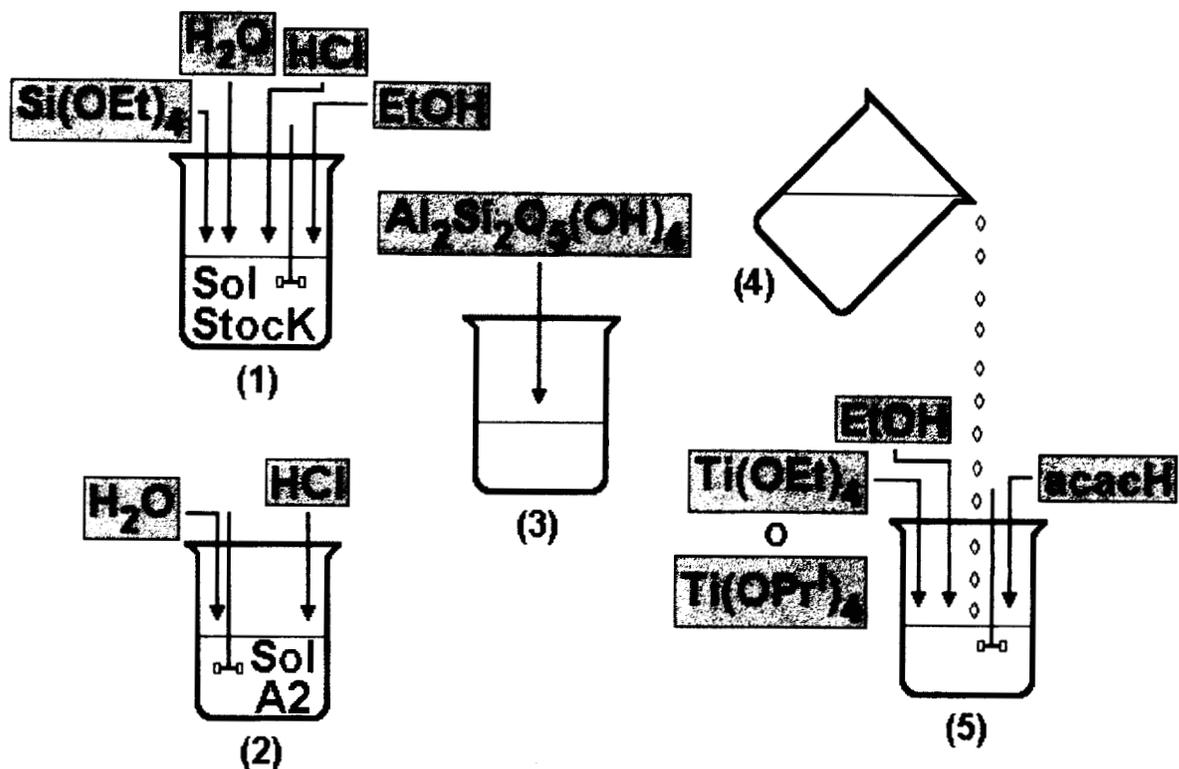


Figura 5.2. Soles de Si-Ti con acach. Los precursores de Ti fueron Ti(OEt)_4 y Ti(OPr)_4 .

5.6 SINTESIS DE Si-Ti PREPARADO CON HOAc

Se disolvieron 21.8 ml de tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich, 98%) en 59.2 ml de etanol (EtOH, Merck) a temperatura ambiente. La solución se adicionó a una solución de Ti(OPr)_4 (97%, Aldrich) disuelto previamente en EtOH. La adición se realizó a temperatura ambiente. La mezcla se agitó, se calentó a reflujo y se le agregaron 0.27 moles de ácido acético (HOAc) por goteo en un tiempo de 3 h ver figura 5.3. El propósito del reflujo fue incrementar la reacción de esterificación. El reflujo se controló usando una mantilla de calentamiento. La solución se reflujo por un periodo adicional de una hora después de la adición del HOAc. Finalmente, el sol Si-Ti(OAc) se dejó polimerizar a temperatura ambiente. Los soles fueron transparentes y muy estables.

Los soles se dejaron en frascos cerrados de vidrio para su polimerización a temperatura ambiente (298 K) hasta obtener los geles. Los geles se secaron en aire en una estufa a 343 K durante 24 h para obtener xerogeles. Los xerogeles se dividieron en tres partes; cada una de ellas se calcinó en aire a 573 K, 873 K y 1173 K durante 24 h.

Sol de Si-Ti preparado con HOAc

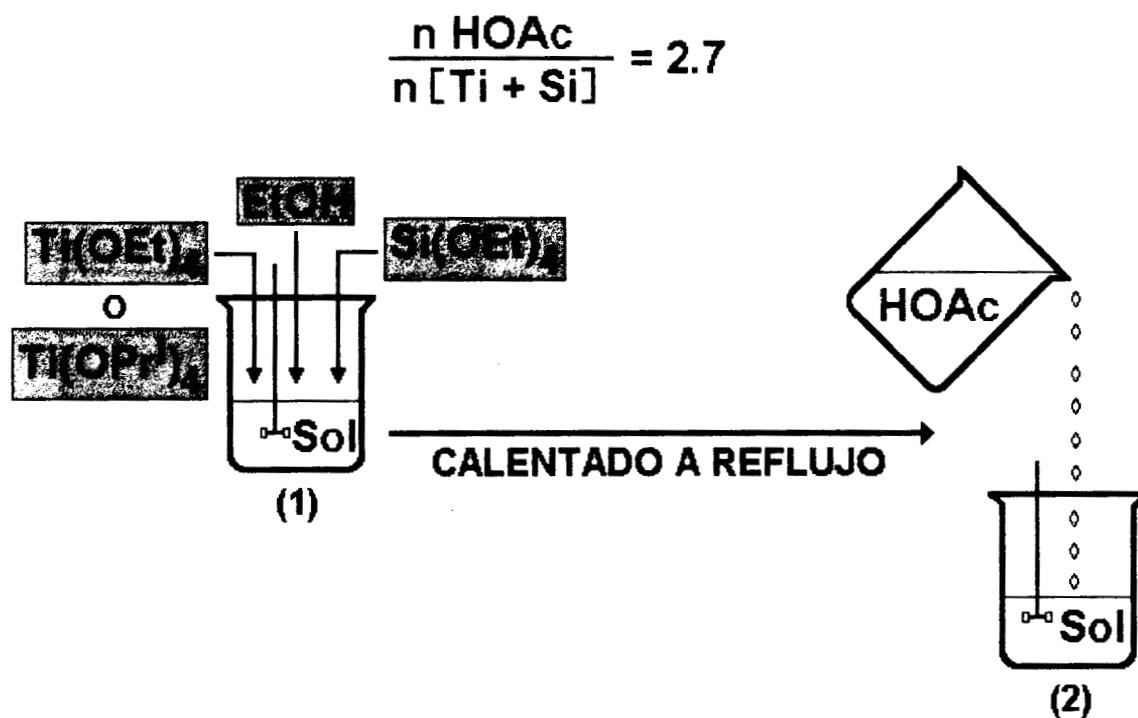


Figura 5.3. Soles de Si-Ti con HOAc. Los precursores de Ti fueron $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

6. CARACTERIZACION DE LOS SOLES

6.1 TIEMPO DE GELACION

El tiempo de gelación del sol A2 hidrolizado con una solución acuosa de HCl de concentración 1.0 M fue de 27 días a temperatura ambiente (298 K). A partir del sol A2 se prepararon los soles Si-Ti en los que el Ti se queló con acacH e isoH. En la tabla 6.1 se reporta el tiempo de gelación de soles de Si-Ti polymerizados a temperatura ambiente.

TABLA 6.1. Tiempo de Gelación de soles de Si-Ti.

PRECURSOR DE Ti	SOL [5 % EN MASA DE (SiO ₂ + TiO ₂)]	TIEMPO DE GELACION (DIAS A 298 K)
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	21
	Si-Ti(iso)	0
	Si-Ti(AcO)	124
Ti(OPr) ₄	Si-Ti(acac)	150
	Si-Ti(iso)	49
	Si-Ti(AcO)	257

De acuerdo con los resultados de tiempo de gelación, se observa que al poner en contacto el precursor monomérico [Ti(OPr)₄] disuelto en EtOH, se lleva a cabo la reacción de alcoholisis, pero esta es parcial, lo que se confirma con la diferencia en los tiempos de gelación entre los dos precursores de Ti.

6.2 PUNTO DE CONDENSACION MINIMA

A partir de los resultados obtenidos en los tiempos de gelación de los soles a temperatura ambiente (298 K), se prepararon varias soluciones acuosas de HCl en el intervalo de concentración 1M - 7M. Estas soluciones se utilizaron para hidrolizar los soles A2. El pH de estas soluciones determinó el pH de los soles finales. Los valores de pH son

únicamente valores de referencia ya que en nuestro caso el solvente de los soles de Si y de los soles de Si-Ti fue etanol. El pH se determinó utilizando papel pH colorpHast® que permite detectar variaciones en intervalos de 0.3 unidades de pH. Utilizamos este método debido a que los soles corroen y destruyen los electrodos de vidrio. Para el sol A2 un pH = 2.0 representa un punto donde la movilidad eléctrica de las partículas de sílice es cero (Punto Isoeléctrico = IEP), donde el tiempo de gelación es muy largo [111]. Un valor pequeño de tiempo de gelación indica una condensación rápida; por el contrario, el valor máximo de tiempo de gelación indica el punto de condensación mínima. Los resultados del tiempo de gelación a 343 K de sistemas de Si-Ti a partir de $Ti(OEt)_4$ y $Ti(OPr)_4$, ambos con (acacH), a diferentes pH se presentan en las figuras 6.1 y 6.2 respectivamente.

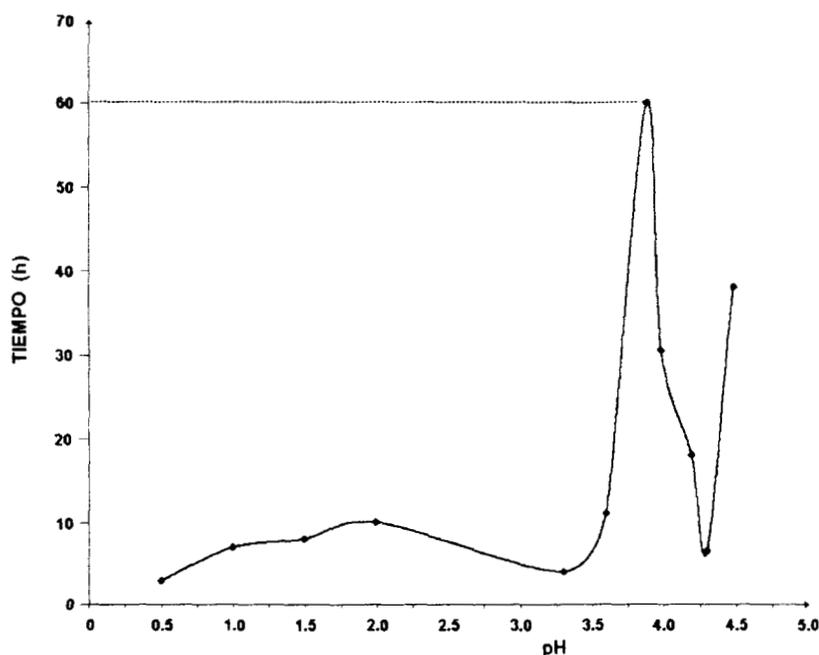


Figura 6.1. Tiempo de gelación a 343 K del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con acacH, contra pH.

6.3 VISCOSIDAD

Se prepararon soles a partir de $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti, y los aditivos químicos: (acacH) y (HOAc) separadamente. También se prepararon soles a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$ y (HOAc). La composición molar Si-Ti fue 91-9, respectivamente. Se determinó la viscosidad con un viscosímetro de Ostwald, desde la preparación de los

soles hasta la gelación. Los resultados se reportan en las tablas 6.2 y 6.3, y se observan en las figuras 6.3 - 6.5.

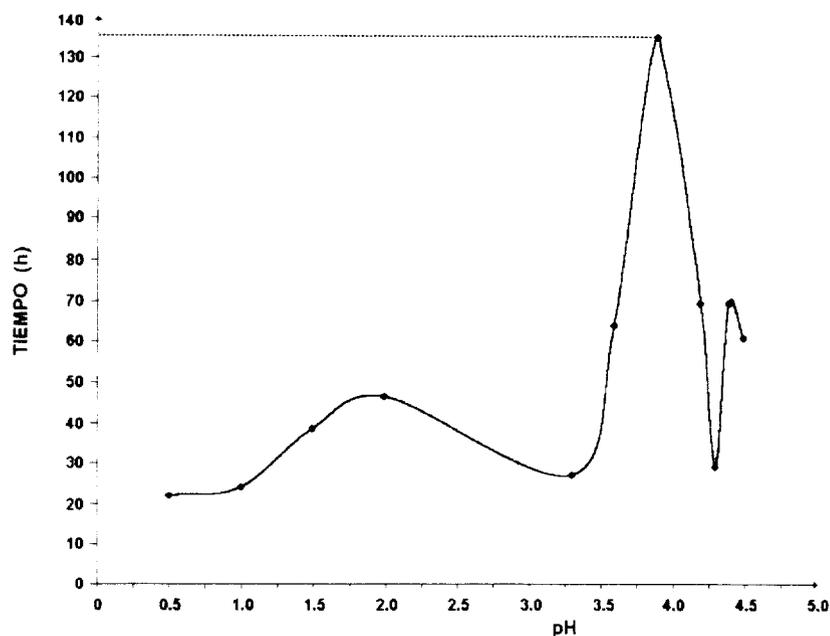


Figura 6.2. Tiempo de gelación a 343 K del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con acach, contra pH.

TABLA 6.2. Viscosidad de soles preparados a partir de $Ti(OEt)_4$ hasta su gelación, a temperatura ambiente (298 K).

Si-Ti(acac)		Si-Ti(OAc)	
días	Centistokes	días	Centistokes
8	5.7	6	1.4
10	6.9	8	1.4
14	14.1	14	1.4
16	22.4	17	1.4
19	89.8	40	1.4
Tiempo de Gelación: 21 días		103	1.5
		111	1.7
		115	1.9
		119	3.0
		Tiempo de Gelación: 124 días	

TABLA 6.3. Viscosidad de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$ hasta su gelación, a temperatura ambiente (298 K).

Si-Ti(IP)(OAc)	
días	Centistokes
7	1.3
9	1.3
15	1.3
18	1.3
41	1.3
104	2.6
112	5.7
Tiempo de Gelación: 122 días	

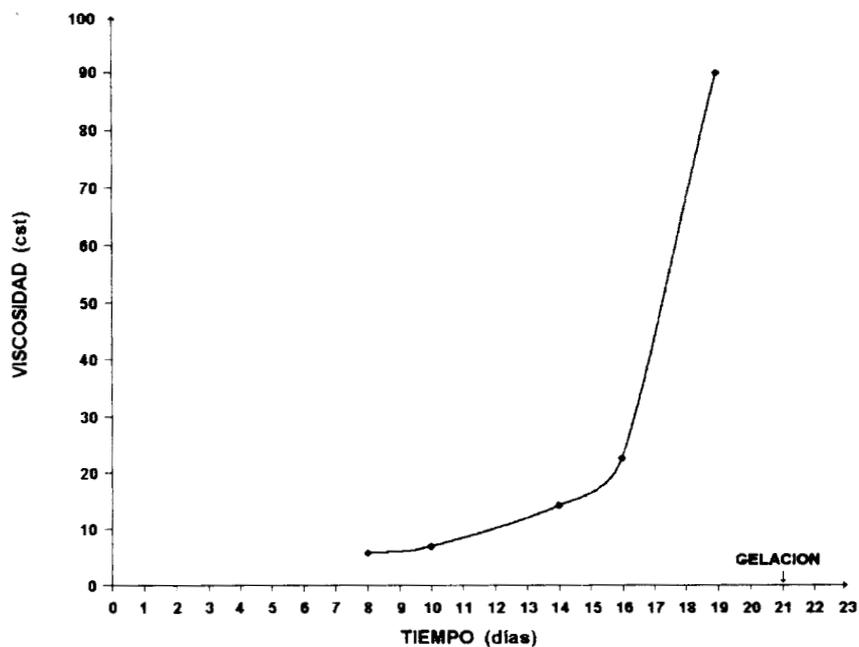


Figura 6.3. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con acacH.

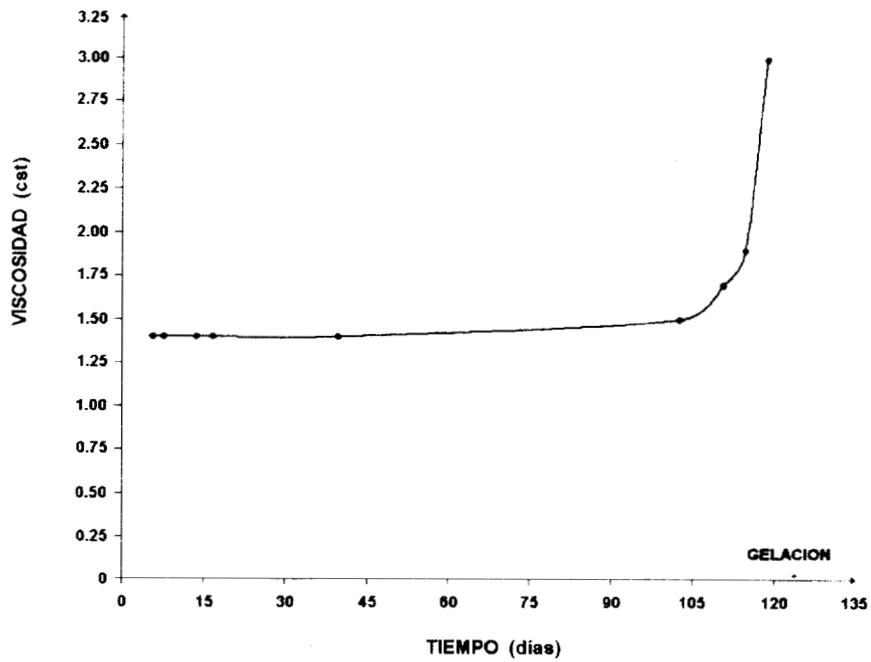


Figura 6.4. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de Ti(OEt)₄ con HOAc.

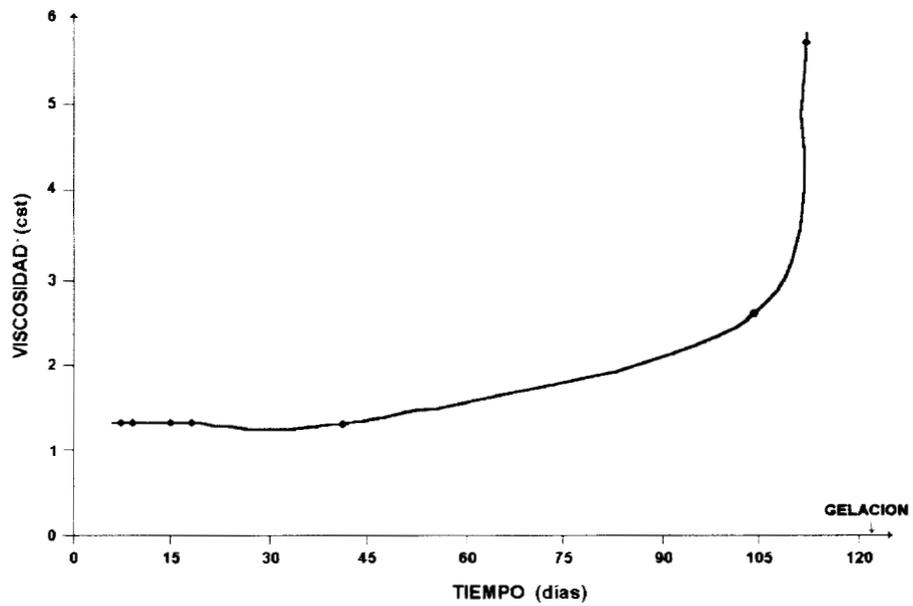


Figura 6.5. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de Ti(OPr)₂(acac)₂ con HOAc.

6.4 CARACTERIZACION POR RMN ^{29}Si

6.4.1 ESTUDIO DE LOS SOLES STOCK Y A2

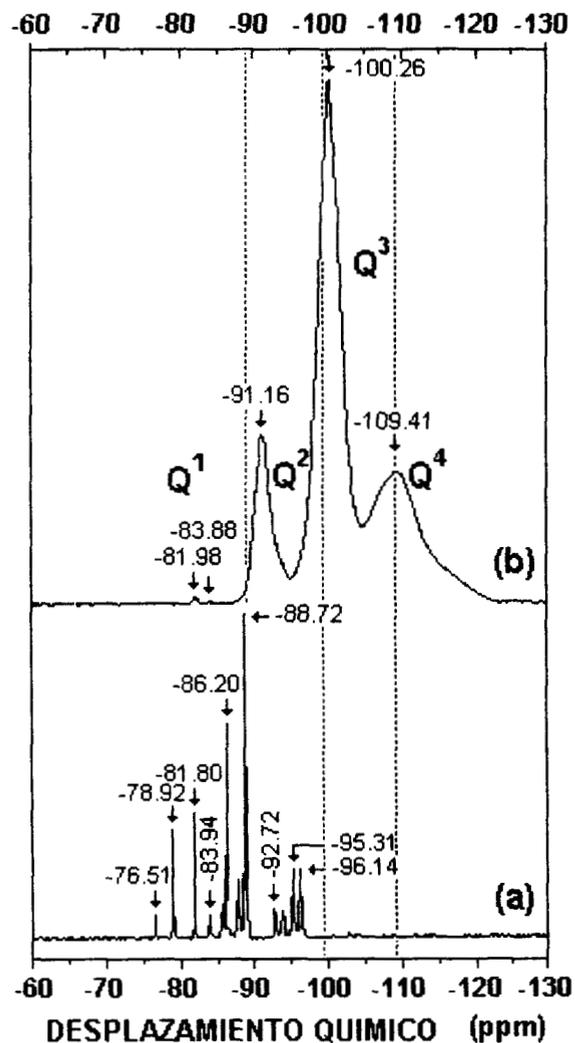


Figura 6.6. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si recién preparados: a) Sol Stock y b) Sol A2.

Se realizó un estudio de RMN de ^{29}Si para determinar la composición de los soles de Si (Sol Stock y Sol A2). Los espectros se muestran en la figura 6.6; el sol stock en la figura 6.6a y el sol A2 en la figura 6.6b. En esta sección la notación usada es: A_y , B_y^x , que representan al monómero y dímero de Si respectivamente, y donde x es el número de OH unidos al átomo adyacente al analizado, mientras que y es el número de OH en el átomo analizado. Adicionalmente, para los oligómeros se utiliza la notación Q_m^n , donde n es el número de siloxanos y m es el número de átomos de Si en la molécula [112]. Malier *et. al.* [113] asocian los siguientes intervalos de desplazamiento químico a diferentes especies condensadas de Si:

$(\text{HO})_3\text{Si}^*-\text{O}-\text{Si}$	$(\text{HO})_2\text{Si}^*-(\text{O}-\text{Si})_2$	$(\text{HO})\text{Si}^*-(\text{O}-\text{Si})_3$	$\text{Si}^*-(\text{O}-\text{Si})_4$
Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
- 82	- 91	- 100	- 109 ppm

En la tabla 6.4 se presentan las señales de RMN de ^{29}Si del sol stock. En el espectro del sol A2 se observa en comparación con el espectro del sol stock, que la señal

correspondiente al TEOS -81.98 ppm así como la señal correspondiente al dímero B₂ que en éste espectro corresponde a -83.88, prácticamente desaparecen. Además se observa lo siguiente: aparece un pico a -91.16 ppm el cual es atribuible a especies Q², las cuales incluyen cadenas y anillos, trímeros o tetrámeros cíclicos [117,118], y dos picos en -100.26 ppm y -109.41 ppm los cuales corresponden a especies Q³ y Q⁴ respectivamente [119]. El % de condensación de las especies de Si se determinan a partir de la ecuación 6.1.

TABLA 6.4. Desplazamientos químicos de RMN de ²⁹Si del sol Stock.

ESPECIE	FORMULA	DESPLAZAMIENTO QUIMICO (ppm)	REFERENCIA
A ₀	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	-81.8	[112,114-117]
A ₁	Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ (OH)	-78.92	[114,116,117]
A ₂	Si(OCH ₂ CH ₃) ₂ (OH) ₂	-76.51	
B ₀	Si*(OCH ₂ CH ₃) ₃ OSi(OCH ₂ CH ₃) ₃	-88.72	[115]
B ₁	Si*(OCH ₂ CH ₃) ₂ (OH)OSi(OCH ₂ CH ₃) ₃	-86.20	
B ₂	Si*(OCH ₂ CH ₃)(OH) ₂ OSi(OCH ₂ CH ₃) ₃	-83.94	
Q ₄ ²	ciclo-Si ₄ O ₄ (OEt) ₄ (OH) ₄	-92.72	[112]
Q ₄ ²	ciclo-Si ₄ O ₄ (OEt) ₈	-96.14	
Q ₆ ²	ciclo-Si ₆ O ₆ (OEt) ₁₂	-95.31	

$$\% \text{ de Condensación} = \frac{[4Q^4 + 3Q^3 + 2Q^2 + 1Q^1]}{4} \times 100 \quad [120,121] \quad (6.1)$$

Se hizo una deconvolución de los espectros de RMN utilizando el software del espectrómetro para comparar las cantidades relativas de las especies Q¹ - Q⁴. La distribución de especies Q del espectro del sol A2 se presenta en la tabla 6.5.

6.4.2 INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE Ti Y DE LOS AGENTES QUELANTES

Los espectros de los soles obtenidos con Ti(OEt)₄ como precursor de Ti, a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc), se muestran en la figura 6.7 y en la figura 6.8, los

soles obtenidos con $Ti(OPr^i)_4$, en el mismo orden que en la figura anterior. En la tabla 6.6 se reportan los resultados obtenidos para los soles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) recién preparados (1 h a temperatura ambiente), utilizando un sol A2.

TABLA 6.5. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si del sol A2 recién preparado.

SOL	ESPECIES DE Si				% DE CONDENSACION DE ESPECIES DE Si
	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	
A2	2.16	44.75	32.68	20.41	67.83

TABLA 6.6. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si de soles recién preparados de Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso).

PRECURSOR DE Ti	SOL [8 % EN MASA DE (SiO ₂ + TiO ₂)]	ESPECIES DE Si				% DE CONDENSACION DE ESPECIES DE Si
		Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	---	38.74	61.25	---	65.31
	Si-Ti(iso)*	---	54.43	45.56	---	61.39
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)	2.26	36.45	39.89	21.37	70.09
	Si-Ti(iso)	1.0	64.73	34.27	---	58.31

* El sol Si-Ti(iso) a partir de Ti(OEt)₄ se preparó con 3 % en masa de (SiO₂ + TiO₂), ya que su tiempo de gelación con 5 % en masa de (SiO₂ + TiO₂) es: 0 días a temperatura ambiente, como se observa en la tabla 6.1.

Para los soles Si-Ti(OAc) preparados con Ti(OEt)₄ y Ti(OPrⁱ)₄ se obtuvieron señales en la región -81.7 a -89.0 ppm correspondientes a especies Q¹. Los picos en la región -95.0 a -96.3 ppm corresponden a Q² [105,120-122]. Los resultados para los soles Si-Ti(OAc) con Ti(OEt)₄ y Ti(OPrⁱ)₄, se presentan en la tabla 6.7.

TABLA 6.7. Desplazamientos químicos de RMN de ^{29}Si de los soles Si-Ti(OAc) preparados con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

DESPLAZAMIENTO QUIMICO (ppm)		ESPECIES DE Si [105,120-122]
Precursor de Ti		
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	
-81.77	-81.85	Q ¹
-88.75	-82.82	
	-88.77	
	-88.94	Q ²
-95.09	-95.11	
-96.24	-96.18	

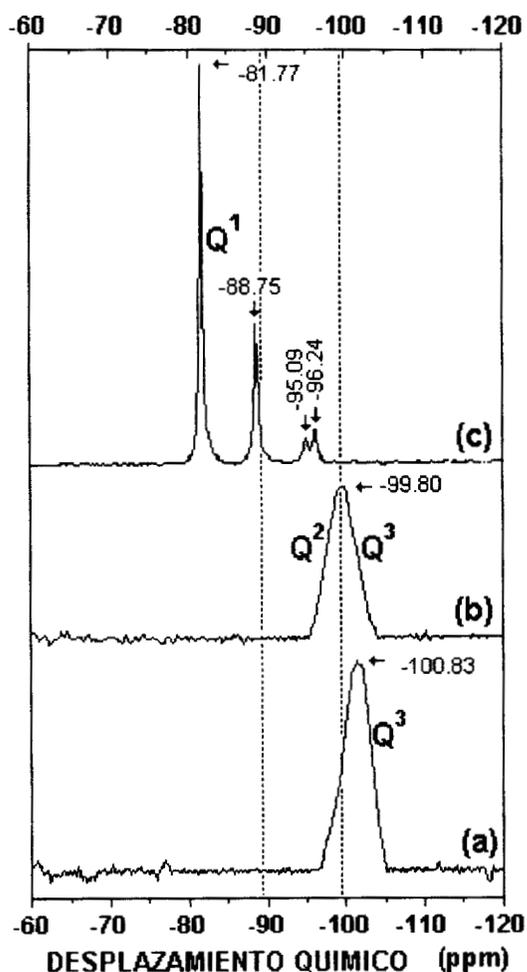


Figura 6.7. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ recién preparados: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

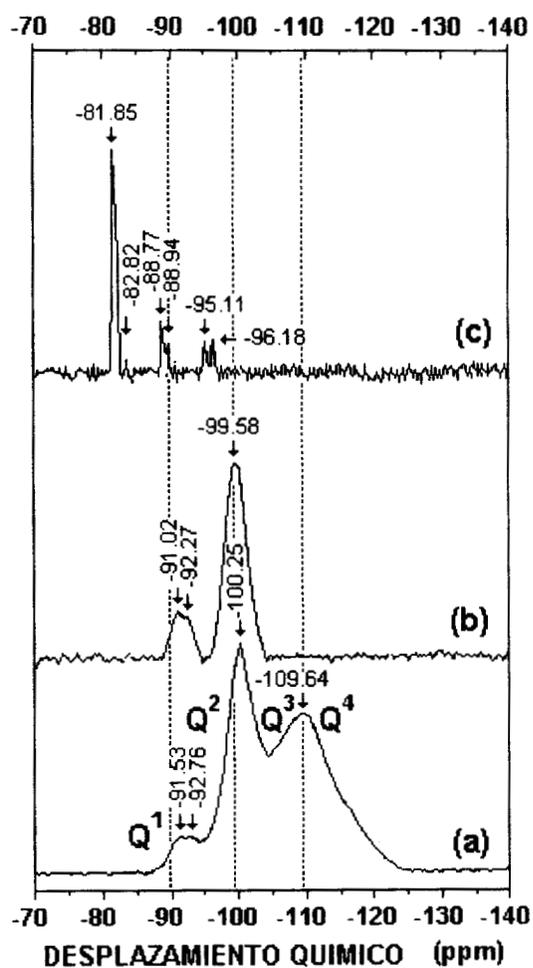


Figura 6.8. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti con $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ recién preparados: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

De acuerdo con la literatura, en los soles de Si-Ti se ha reportado que el precursor de Ti actúa en la condensación de los silanoles favoreciendo la formación de enlaces Si-O-Ti [123]. Dirken et. al. [86] han identificado enlaces Si-O-Ti por RMN de ^{17}O en 280 ppm, en soles Si-Ti obtenidos a partir de TEOS y $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$.

6.4.3 EFECTO DE LA RELACION MOLAR $\text{HOAc}/(\text{Ti} + \text{Si})$ EN SOLES PREPARADOS A PARTIR DE $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

Se prepararon soles de Si-Ti(OAc) en que la modificación molecular del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se hizo usando HOAc como agente estabilizante. Se estudiaron soles transparentes y homogéneos a diferentes tiempos de envejecimiento para asignar las especies oligoméricas en las primeras etapas de la polimerización. La parte experimental se llevó a cabo en una tina de ultrasonido a 329 K con el mismo procedimiento descrito en el capítulo 5. Se agregó por goteo HOAc (Baker) durante 2 h a la mezcla. Se tomó una muestra cada 30 min de diferentes soles de Si-Ti(OAc) preparados con las siguientes relaciones molares $r = \text{HOAc}/(\text{Ti} + \text{Si})$ a) $r = 0$, b) $r = 0.055$, c) $r = 0.111$, d) $r = 0.166$ y e) $r = 0.222$.

La figura 6.9a muestra el espectro del sol inicial que contiene Si + Ti (TEOS + TET), antes de la adición de HOAc. Se observa solamente un pico a -82.115 ppm, que se asignó a A_0 (TEOS) [112,114,117]. No se observaron diferencias en los espectros después de la adición de HOAc para valores de r en el

intervalo 0.055 - 0.166, al compararlos con el sol inicial. En la figura 6.9b se muestra el

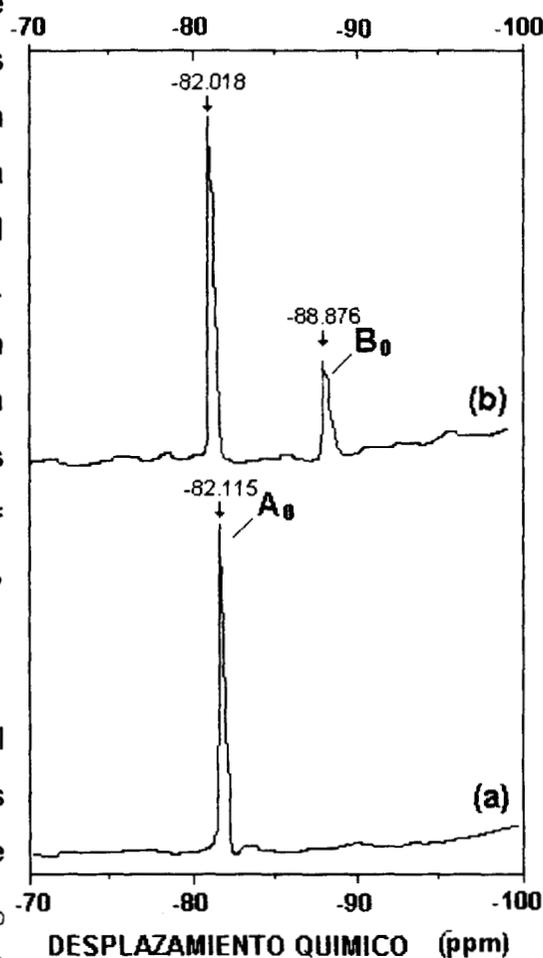


Figura 6.9. Espectros de RMN de ^{29}Si de los soles: a) TEOS + TET, b) Si-Ti(OAc) ($r = 0.222$).

espectro de Si-Ti(OAc), donde $r = 0.222$. Un pico adicional aparece en este caso a -88.876 ppm que corresponde a B_0 , $Si^*(OR)_3OSi(OR)_3$ [115]. Las muestras anteriores fueron analizadas inmediatamente después de ser preparadas.

Se obtuvieron espectros adicionales para todas las muestras, después de 24 h de polimerización a temperatura ambiente. En la figura 6.10a se presenta el espectro correspondiente de Si + Ti. Se observan cuatro picos: -81.997 ppm, correspondiente a A_0 ; -82.97 ppm que asignamos a B_2 , $Si^*(OR)(OH)_2OSi(OR)_{3-x}(OH)_x$; -88.845 ppm correspondiente a Q_2^1 $(EtO)_3Si^*OSi(OEt)_3$ [114,115,124] y -90.285 ppm, que asignamos a Q_3^2 . La figura 6.10b muestra el espectro del sol con $r = 0.055$. Además de la señal A_0 , aparecen dos picos a -88.807 y a -88.962 , correspondientes a Q_3^1 y a Q_4^1 , respectivamente. Adicionalmente, aparecen dos picos a -95.11 ppm y a -95.3 ppm, correspondientes a ciclo- $Si_4O_4(OEt)_8$, y ciclo- $Si_6O_6(OEt)_{12}$ respectivamente [112]. Los dos últimos picos en este espectro aparecen a -96.12 ppm, que asignamos a Q_3^2 [125] $((EtO)_3SiOSi^*(OEt)_2OSi(OEt)_2(OH))$, y -96.27 ppm, que atribuimos a Q_4^2 $((EtO)_3SiOSi^*(OEt)_2-OSi^*(OEt)_2-OSi(OEt)_3)$ [112].

La figura 6.10c corresponde a un sol con $r = 0.111$. La diferencia más importante al compararlo con la figura 6.10b ($r = 0.055$), es que la proporción Q_3^1 a Q_4^1 crece considerablemente y se hace importante al compararlo con el pico de TEOS (-82.115 ppm).

La figura 6.10d muestra el espectro del sol con $r = 0.166$. La señal del TEOS se debilita mientras que los picos correspondientes a las otras especies crecen. Se invierte la proporción de Q_3^1 a Q_4^1 , en comparación con la figura 6.10c. En este caso $Q_3^1 < Q_4^1$. Lo mismo ocurre al ciclo- $Si_4O_4(OEt)_8$ comparado con ciclo- $Si_6O_6(OEt)_{12}$; ahora el ciclo- $Si_6 >$ ciclo- Si_4 . Los picos Q_3^2 y Q_4^2 crecen según la misma tendencia mostrada en espectros anteriores (figuras 6.10b y 6.10c).

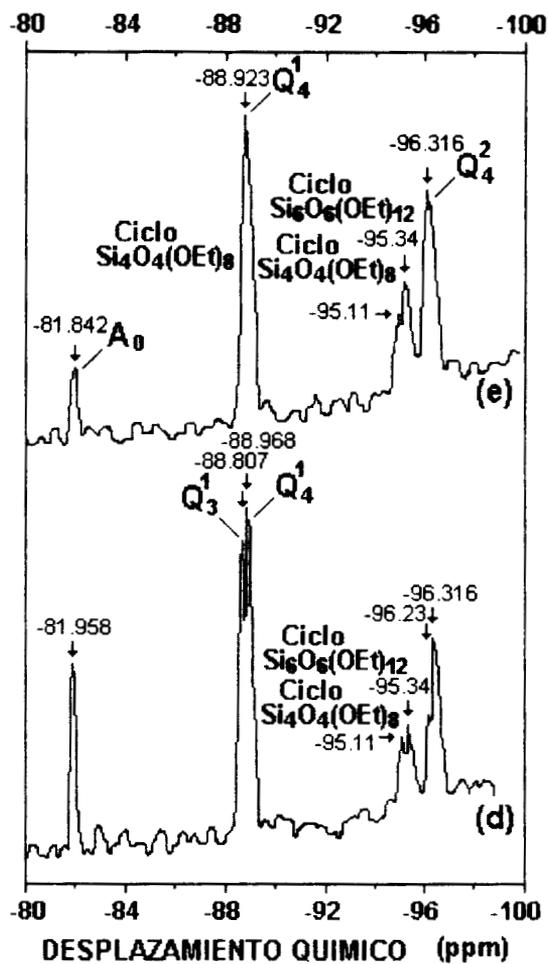
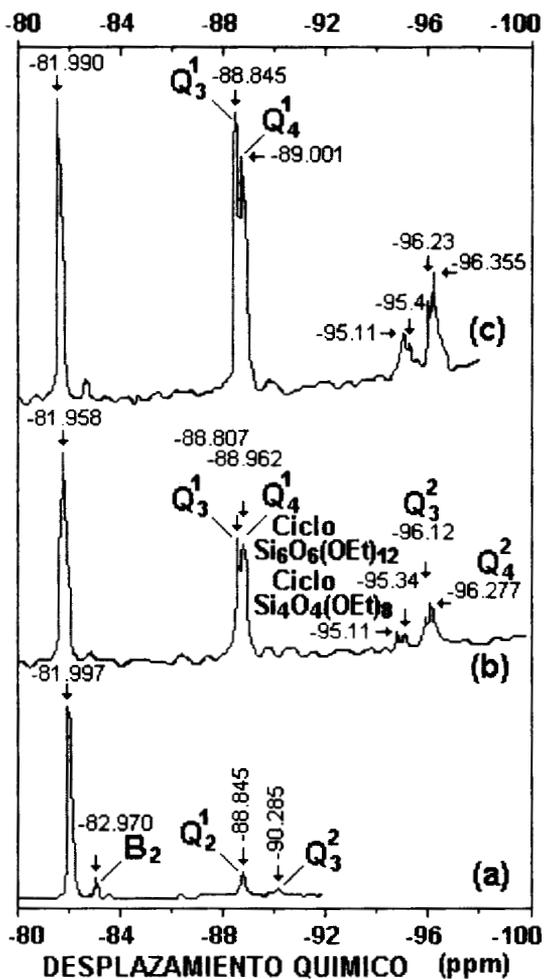


Figura 6.10. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles después de 24 h a Temperatura Ambiente a) TEOS + TET, y Si-Ti(OAc): b) $r = 0.055$ y c) $r = 0.111$.

d) $r = 0.166$ y e) $r = 0.222$.

En la figura 6.10e aparece el espectro del sol con $r = 0.222$. El pico asignado a TEOS prácticamente desaparece. La señal atribuida a Q_3^1 desaparece completamente y la especie predominante es Q_4^1 . Se observan las especies cíclicas Si_4 y Si_6 y el pico correspondiente a Q_4^2 se intensifica a expensas de la desaparición de Q_3^2 .

6.4.4 ESTUDIO DE LA COMPETENCIA ENTRE isoH y HOAc COMO AGENTES QUELANTES PARA ESTABILIZAR SOLES Si-Ti QUE CONTIENEN Ti(OPr)₄

Se preparó un sol Si-Ti(OAc) de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.6. Posteriormente se preparó un sol Si-Ti(iso) de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.5, al sol Si-Ti(iso) se le agregó HOAc siguiendo el procedimiento de la sección 5.6, para obtener el sol Si-Ti(iso-OAc). La relación molar de los agentes quelantes fue HOAc/isoH = 13.75. Los soles obtenidos fueron transparentes y homogéneos.

Se realizó un estudio de RMN de ²⁹Si de ambos soles diferentes tiempos de envejecimiento para asignar las especies oligoméricas. En la figura 6.11 se muestran los espectros de RMN de ²⁹Si de los soles a diferentes tiempos, para el Si-Ti(iso-OAc), a) 2.3 días, b) 15.0 días, c) 98.0 días y para el sol Si-Ti(OAc): d) 2.3 días, e) 15.0 días y f) 98.0 días. Los resultados correspondientes se presentan en las tablas 6.8 y 6.9. No se escribieron las asignaciones en los casos en que los picos aparecen repetidamente. Durante esta etapa los soles fueron transparentes y homogéneos a escala macroscópica. De acuerdo con los resultados de la tabla 6.8, aparecen primero especies cíclicas en el sol Si-Ti(OAc) (-95.12 ppm y -95.36 ppm) a 2.3 días. Ambas muestras, Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc) evolucionaron de forma similar después de 15 y 98 días. Sin embargo en la última etapa, los soles Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc) muestran nuevos picos en la región Q³. Además, también se detectaron las especies triméricas Q¹₃ y tetraméricas Q¹₄ en el sol Si-Ti(iso-OAc). Se observaron importantes diferencias entre los soles analizados a 153 y 240 días, ver tabla 6.9. En ambos casos los picos en los espectros fueron bastante anchos y se realizó una deconvolución siguiendo los pasos que aparecen descritos en la ref. [62]. La precisión de la deconvolución fue de 1%. De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 6.9 para 153 días, la condensación de Si en la forma de especies Q³ en el sol Si-Ti(iso-OAc) fue de 60%, en comparación con solamente el 35% para especies Q², mientras que en el sol Si-Ti(OAc) las cantidades correspondientes fueron muy cercanas una de otra, 50 y 44%, respectivamente. Para los soles después de 240 días, las especies Q¹ aparecen solamente en el sol Si-Ti(OAc); en el cual se encontró una mayor cantidad de especies Q⁴ (33%) en comparación con el sol Si-Ti(iso-OAc) (25%).

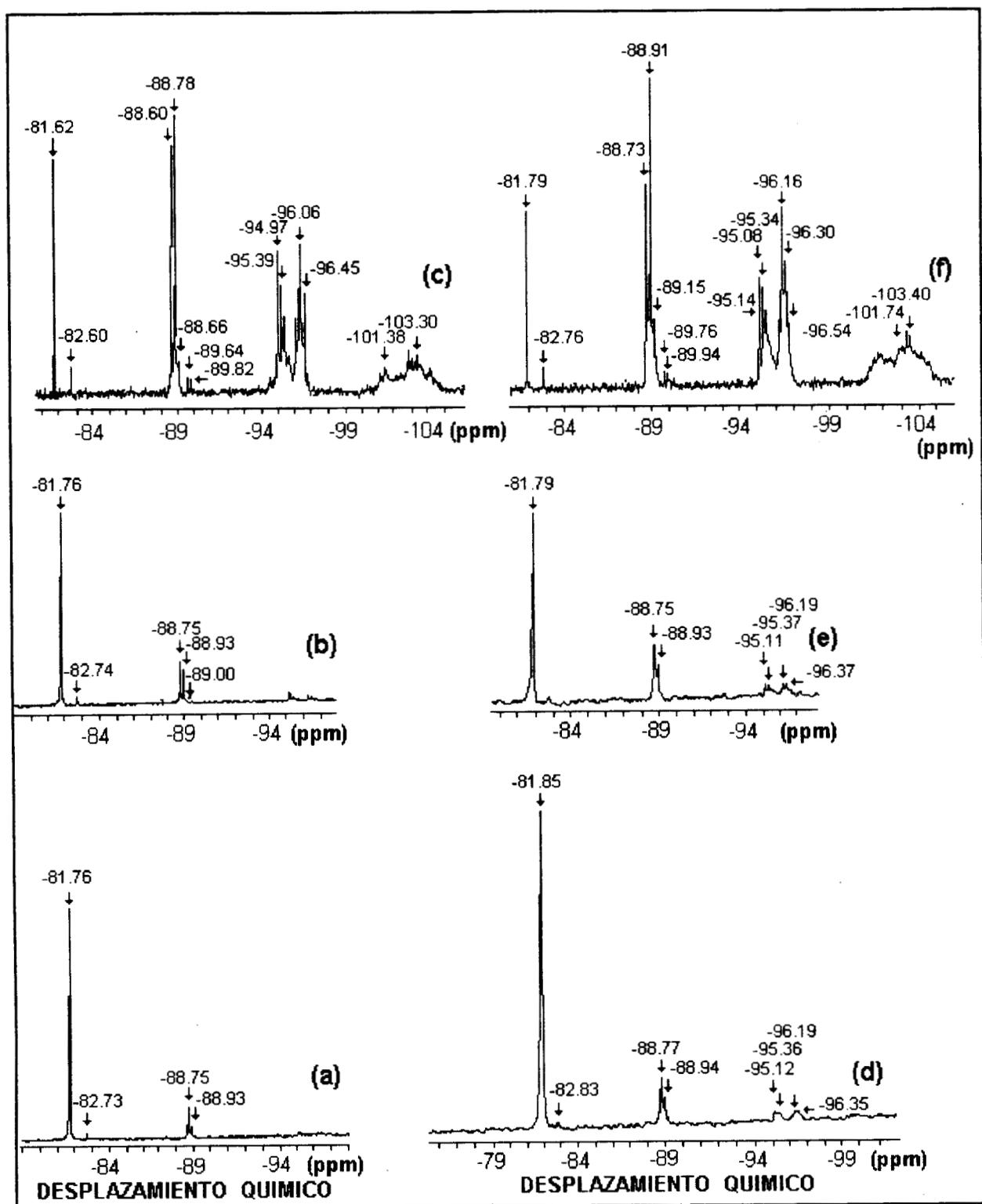


Figura 6.11. Espectros de RMN de ^{29}Si de los soles a diferentes tiempos de reacción, para el Si-Ti(iso-OAc), a) 2.3 días, b) 15.0 días, c) 98.0 días y para el sol Si-Ti(OAc): d) 2.3 días, e) 15.0 días y f) 98.0 días.

TABLA 6.8. Señales de RMN de ²⁹Si de soles de Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc).

TIEMPO (días)	MUESTRA		ASIGNACION
	Si-Ti(OAc)	Si-Ti(iso-OAc)	
0.5	-81.71	-81.71 -82.68 -88.72 -88.90	TEOS [112,114-117] (EtO) ₂ Si(OPr) ₂ [126] (EtO) ₃ Si ⁺ OSi(OEt) ₂ (OH) [114] Q ¹ ₃ [114]
2.30	-81.85 -82.83 -88.77 -88.94 -95.12 -95.36 -96.19 -96.35	-81.76 -82.73 -88.75 -88.93	CICLO Si ₄ O ₄ (OEt) ₈ [112] CICLO Si ₆ O ₆ (OEt) ₁₂ [112] (EtO) ₃ SiOSi ⁺ (OEt) ₂ OSi(OEt) ₂ (OH) [125] (EtO) ₃ SiOSi ⁺ (OEt) ₂ OSi ⁺ (OEt) ₂ -OSi(OEt) ₃ [112]
15.0	-81.79 -88.75 -88.93 -95.11 -95.37 -96.19 -96.37	-81.76 -82.74 -88.75 -88.93 -89.00 -95.13 -95.39 -96.22 -96.40	
98.0	-81.79 -82.76 -88.73 - -89.94 -95.10 - -96.55 -101.74 - -103.43	-81.62 -82.60 -88.60 - -89.02 -89.64 -89.82 -94.97 - -96.45 -101.38 - -103.30	Q ¹ - Q ¹ , Q ¹ - Q ² [118,124] Q ¹ ₃ y Q ¹ ₄ [112] Q ² [127] Q ³

De acuerdo con resultados de estudios previos de RMN ^{29}Si [112], de sistemas Si-Ti donde el Ti no fue quelado, la presencia de Ti induce la homopolimerización de Si. Por otro lado, estudios de RMN ^{17}O indican que cuando el Ti es quelado previamente a la reacción con el sol de Si, la cantidad de enlaces Si-O-Ti se estima en más del doble (50%) de enlaces Si-O (20%), y menos durante la primera hora [128].

TABLA 6.9. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc) después de 153 y 240 días.

SOL	ESPECIES DE Si	(%)	% DE CONDENSACION DE ESPECIES DE Si
Si-Ti(OAc) (153 días)	Q ¹	6	61.0
	Q ²	44	
	Q ³	50	
Si-Ti(OAc) (240 días)	Q ¹	3	76.75
	Q ²	20	
	Q ³	44	
	Q ⁴	33	
Si-Ti(iso-OAc) (153 días)	Q ¹	5	63.75
	Q ²	35	
	Q ³	60	
Si-Ti(iso-OAc) (240 días)	Q ²	11	78.5
	Q ³	64	
	Q ⁴	25	

6.5 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de infrarrojo de los soles se obtuvieron en la región de 4000 - 400 cm^{-1} en todos los casos.

6.5.1 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES DE Si RECIEN PREPARADOS

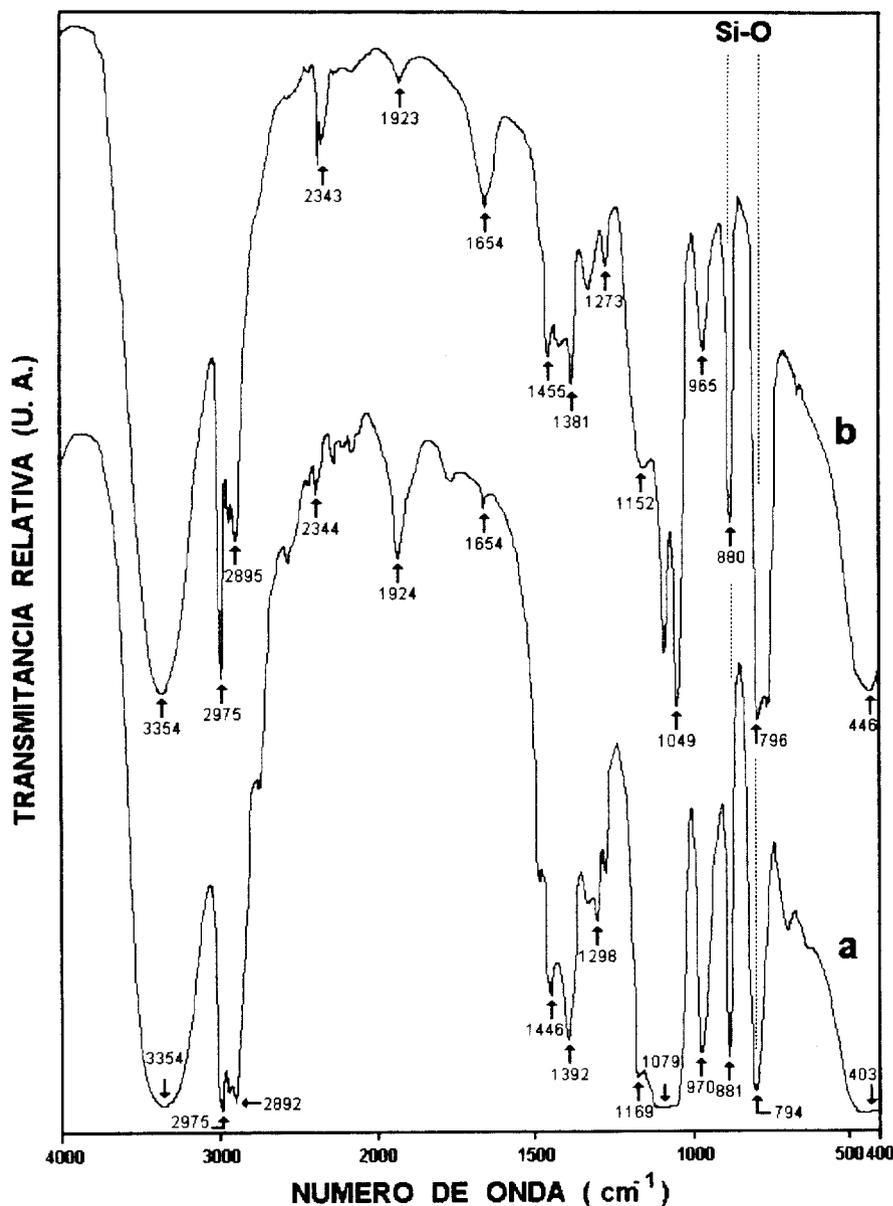


Figura 6.12. Espectros FTIR de soles de Si recién preparados: a) Sol Stock y b) Sol A2.

En la figura 6.12 aparecen los espectros IR de los soles: stock (fig. 6.12a), y A2 (fig. 6.12b). En el espectro correspondiente al sol stock se observan las bandas que se discuten a continuación. Una banda intensa a 3354 cm^{-1} que corresponde al alargamiento O-H de H_2O y EtOH [68,129-132]. El par de bandas a 2975 y 2892 cm^{-1} se deben a alargamiento de C-H del EtOH [131-134]. En todos los

espectros se observa una pequeña banda a 2343 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de CO_2 [68] que no se deben propiamente a la muestra sino al aire que la rodea. La banda a 1924 cm^{-1} corresponde a EtOH libre [131,132]. Una banda ancha y débil a 1654 cm^{-1} se debe a la flexión de O-H de H_2O libre [68,135,136]. La banda correspondiente a la flexión (simétrica y asimétrica) de C-H aparece a 1446 cm^{-1} [91]. Las bandas en la región de $1400 - 1300\text{ cm}^{-1}$ son características de las vibraciones C-H de los grupos etoxi de TEOS [91,92]. La banda a 1169 cm^{-1} se asigna al alargamiento antisimétrico del SiO^- [69]. La banda intensa a 1079 cm^{-1} se asigna al alargamiento antisimétrico de oxígenos puente que se encuentran en un plano paralelo a enlaces Si-Si [68,129,139]. La banda a 970 cm^{-1} se debe a vibraciones de Si-OH derivado de TEOS [68,69,137,140]. Las bandas agudas a 881 y 794 cm^{-1} se deben a vibraciones de anillos Si-O [137,140-142]. Una banda muy ancha que va de 400 a 300 cm^{-1} que no se muestra en la fig. 6.12a, está centrada en 350 cm^{-1} se debe a vibraciones Si-O^- y $^-\text{O-Si-O}^-$ de nucleófilos generados en el proceso de gelación [140,143]. En la fig. 6.12b se observa el espectro IR del sol A2. La asignación de las bandas observadas se presenta en la tabla 6.10.

Tabla 6.10. Espectros FTIR de soles de Si recién preparados.

ASIGNACION	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	
	STOCK	A2
Alargamiento O-H [68,129-132]	3354	3354
	2975	2975
Alargamiento C-H, C-O [131-134]	2892	2895
Flexión O-H en H_2O libre [68,135,136]	1654	1654
Vibraciones simétricas y asimétricas (TEOS, grupos etoxi) [137,138]	1446	1455
	1392	1381
	1298	1273
Alargamiento Si-O-Si [68,129,139]	1079	1049
Alargamiento Si-OH [68,69,137,140]	970	965
Anillos Si-O [137,140-142]	881	880
	794	796
Si-O y O-Si-O [140,143]	403	446

6.5.2 ESPECTROSCOPIA FTIR DE LOS PRECURSORES DE TI

En la figura 6.13 se presentan los espectros FTIR de los alcóxidos precursores de Ti: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (fig. 6.13a) y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (fig. 6.13b). En el espectro del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se observan bandas a 1136, 917 y 600 cm^{-1} las cuales muestran la presencia de grupos etoxi enlazados al Ti [94]. En la figura 6.13b se observa una banda a 1004 cm^{-1} asignada al alargamiento C-O de los grupos isopropoxi enlazados al Ti, y la banda de 620 cm^{-1} asociada con el alargamiento Ti-O(Pr) [94,144].

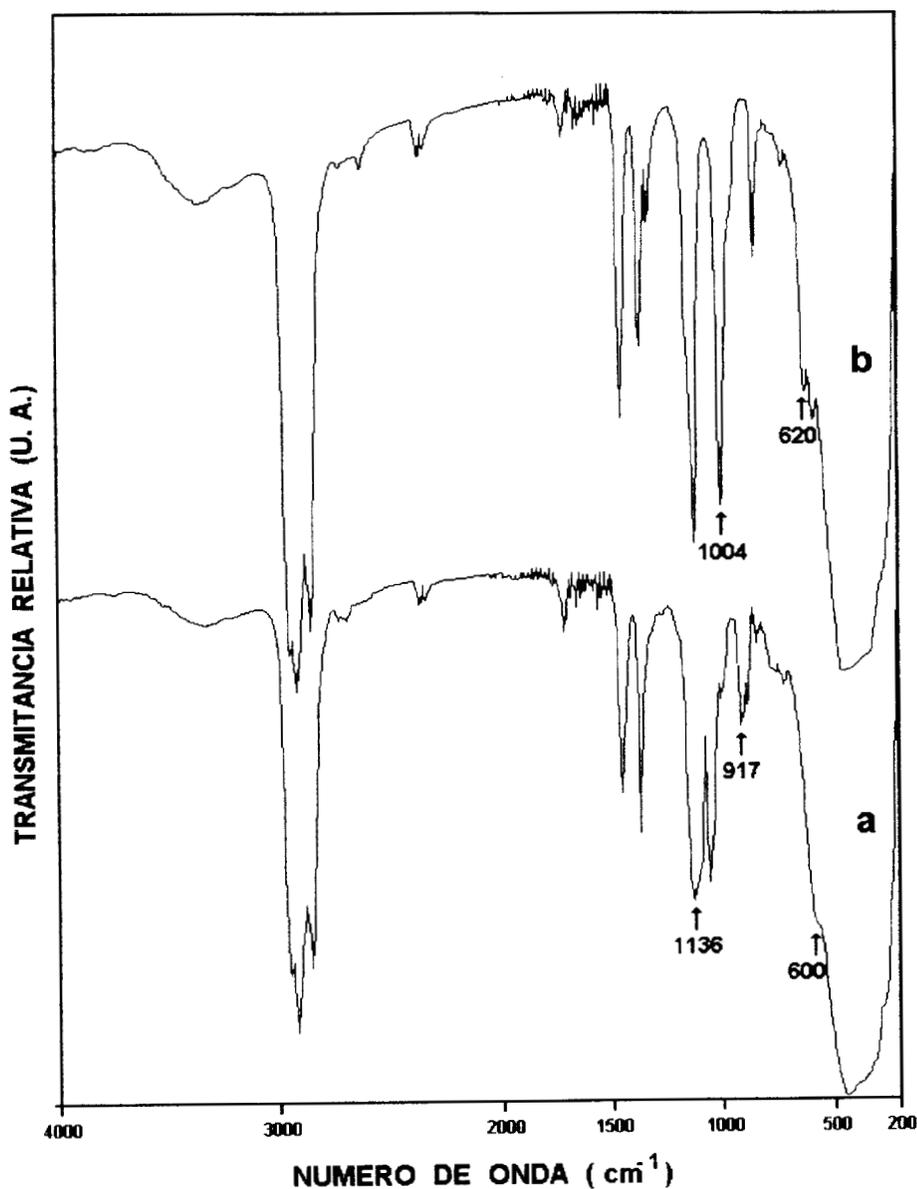


Figura 6.13. Espectros FTIR de los precursores de Ti: a) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y b) $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

6.5.3 ESPECTROSCOPIA FTIR DE LOS AGENTES QUELANTES

En la figura 6.14 aparecen los espectros FTIR de los agentes quelantes: acach (fig. 6.14a), isoH (fig. 6.14b) y HOAc (fig. 6.14c). La asignación de las bandas características de cada uno de ellos se presentan en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Espectros FTIR de los agentes quelantes.

ASIGNACION	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)		
	acach [145]	isoH [148]	HOAc [149]
Alargamiento Fenólico O-H [148]		3511	
Alargamiento O-H			3100
Alargamiento O-H...O de β-diacetonas	3025 2980 2940		
Alargamiento C=O de acetona (forma tautomérica cetoenólica del acach) [146,147]	1739 1718		
Alargamiento C=O [92]			1725
Alargamiento C=O, C=C de β-diacetonas (forma tautomérica enólica del acach) [146,147]	1625		
Deformación asimétrica CH ₃ [92]			1425
Deformación O-H		1370	
Deformación simétrica CH ₃ y flexión COH [92]			1295
Alargamiento aromático C-O [148]		1263 1235 1205 1183	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ [147]	1175 1160		
Deformación O-H			950

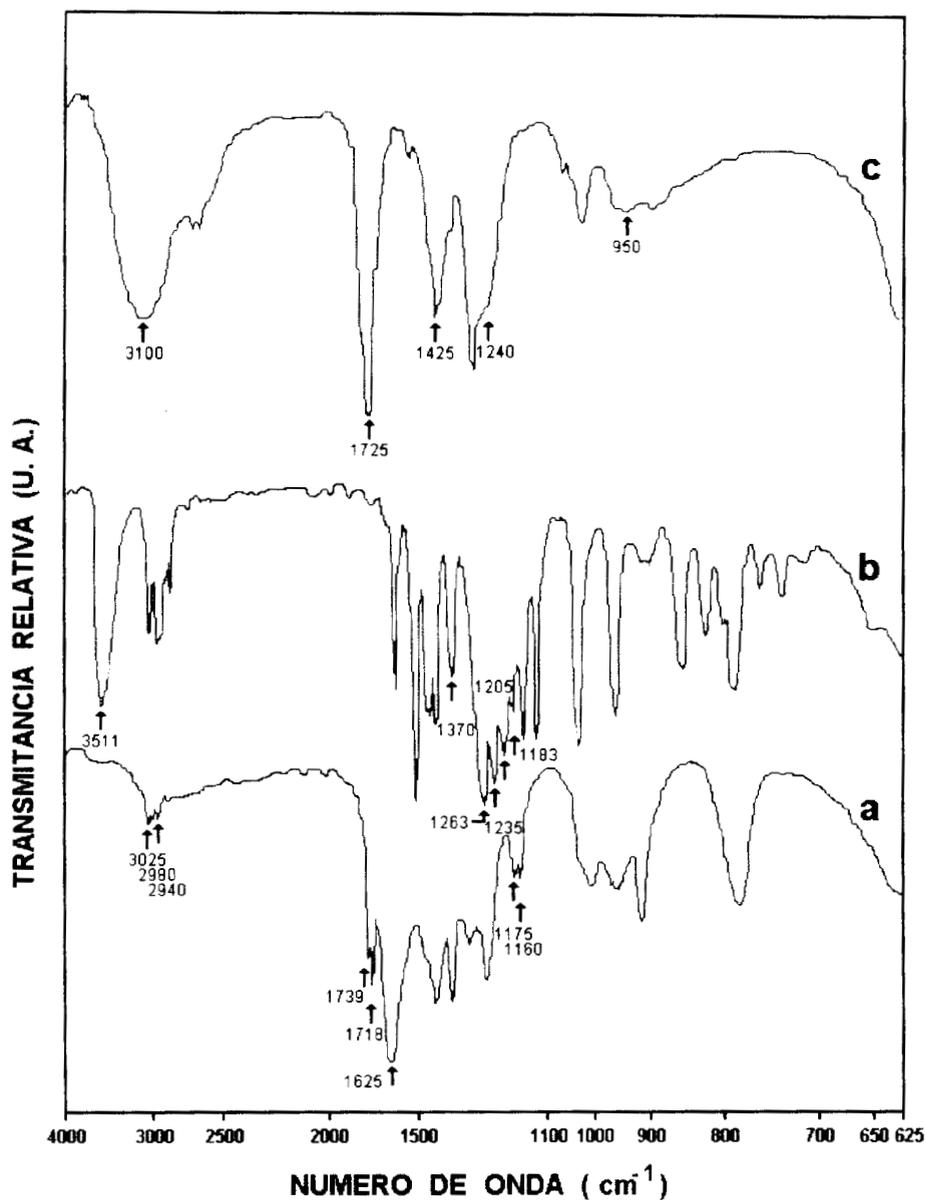


Figura 6.14. Espectros FTIR de los agentes quelantes:
a) acach, b) isoH y c) HOAc.

6.5.4 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES Si-Ti RECIEN PREPARADOS

En la figura 6.15 aparecen los espectros FTIR de los soles: Si-Ti(acac) (fig. 6.15a), Si-Ti(iso) (fig. 6.15b) y Si-Ti(OAc) (fig. 6.15c), en todos los casos el precursor de Ti fue $Ti(OEt)_4$, y en la figura 6.16 aparecen los espectros de los soles: Si-Ti(acac) (fig. 6.16a),

Si-Ti(iso) (fig. 6.16b) y Si-Ti(OAc) (fig. 6.16c), los cuales fueron preparados con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti.

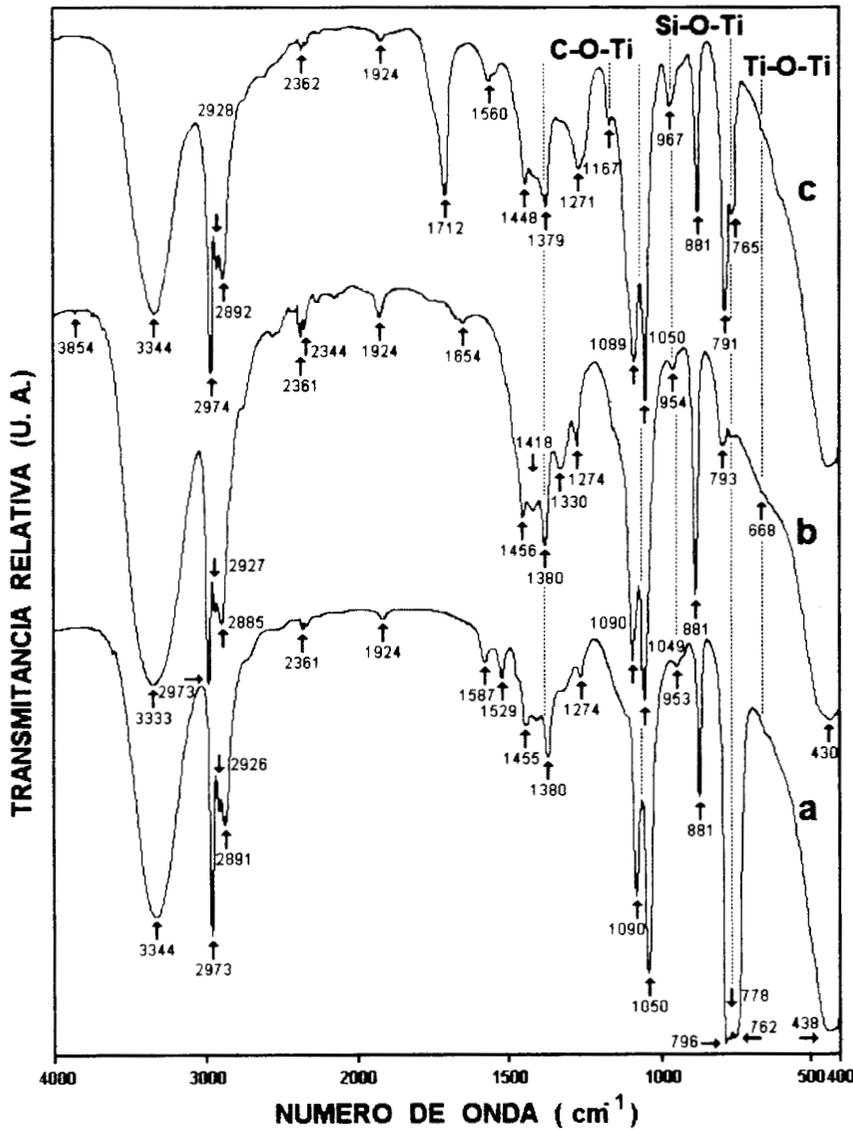


Figura 6.15. Espectros FTIR de soles recién preparados con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

enlaces de los grupos alcoxi son intensas.

Las bandas de $740 - 750 \text{ cm}^{-1}$ se asignaron a vibraciones de enlace Ti-O-Si [151]. En nuestro caso, la vibración se detectó a 765 cm^{-1} en todos los casos; ver la tabla 6.12.

La fig. 6.15a corresponde al espectro del sol Si-Ti(acac). Las diferencias más

Las bandas en la región $1380 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a vibraciones de alargamiento C-O-Ti. Estas bandas indican que los agentes quelantes están enlazados al átomo de Ti. Las bandas en la región $1090 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ se asignan también a vibraciones de alargamiento C-O-Ti de grupos alcoxi enlazados al átomo de Ti [95,96,150]. Esta es una prueba de que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente, puesto que las bandas correspondientes a los

importantes encontradas en ésta etapa con respecto al sol A2 son las siguientes bandas adicionales: a) una banda débil a 2891 cm^{-1} debida al alargamiento C-H, b) 1587 y 1529 cm^{-1} que se asigna a una combinación de vibraciones de alargamiento C-C y C-O, las cuales pueden ser asignadas a grupos acac^- enlazados a Ti [94,144,152], c) 1455 y 1380 cm^{-1} correspondientes a flexiones de CH_3 [153], d) 1274 cm^{-1} , alargamiento C- CH_3 y e) un hombro a 660 cm^{-1} debido a la vibración $\text{CH}_3\text{-CO-C}$. En todos los casos las bandas corresponden a vibraciones de acac^- [94]. La vibración Ti-O(acac) se observa a baja frecuencia 438 cm^{-1} [94,144].

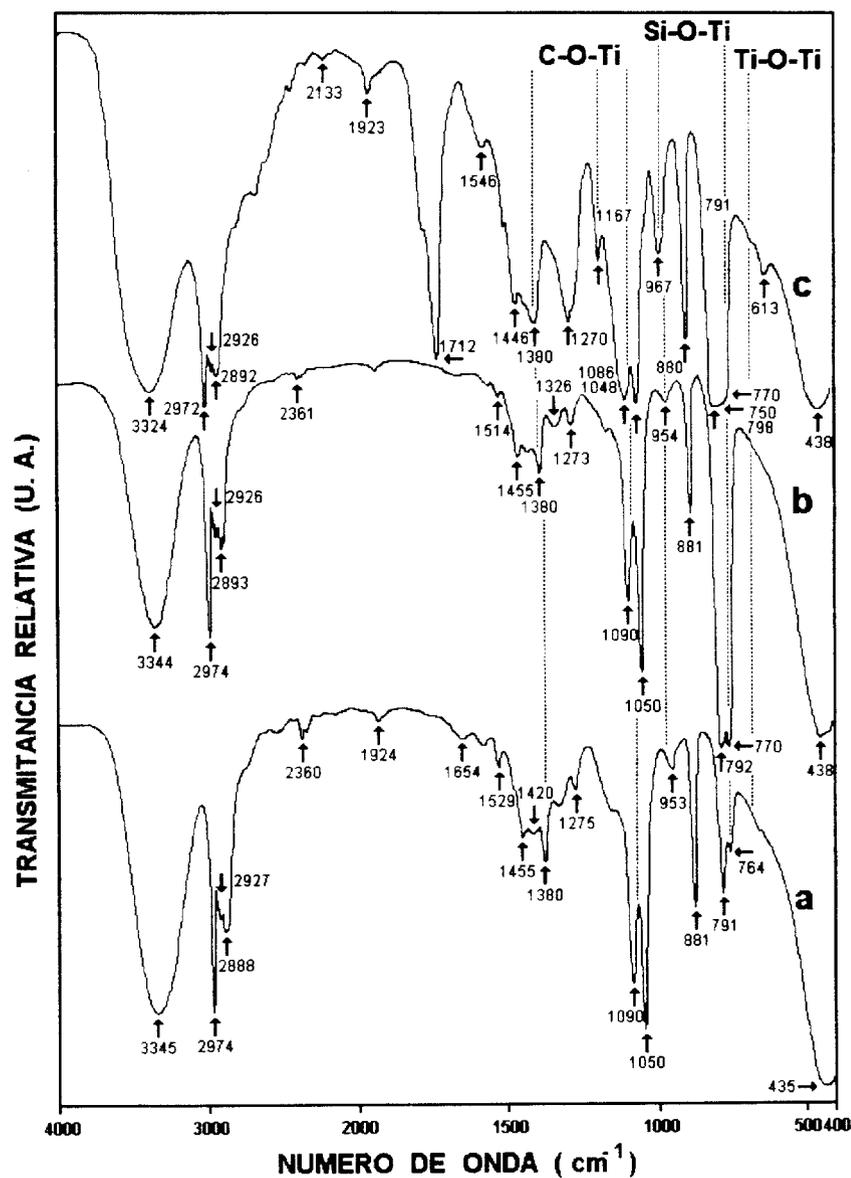


Figura 6.16. Espectros FTIR de soles recién preparados con Ti(OPr)_4 como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

La banda aguda a 953 cm^{-1} se debe al enlace Ti-O-Si [63,64,69,70,154-156]. Adicionalmente, en el sol Si-Ti(acac) no se observó la banda de acacH entre 1750 y 1700 cm^{-1} . Aparentemente el acacH fue consumido en la reacción [94,96]. Se ha reportado en la literatura que la quelación de los alcóxidos de Ti con acacH, produce ligantes bidentados quelato [76,96,144,150,152,157,158].

La fig. 6.15b corresponde al espectro del sol Si-Ti(iso). La banda del alargamiento fenólico O-H inicialmente se encontró en el isoH puro a 3511 cm^{-1} [148] desplazándose a un número de onda inferior, a 3333 cm^{-1} en el sol Si-Ti(iso). Este cambio puede ser atribuido al enlace del grupo O-H al Ti. La localización de las bandas agudas de alargamiento C=C encontradas en el isoH en la región $1600 - 1427\text{ cm}^{-1}$ [159], se modifican significativamente, siendo reducidas a una sola banda a 1456 cm^{-1} en el sol Si-Ti(iso). Este cambio es debido a la atracción de electrones del anillo aromático del isoH por el ion Ti. La banda de deformación O-H que aparece en el isoH puro a 1370 cm^{-1} cambia cuando el isoH está quelando al Ti y aparece en la región $1380 - 1274\text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la ref. [160] los ligantes aromáticos que contienen dos grupos ácidos (este es el caso) reaccionan preferentemente con iones tales como Ti(IV) y tienen una marcada afinidad por el oxígeno. Las bandas asignadas al alargamiento aromático C-O del isoH en la región $1263 - 1183\text{ cm}^{-1}$ desaparecen en el espectro del sol Si-Ti(iso) debido a la presencia de las bandas debidas a la quelación del Ti. Las bandas CH=CH trans fueron observadas en el isoH puro a 960 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} [148], y se desplazan a 1049 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} , respectivamente. Esto es debido probablemente a la deslocalización de la carga electrónica del anillo aromático del isoH. La localización de las bandas de sustitución del anillo observadas en el isoH en la región $915 - 735\text{ cm}^{-1}$ se modificó significativamente por solamente una banda a 881 cm^{-1} en el sol Si-Ti(iso). Este cambio puede ser asociado a la unión de los grupos hidroxil del isoH puro al metal Ti.

Tabla 6.12. Espectros FTIR de soles recién preparados.

ASIGNACION	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)		
	Si-Ti(acac)	Si-Ti(iso)	Si-Ti(OAc)
Alargamiento O-H [68,129-132]	3344		3344
Alargamiento fenólico O-H [148]		3333	
Alargamiento C-H, C-O [131-134]	2973 2891	2973 2885	2974 2892
Alargamiento C=O en HOAc libre [92,102,161,162]			1712
Flexión O-H en H ₂ O libre [68,135,136]	1654	1654	
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac ⁻ enlazados a Ti [94,144]	1587 1529		
Alargamiento simétrico COO ⁻ de acetato quelado. Este trabajo.			1560 1448
Alargamiento C=C [159]	1455	1456	1448
Alargamiento C-O-Ti de agentes quelantes. Este trabajo.	1380	1380	1380
Isoeugenol quelando al Ti. Este trabajo.		1274	
CH ₃ -C-O en acac quelado [95]	1274		
Alargamiento C-O (grupos alkoxi) enlazados al átomo de Ti [95,96,150]	1090	1090	1089
CH=CH trans. [163]		1049	
Ti-O-Si [63,64,69,70,154-156]	953	954	967
Substitución de bandas de anillo [159]		881	
vibración de enlace Ti-O-Si [151]	765	765	765
Ti-O-Ti [68]	660	668	660
Si-O y O-Si-O [140,143]	450	445	441

La figura 6.15c corresponde al espectro de Si-Ti(OAc). El espectro presenta grandes diferencias con respecto a los espectros anteriores en la región 2000 - 400 cm⁻¹. Se observa una banda intensa y aguda a 1712 cm⁻¹ que es característica de HOAc libre, y se asigna al alargamiento del enlace C=O en un dímero [92,102,161,162]. El par de bandas

a 1560 cm^{-1} y 1448 cm^{-1} se deben al ion acetato como ligante bidentado. De acuerdo con la literatura, la separación de frecuencia en el intervalo de 130 cm^{-1} es típica del acetato como ligante bidentado [102,144] quelato [102,164,165]. En nuestro caso la separación de las bandas es de 112 cm^{-1} para el sol Si-Ti(OAc) obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, y de 100 cm^{-1} para el sol Si-Ti(OAc) obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, por lo que podemos considerar que el OAc^- está enlazado al Ti como un ligante bidentado quelato. En ambos soles se observan las bandas de 1712 y 1271 cm^{-1} , las cuales sugieren que algunos OAc^- están enlazados al Ti como un ligante monodentado [102,165].

La banda a 1167 cm^{-1} se asigna a vibraciones C-C de grupos alcoxi enlazados al átomo de Ti [94,95], únicamente se presenta en los espectros de los soles Si-Ti(OAc) lo cual demuestra que la hidrólisis del sol Si-Ti(OAc), es más lenta en comparación con los soles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso). La banda a 1271 cm^{-1} se asigna a vibraciones C-O de un éster etil acetato [92]. La banda a 967 cm^{-1} se asigna al enlace Ti-O-Si. Otros autores han estudiado detalladamente sistemas químicos similares a los nuestros, encontrando una banda a 910 cm^{-1} que corresponde a Ti-O-Si [70]. El desplazamiento de esta banda a 967 cm^{-1} en nuestro caso se debe al empleo de precursores diferentes de Ti y Si y a los solventes. Las bandas en la región de menor energía ($900 - 400\text{ cm}^{-1}$) ya se asignaron anteriormente. Sin embargo se observa una modificación importante del espectro en la región de 700 a 400 cm^{-1} , aparecen un hombro a 660 cm^{-1} y una banda ancha centrada a 480 cm^{-1} . En esta región se encuentran las bandas correspondientes a Ti-O-Ti [68]. Los espectros de las muestras Si-Ti(acac) (fig. 6.16a), Si-Ti(iso) (fig. 6.16b) y Si-Ti(OAc) (fig. 6.16c), las tres preparadas con $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ como precursor de Ti, son similares a los discutidos anteriormente. La asignación de las bandas observadas se presenta en la tabla 6.12. De hecho no existe diferencia significativa entre los espectros FTIR de los soles Si-Ti obtenidos a partir del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, con respecto a los soles obtenidos a partir del $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

Bradley et.al. [125], establecen que la diferencia debido a la naturaleza oligomérica del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, con respecto a la naturaleza monomérica del $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ son las vibraciones de enlace (C-O)Ti y Ti-O. La vibración de enlace (C-O)Ti se localiza en 1064 y 1042 cm^{-1} en el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y en 1005 y 950 cm^{-1} en el $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. La vibración de enlace Ti-O se localiza en

625 y 500 cm^{-1} en el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y en 619 cm^{-1} en el $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Esto coincide con lo reportado por otros autores [94, 144]. Estas bandas se observan en los espectros FTIR de la Fig. 6.13.

6.5.5 ESPECTROSCOPIA FTIR DE SOLES Si-Ti DURANTE LA POLIMERIZACION EMPLEANDO $\text{Ti}(\text{OPr})_4$

Se estudió la evolución de los espectros de FTIR de los soles con el tiempo; ver figuras 6.17, 6.18 y 6.19.

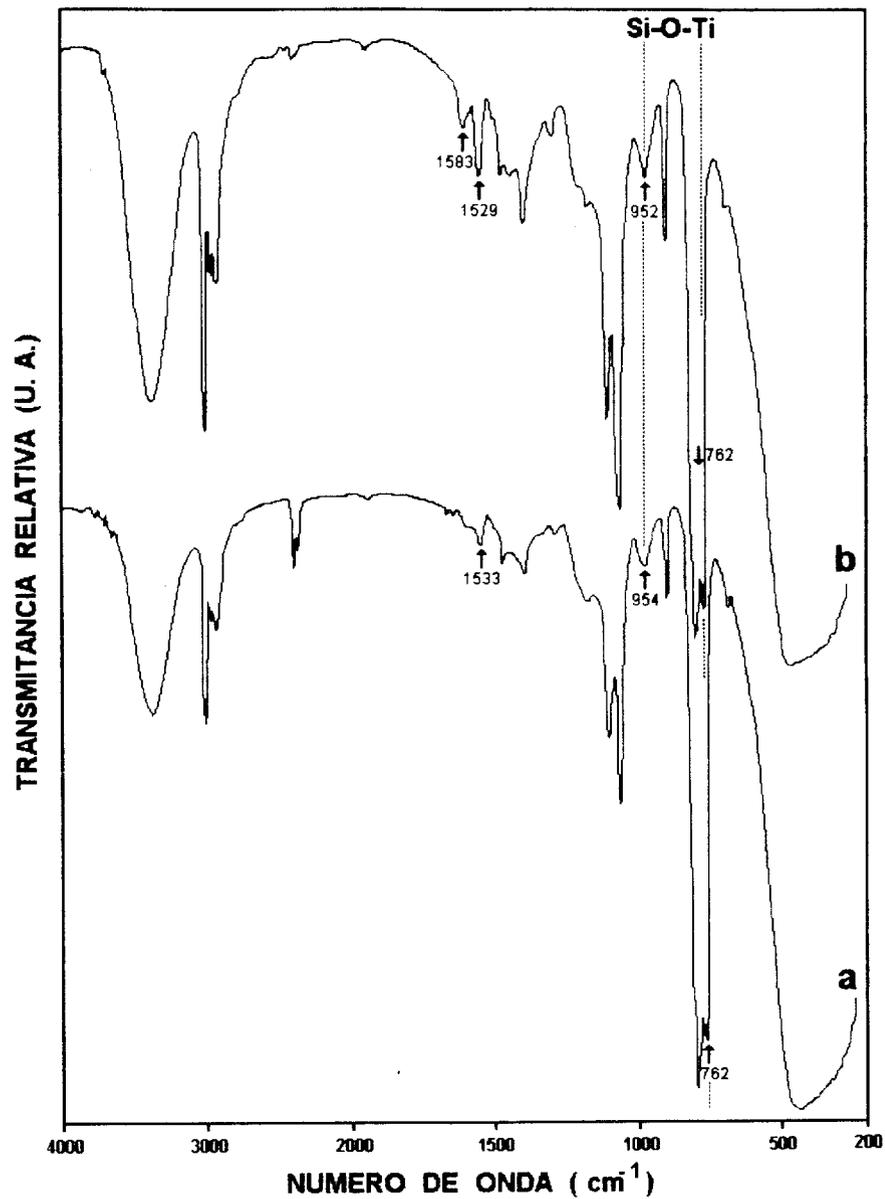


Figura 6.17. Espectros FTIR de soles Si-Ti(acac) con $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursor a diferentes tiempos: a) 15 días y b) 30 días.

En ellas se presentan los espectros de soles preparados con $\text{Ti}(\text{OPr})_4$: Si-Ti(acac) con 15 y 30 días de envejecimiento, figs. 6.17a y 6.17b respectivamente. Los espectros del sol Si-Ti(iso) con 4 y 8 días de envejecimiento, figs. 6.18a y 6.18b respectivamente, y del sol Si-Ti(OAc) con 60 y 90 días de envejecimiento, figs. 6.19a y 6.19b respectivamente. En todos los casos la polimerización ocurrió a temperatura ambiente (298 K).

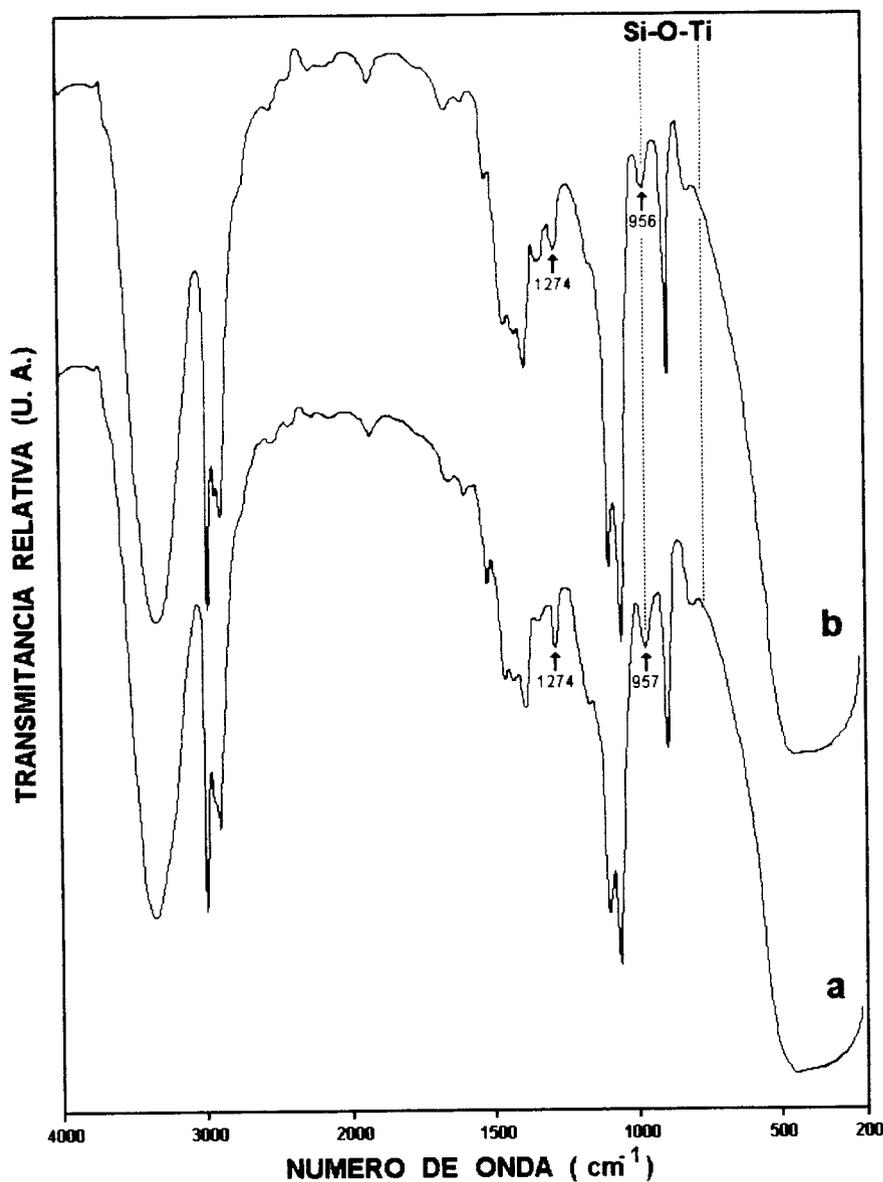


Figura 6.18. Espectros FTIR de soles Si-Ti(iso) con $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursor a diferentes tiempos: a) 4 días y b) 8 días.

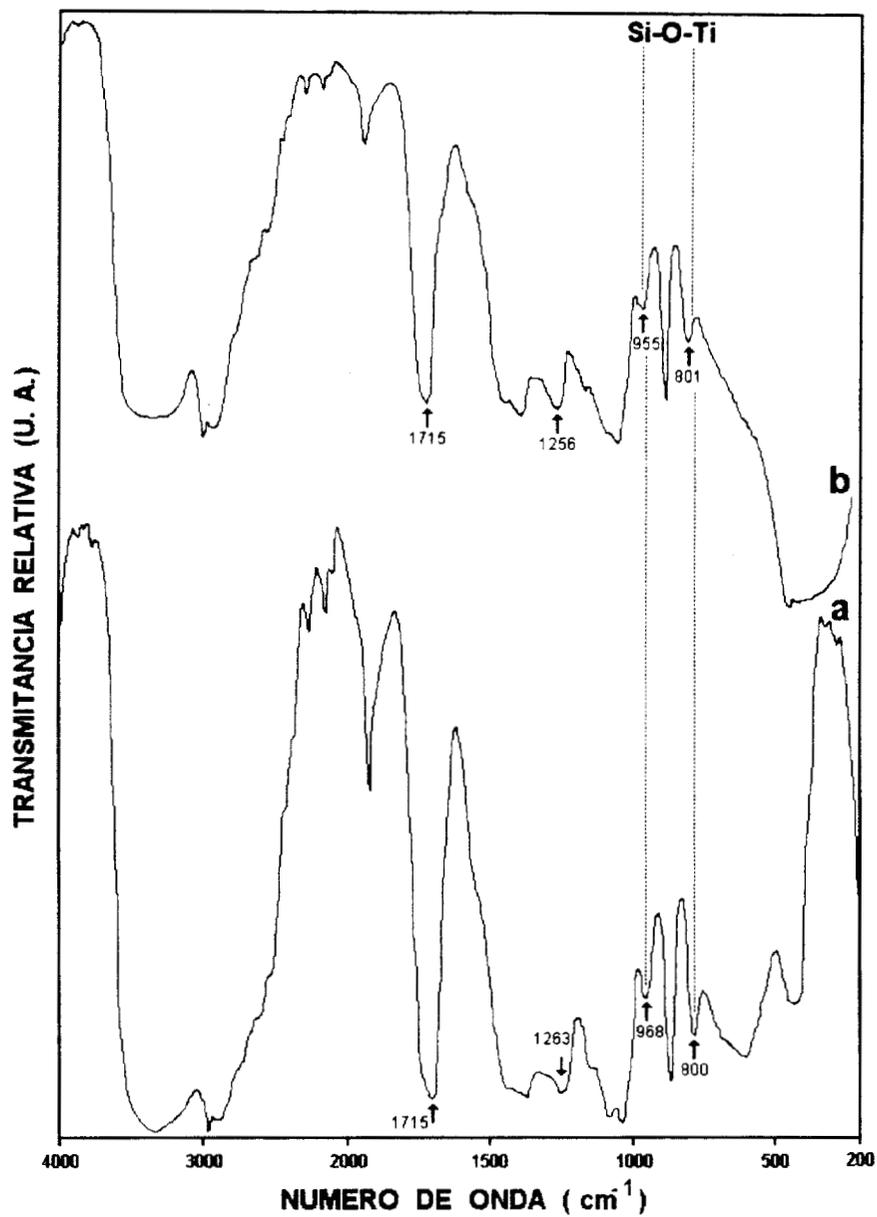


Figura 6.19. Espectros FTIR de soles Si-Ti(OAc) con Ti(OPr)₄ como precursor a diferentes tiempos: a) 60 días y b) 90 días.

6.6 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

Los soles Si-Ti(acac) presentan un color amarillo, los soles Si-Ti(iso) son de color naranja claro y los soles Si-Ti(OAc) son transparentes. El color se debe a la absorción de radiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético (400 - 700 nm). Generalmente, la absorción alcanza hasta las regiones del infrarrojo cercano y el ultravioleta próximo y se asocia con la excitación de electrones del complejo, desde niveles bajos de energía a otros de mayor contenido energético [167].

Después de hacer una revisión bibliográfica exhaustiva, encontramos muy poca información en la literatura relativa a la caracterización UV-Vis de estos sistemas, por lo que su estudio es de interés. En algunos casos no existen asignaciones para las bandas, por lo que nosotros las proponemos aquí, basados en el comportamiento y la evolución de los soles con el tiempo. Las muestras se analizaron varias veces durante la polimerización. Aquí solo se muestran los resultados representativos.

6.6.1 AGENTE MODIFICADOR (acacH)

De acuerdo al color amarillo de los soles esperábamos bandas en los espectros de UV-Vis en la región visible correspondiente (577 - 597 nm) [168]. Pero como el acacH tiene electrones π deslocalizados, manifiesta una absorción característica en la región ultravioleta cercana o en la de longitudes de onda más cortas del espectro visible. Esto se manifiesta generalmente con la aparición de bandas de absorción intensas que son el resultado de transiciones electrónicas $\pi^* \leftarrow \pi$ (excitación de electrones de un orbital π ligante de energía más baja a otro orbital π^* antiligante de energía superior) [167,169].

En la figura 6.20 se presentan la reacción del acacH con los precursores de Ti y las especies que se producen.

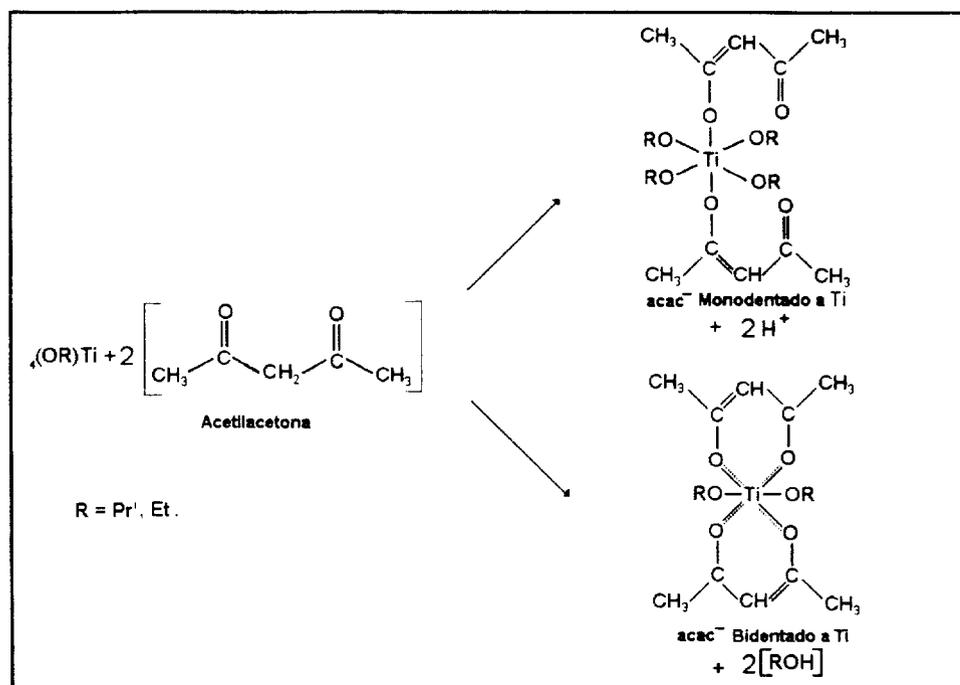


Figura 6.20. acacH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelato [76,96,150,157,158].

6.6.1 a) PRECURSOR: Ti(OEt)₄

En la figura 6.21 se presentan los espectros de los soles recién preparados Si-Ti(acac), con una concentración de Ti de 1.5, 4.5 y 9.0% mol (figuras 6.21a, 6.21b y 6.21c respectivamente). Las asignaciones aparecen en la tabla 6.13. Se observa que el aumento de la concentración de Ti conduce al desplazamiento de la banda a 385 (fig. 6.21a) hacia 400 (fig. 6.21c). Esta banda se debe a acac⁻ monodentado enlazado a Ti. El aumento de la concentración conduce al ensanchamiento de la banda y a su mejor definición.

En la figura 6.21a se observa una banda a 355 nm asignada a acac⁻ bidentado unido a Ti, y corresponde a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ [95]. Esta transición es responsable del color amarillo del sol Si-Ti(acac). La segunda banda a 385 nm, nosotros la asignamos a acac⁻ monodentado. La figura 6.21c muestra un espectro similar; una banda ancha pero claramente definida a 355 nm y una banda ancha a 400 nm. El cambio en la banda,

inicialmente encontrada a 385 nm puede ser atribuido al incremento en concentración de los enlaces acac-Ti.

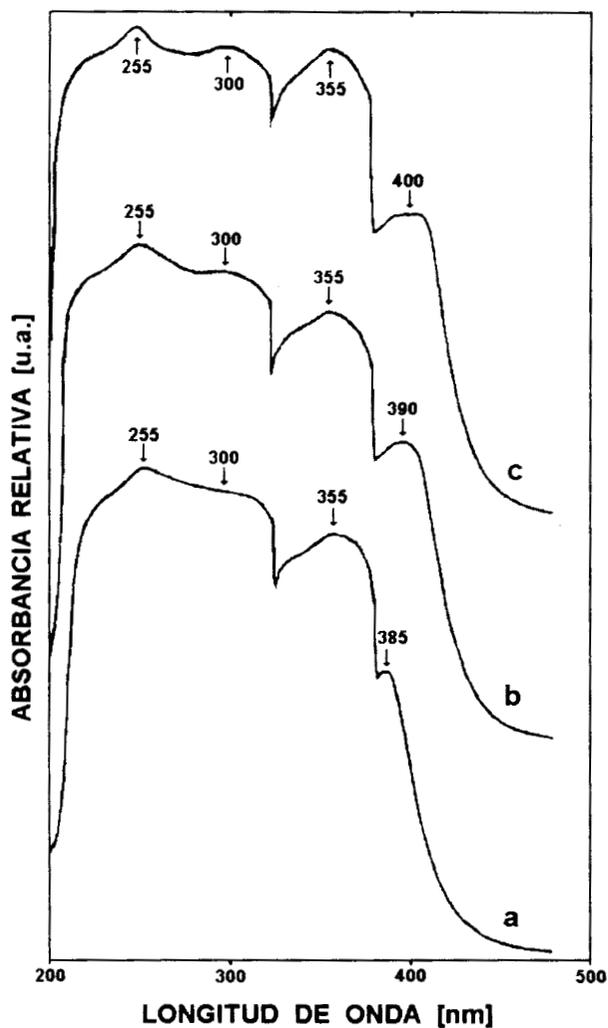


Figura 6.21. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) recién preparados con $Ti(OEt)_4$: a) 1.5%, b) 4.5% y c) 9.0% mol de Ti.

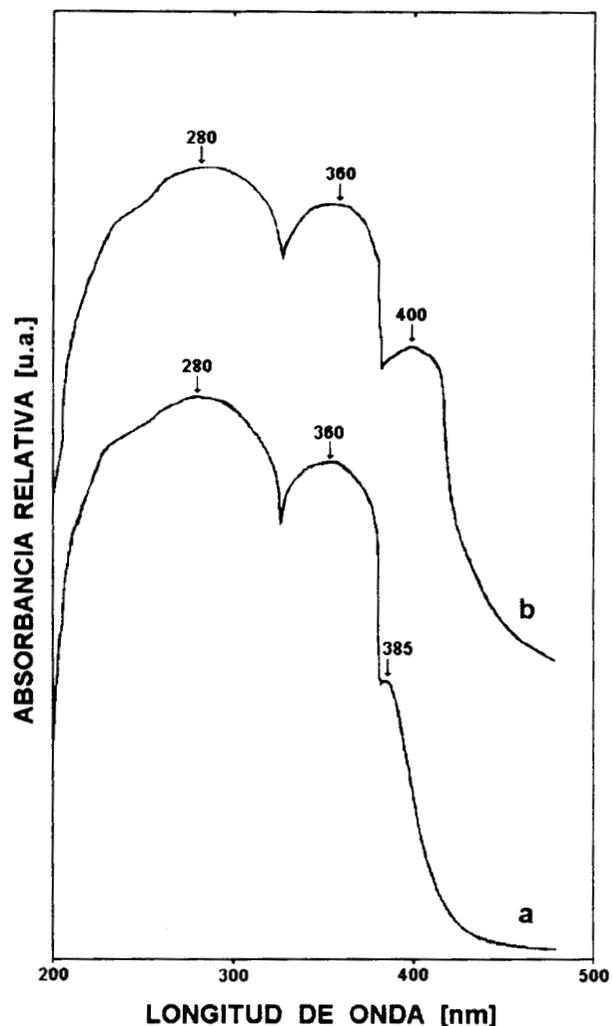


Figura 6.22. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) a partir de $Ti(OEt)_4$ con 43 días de reacción: a) 1.5% y b) 9.0% mol de Ti.

El efecto del tiempo de reacción en soles Si-Ti(acac) se puede observar en la figura 6.22. Se muestran los espectros de soles con 1.5% y 9.0% mol de Ti envejecidos 43 días a temperatura ambiente (figs. 6.22a y 6.22b respectivamente). Se observa un comportamiento similar si se les compara con los soles recién preparados (figura 6.21). En ambos soles las bandas de 255 y 300 nm se unen como una banda intensa a 280 nm.

6.6.1 b) PRECURSOR: $Ti(OPr^i)_4$

En la figura 6.23 se presentan los espectros de los soles recién preparados Si-Ti(acac), con una concentración de Ti de 1.5 y 9.0% mol, figuras 6.23a y 6.23b respectivamente. Las asignaciones aparecen en la tabla 6.13. Se observa que el aumento de la concentración de acac⁻ conduce al desplazamiento de la banda de 393 (fig. 6.23a) hacia un hombro a 400 y una banda en 425 nm (fig. 6.23b). En la figura 6.23a, una banda ancha y fuerte que aparece a 360 nm, corresponde a una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ [95,157]. Una banda débil a 393 nm se asigna al acac⁻ monodentado. En la figura 6.23b la banda correspondiente al acac⁻ bidentado unido al Ti aparece a 355 nm.

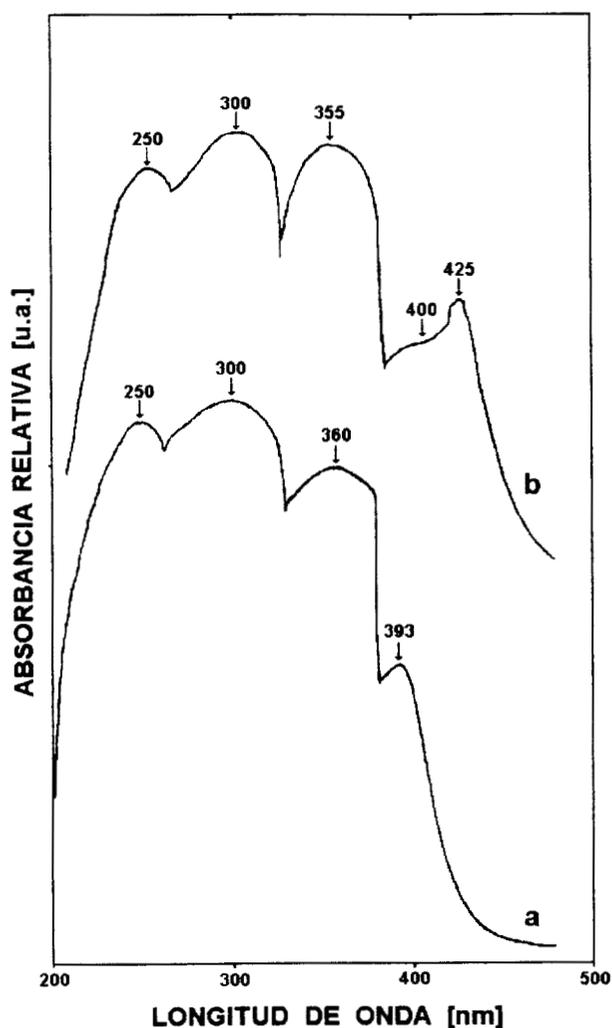


Figura 6.23. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) recién preparados con $Ti(OPr^i)_4$: a) 1.5%, y b) 9.0% mol de Ti.

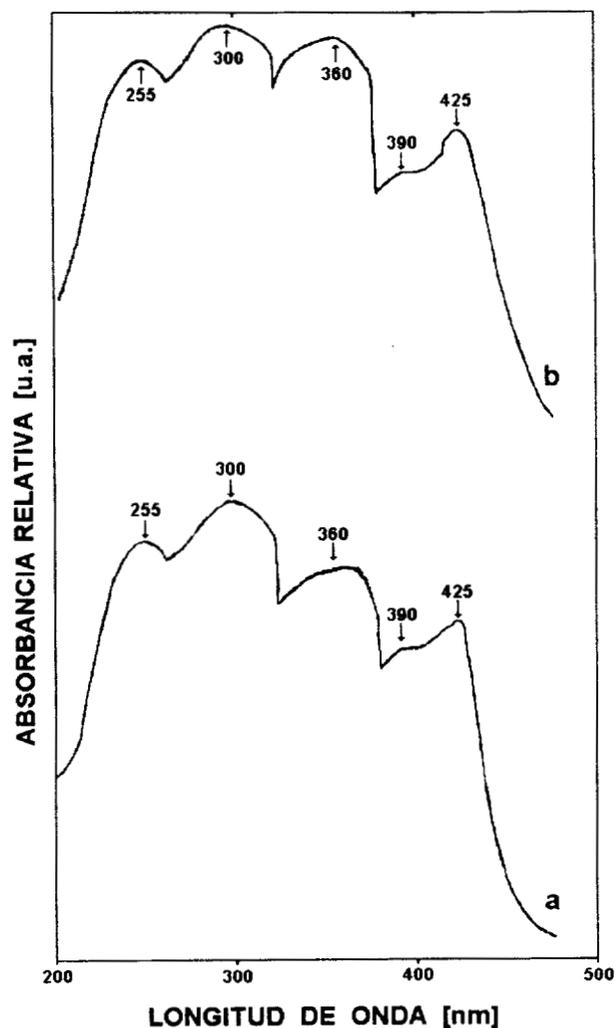


Figura 6.24. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) con 9.0% mol de Ti, a partir de $Ti(OPr^i)_4$ con 40 días de reacción: a) Temperatura ambiente (298 K) y b) 253 K.

6.3.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCION

El efecto de la temperatura en soles Si-Ti(acac) se puede observar en la figura 6.24. Se muestran los espectros de soles con 9.0% mol de Ti polimerizados 40 días a temperatura ambiente (298 K) y a (253 K) (figs. 6.24a y 6.24b respectivamente). Se observan cambios importantes al compararlo con el sol recién preparado (figura 6.23b). Las asignaciones de las bandas se reportan en la tabla 6.13. La banda a 360 nm disminuye considerablemente en intensidad. Por otro lado, el pico a 425 nm se ensancha ligeramente. Esto se puede interpretar como una disminución de la cantidad de iones acac^- unidos a Ti debido a la hidrólisis y un incremento de acacH libre cuando ocurre la polimerización del sol. En este estudio encontramos que el mantener las muestras a 253 K no es suficiente para detener el proceso de hidrólisis-condensación. Empleando espectroscopía UV-Vis no se observaron diferencias significativas en los espectros que puedan atribuirse al tipo de precursor de Ti, utilizando acacH como agente estabilizante.

La condensación de las cadenas poliméricas produce un aumento en la intensidad de la banda asignada al disolvente. El aumento en la intensidad de la banda se puede atribuir a que el EtOH empieza a quedar atrapado entre las cadenas del polímero.

Tabla 6.13. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac).

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
Si-Ti(acac)	255	EtOH.
	----- 300 - 360	acac^- enlazado a Ti como ligante bidentado [157]. Transición $\pi^* \leftarrow \pi$.
	----- 385 - 400	acac^- monodentado enlazado a Ti.
Si-Ti(IP)(acac)	250	EtOH.
	----- 300 - 360	acac^- enlazado a Ti como ligante bidentado [157]. Transición $\pi^* \leftarrow \pi$.
	----- 390 - 425	acac^- monodentado enlazado a Ti.

6.6.2 AGENTE MODIFICADOR (HOAc)

En la figura 6.25 se presentan la reacción del HOAc con los precursores de Ti y la forma en que se enlaza al Ti como ligante mono y bidentado.

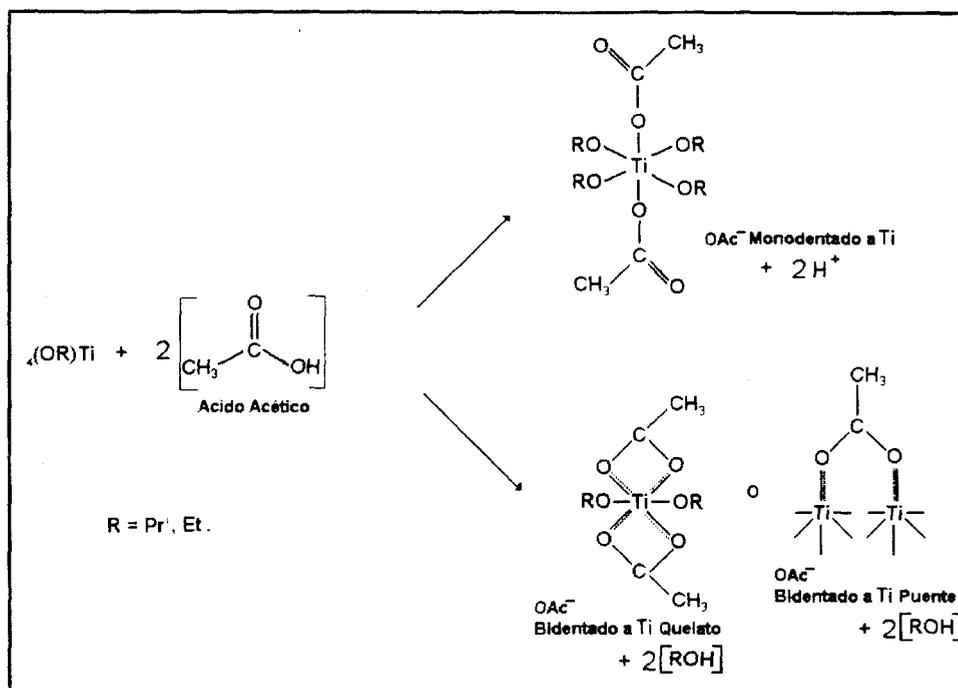


Figura 6.25. HOAc enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado, quelato o puente.

6.6.2 a) PRECURSOR: Ti(OEt)₄

En la figura 6.26 se presentan los espectros de los soles recién preparados Si-Ti(OAc), con una concentración de Ti de 1.5, 4.5 y 9.0% mol (figuras 6.26a, 6.26b y 6.26c respectivamente). El espectro ancho de la figura 6.26a exhibe una banda a 240 nm que observamos en el EtOH puro. Aparece también un hombro a 290 nm asignado al ion AcO⁻ unido al Ti como un ligante bidentado. Esta asignación se hizo de acuerdo a resultados previos obtenidos en el sistema Si-Zr(OAc) [105]. El espectro de la figura 6.26c es más ancho comparado con el de la figura 6.26a, pero aparecen tres bandas, la primera a 240 nm, el hombro asignado al ion AcO⁻ unido al Ti como ligante bidentado ha cambiado a 300 nm y un hombro a 360 nm. El notorio incremento en la intensidad del espectro a una región de longitud de onda mayor (320 - 360 nm) se debe al AcO⁻ unido al Ti como un ligante monodentado.

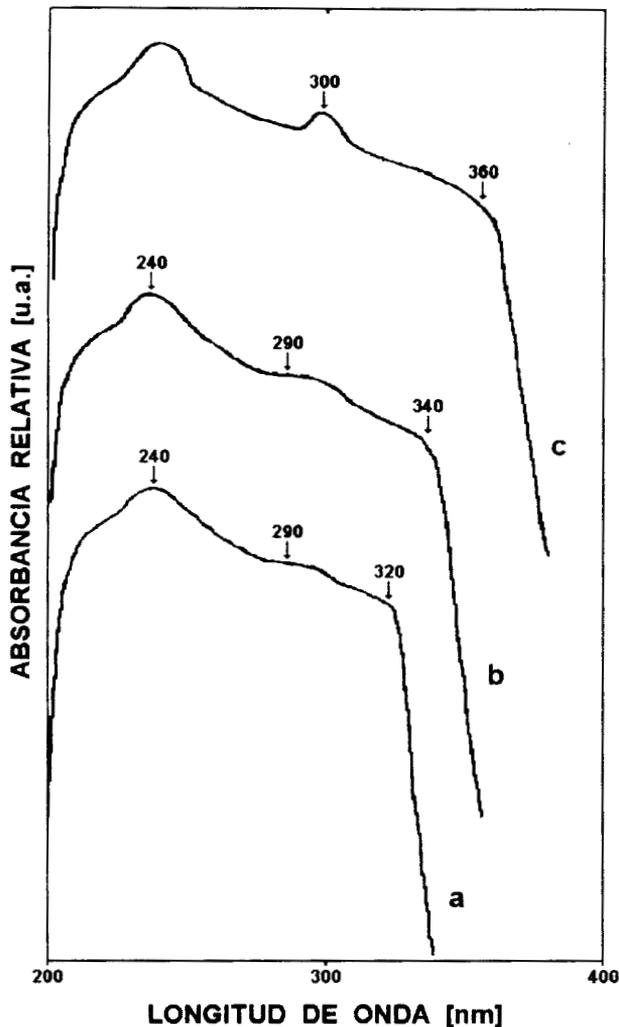


Figura 6.26. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) recién preparados con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: a) 1.5%, b) 4.5% y c) 9.0% mol de Ti.

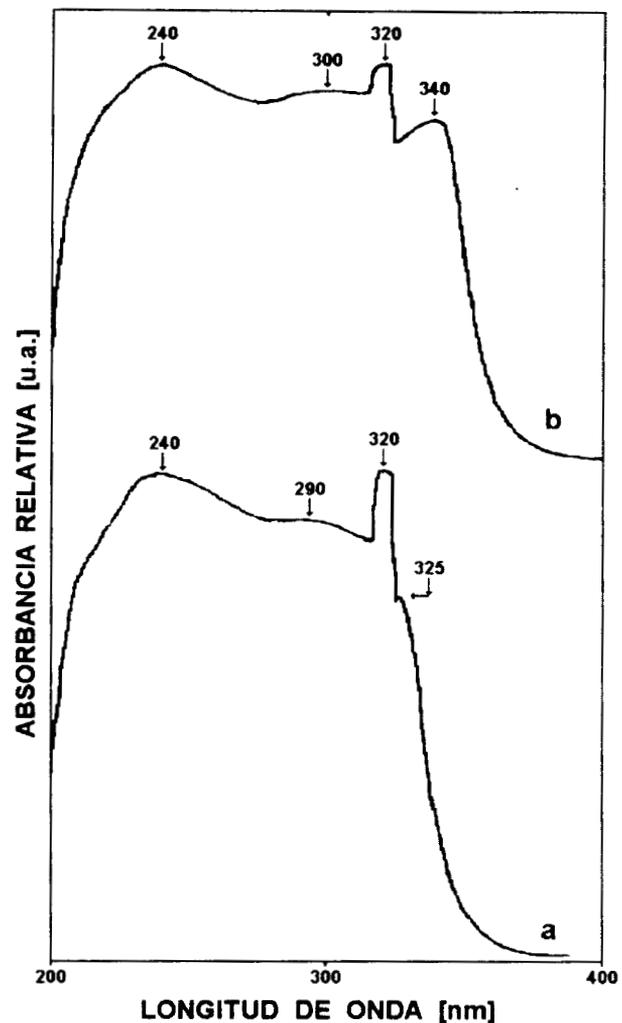


Figura 6.27. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ con 43 días de reacción: a) 1.5% y b) 9.0% mol de Ti.

Se puede observar el efecto del tiempo de reacción en soles Si-Ti(OAc). En la figura 6.27 se muestran los espectros de soles con 1.5% y 9.0% mol de Ti polimerizados 43 días a temperatura ambiente (figuras 6.27a y 6.27b). Las asignaciones aparecen en la tabla 6.14. Se observa que el aumento de la concentración de OAc^- conduce al desplazamiento de la banda a 325 (figura 6.27a) hacia 340 nm (figura 6.27b).

6.6.2 b) PRECURSOR: $\text{Ti}(\text{OPr})_4$

En la figura 6.28 se presentan los espectros de los soles Si-Ti(OAc), con una

concentración de Ti de 9.0% mol con 9 y 220 días de reacción (figuras 6.28a y 6.28b respectivamente). Se observa que el aumento en el tiempo de reacción conduce al desplazamiento de la banda a 335 (figura 6.28a) hacia un hombro a 345 nm (figura 6.28b).

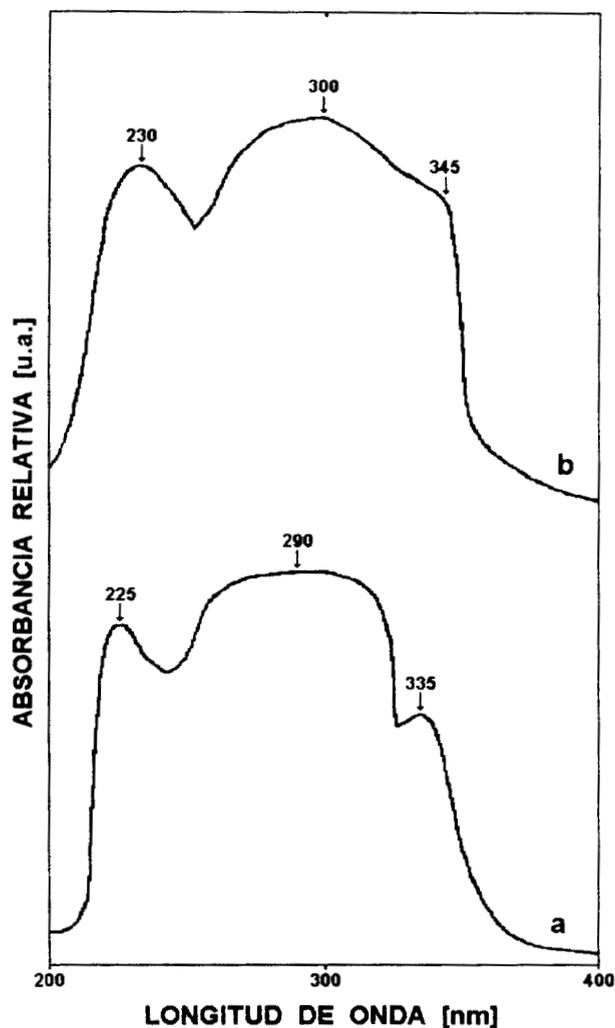


Figura 6.28. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $Ti(OPr)_4$ con 9.0% mol de Ti con: a) 9 y b) 220 días de reacción a 298 K.

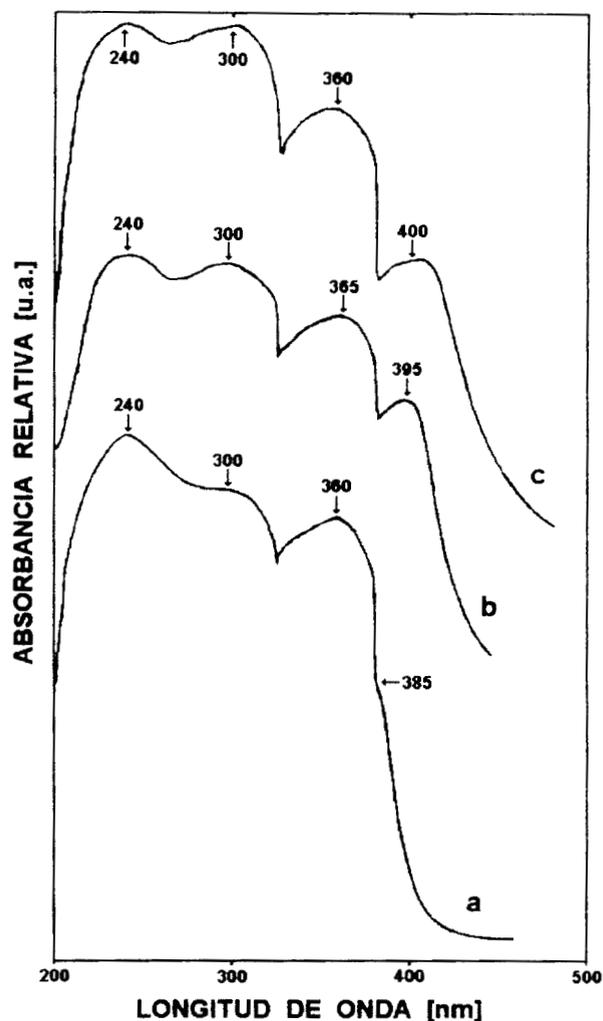


Figura 6.29. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$, a) 1.5% mol de Ti, y con 9.0% mol de Ti: b) recién preparado y c) 91 días de reacción a 298 K.

6.6.2 c) PRECURSOR: $Ti(OPr)_2(acac)_2$

En la figura 6.29 aparece el espectro del Si-Ti(acac-OAc). La figura 6.29a corresponde a 1.5 % mol Ti. La fuerte y ancha banda a 360 nm ha sido asignada previamente. Un hombro a 385 nm corresponde a AcO^- como un ligante monodentado unido a Ti. En la figura 6.29b aparece el espectro del sol con 9.0 % mol Ti. Las

asignaciones aparecen en la tabla 6.14. La banda de acac^- bidentado aparece a 365 nm. El hombro que fue encontrado en la figura 6.29a a 385 nm, ahora es una banda perfectamente definida cambiada a 395 nm. Cuando la figura 6.29b se compara con el correspondiente espectro, después de 91 días (figura 6.29c) se observan dos importantes cambios: La banda de acac^- bidentado se debilita significativamente indicando la hidrólisis del acac^- . Este efecto es acompañado de un debilitamiento de la banda de 395 nm en la figura 6.29b, a 400 nm en la figura 6.29c. Esto corresponde ahora a AcO^- y acac^- , ambos como ligantes monodentados unidos al Ti. De acuerdo con estos resultados, la hidrólisis parcial del acacH es debida a la reacción de esterificación entre HOAc y el solvente EtOH que está acompañada de la producción de iones AcO^- que se enlazan al Ti como ligantes monodentados. Una tendencia similar se observó en un trabajo previo de un sol de Si-Zr(OAc) [105].

Tabla 6.14. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc).

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
Si-Ti(OAc) (1.5 % mol de Ti)	240 ----- 290 - 320 ----- 325	EtOH OAc ⁻ enlazado a Ti como ligante bidentado. OAc ⁻ enlazado a Ti como ligante monodentado [105].
Si-Ti(OAc) (9.0 % mol de Ti)	240 ----- 300 - 320 ----- 340 - 360	EtOH OAc ⁻ bidentado. OAc ⁻ monodentado [105].
Si-Ti(IP)(OAc) (9.0 % mol de Ti)	230 ----- 300 ----- 345	EtOH OAc ⁻ bidentado. OAc ⁻ monodentado [105].
Si-Ti(IP)(acac-OAc) (9.0 % mol de Ti)	240 ----- 300 - 365 ----- 385 - 400	EtOH acac ⁻ y OAc ⁻ enlazados a Ti como ligantes bidentados [96,105,157]. acac ⁻ y OAc ⁻ enlazados a Ti como ligantes monodentados. Este trabajo.

6.6.3 AGENTE MODIFICADOR (isoH).

De acuerdo con el color naranja de los soles Si-Ti(iso) esperábamos identificar bandas en la región visible correspondiente (597 - 622 nm) [168].

En la figura 6.30 se presentan la reacción del isoH con los precursores de Ti y las especies resultantes.

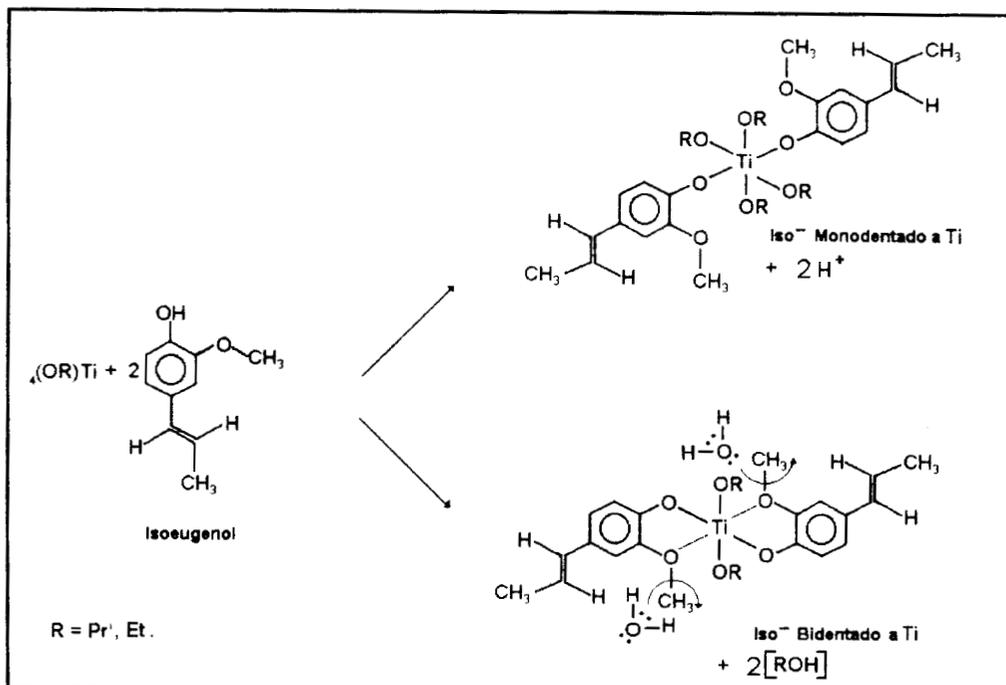


Figura 6.30. isoH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelato.

El isoH tiene dos grupos ácidos en la posición orto. Contiene un grupo OH que puede perder un protón y coordinarse al Ti como ion cargado negativamente. La quelación se completa por medio de la coordinación simultánea con el oxígeno del grupo metoxi.

El ion Ti^{3+} forma complejos octaédricos como por ejemplo el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, que contiene la configuración electrónica $3d^1$ que, de acuerdo con la teoría del campo cristalino, presenta una ancha banda de absorción en el intervalo 493 a 575 nm, la cual se atribuye a una transición electrónica $d-d$ [169,170]. Lo anterior fue el criterio que utilizamos para hacer las asignaciones de las bandas de los espectros de los soles Si-

Ti(iso).

6.6.3 a) PRECURSOR: Ti(OEt)₄

En la figura 6.31 se presentan los espectros del isoH (figura 6.31a) y de los soles recién preparados Ti(iso) (figura 6.31b) y Si-Ti(iso) con una concentración de Ti de 9.0% mol (figura 6.31c). El espectro de Ti(iso) (figura 6.31b) difiere del espectro del isoH (figura 6.31a) en lo siguiente: muestra dos bandas a 400 nm y 525 nm acompañadas de dos hombros a 450 nm y 560 nm. La banda a 400 nm aparece como un hombro en isoH (a 390

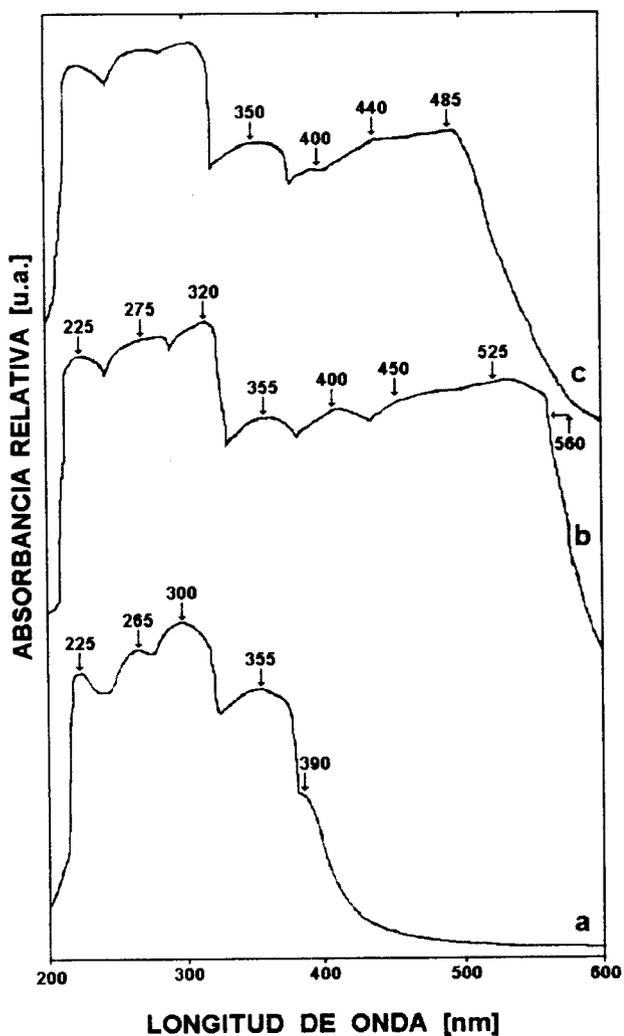


Figura 6.31. Espectros UV-Vis a 298 K de: a) isoH y soles recién preparados a partir de Ti(OEt)₄, b) Ti(iso) y c) Si-Ti(iso) con 9.0% mol de Ti.

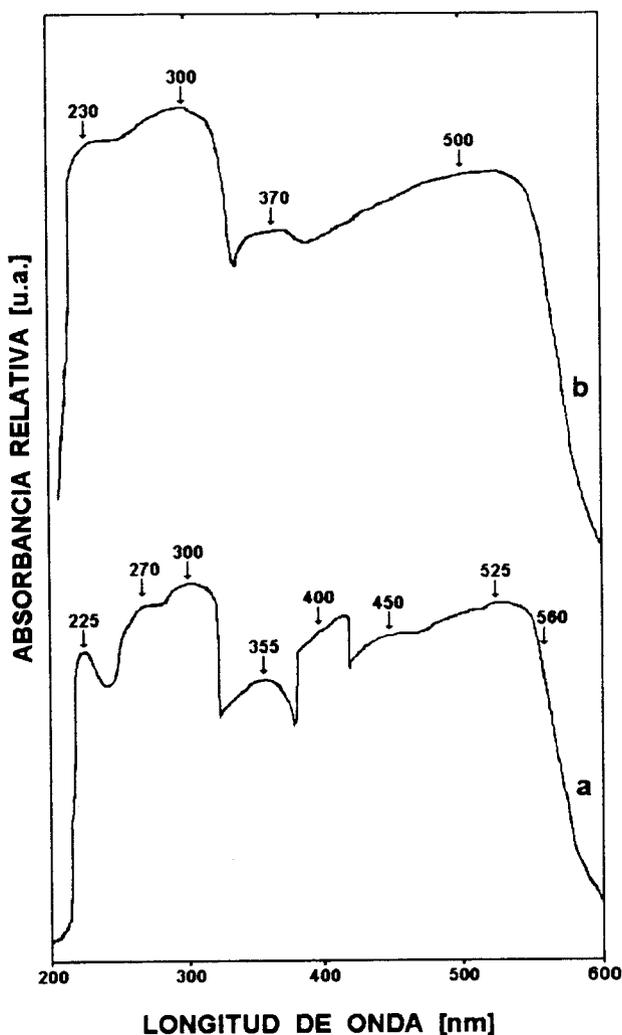


Figura 6.32. Espectros UV-Vis de soles Ti(iso) preparados a partir de Ti(OPr)₄: a) 1 día y b) 71 días de reacción a 298 K.

nm). Basados en la evolución de los espectros con el tiempo de reacción, proponemos que el hombro a 450 nm corresponde a iso^- como un ligante monodentado enlazado a Ti. La banda a 525 nm corresponde a iso^- como un ligante quelato enlazado a Ti. Las asignaciones aparecen en la tabla 6.15. En el espectro de Si-Ti(iso) se observa un desplazamiento de estas dos bandas a 440 nm y 485 nm, respectivamente. Este desplazamiento puede ser atribuido a la dilución de Ti y a la presencia de especies hidrolizadas de TEOS. La polimerización del sol hidrolizado Si-Ti(iso) da como resultado la completa desaparición de la banda a 525 nm. Esto indica que el isoH se desplaza lentamente de la esfera de coordinación del Ti como un agente quelante, quedando enlazado como especies monodentadas.

6.6.3 b) PRECURSOR: $\text{Ti}(\text{OPr})_4$

En la figura 6.32 se presentan los espectros del sol Ti(iso), con un día y con 71 días de reacción (figuras 6.32a y 6.32b respectivamente). Se observa que el aumento en el tiempo de reacción conduce al desplazamiento de la banda a 225 (figura 6.32a) hacia un hombro a 230 nm (figura 6.32b), y a la desaparición de las bandas de 270, 400 y 450 nm.

En la figura 6.33 se presentan los espectros del sol Si-Ti(iso), con un día y con 24 días de reacción (figuras 6.33a y 6.33b respectivamente). El aumento en el tiempo de reacción conduce a la desaparición de las bandas de 270 y 400 nm, y también al desplazamiento de la banda a 225 (figura 6.33a) hacia una

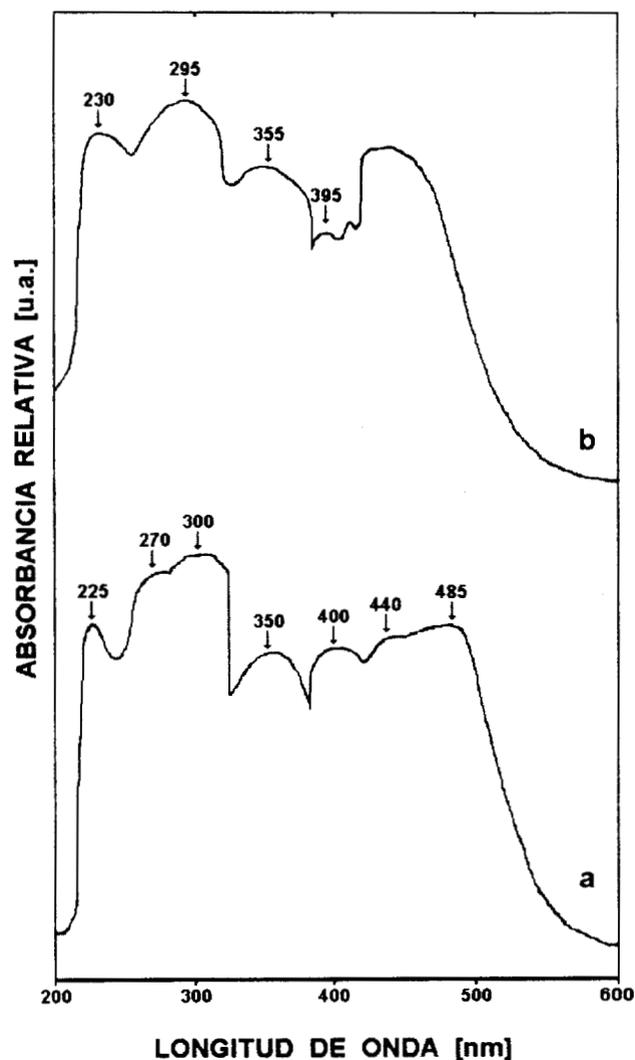


Figura 6.33. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(iso) preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$: a) 1 día y b) 24 días de reacción a 298 K.

banda bien definida a 230 nm (figura 6.33b). La banda a 485 nm se convierte en un hombro y la banda a 440 nm se intensifica y se desplaza a 450 nm. Estos resultados indican que la polimerización de las especies de Ti conduce a la desaparición de los enlaces quelato de isoH enlazado a Ti y al aumento en intensidad de las bandas de isoH enlazado a Ti como ligante monodentado.

6.6.4 ESTUDIO DE LA COMPETENCIA ENTRE AGENTES QUELANTES PARA ESTABILIZAR SOLES Si-Ti QUE CONTIENEN $Ti(OPr)_4$

Los soles Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc) preparados en la sección 6.4.4 se estudiaron

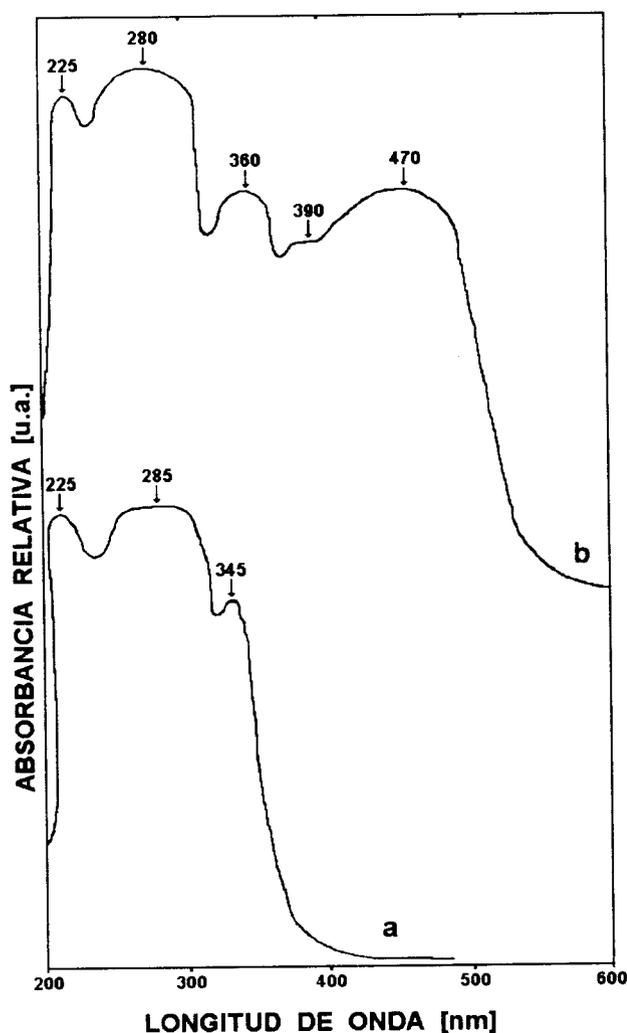


Figura 6.34. Espectros UV-Vis de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, polimerizados 70 días a 298 K: a) Si-Ti(OAc) y b) Si-Ti(iso-OAc).

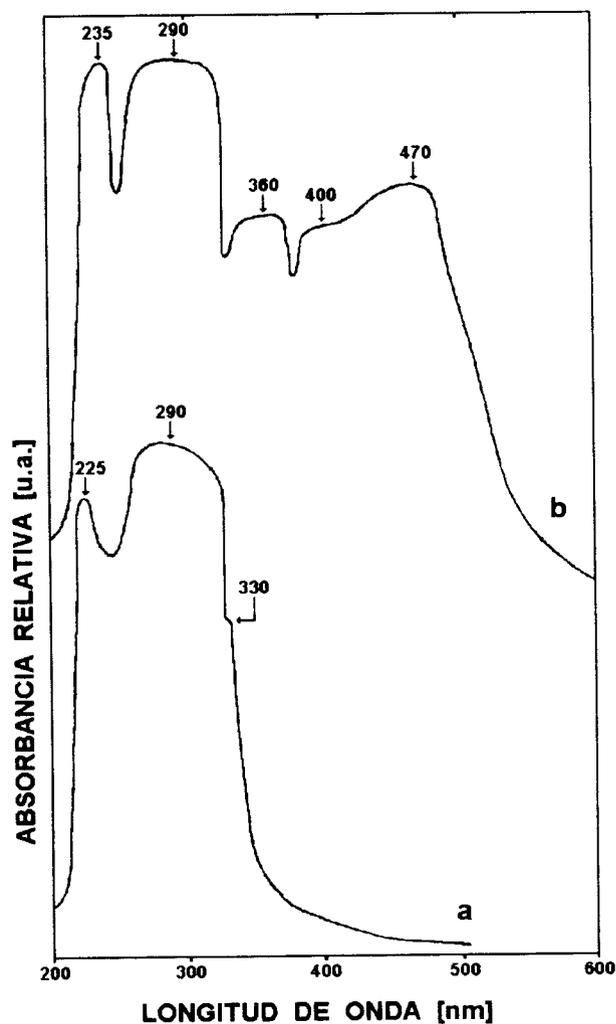


Figura 6.35. Espectros UV-Vis de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, polimerizados 240 días a 298 K: a) Si-Ti(OAc) y b) Si-Ti(iso-OAc).

por espectroscopía. La figura 6.34 muestra los espectros de los soles: Si-Ti(OAc) (figura 6.34a) y Si-Ti(iso-OAc) (figura 6.34b) después de 70 días de polimerización a 298 K. La figura 6.35 compara los espectros después de 240 días de los soles Si-Ti(OAc) (figura 6.35a) y Si-Ti(iso-OAc) (figura 6.35b). En todos los casos, las muestras fueron macroscópicamente claras y homogéneas.

La quelación del Ti por isoH ha sido demostrada por Barglik-Chory *et. al.* [99] usando RMN ^1H . En el presente trabajo las asignaciones de UV-Vis fueron hechas tomando en cuenta resultados previos relativos a sistemas preparados donde el HOAc fue usado en una reacción de esterificación; porque la información relativa a estos sistemas es escasa en la literatura, hasta donde nosotros sabemos.

La asignación de las bandas en los espectros de UV-Vis, del OAc $^-$ enlazado a Ti aparecen en una región de alta energía (280 - 345 nm) comparado con iso $^-$ (400 - 525 nm).

Asignamos la banda de 400 nm y el hombro a 450 nm en Ti(iso) (figuras 6.31b y 6.32a) al ion iso $^-$ como un ligante monodentado enlazado a Ti, y la banda a 525 nm en Ti(iso) (figuras 6.31b y 6.32a) la asignamos a iso $^-$ enlazado a Ti como ligante quelato.

La banda en la región 280 - 285 nm en la figura 6.34 y a 290 nm en la figura 6.35 corresponden a OAc $^-$ monodentado enlazado a Ti. La banda débil en la figura 6.33a a 345 nm es asignada a OAc $^-$ como ligante bidentado enlazado a Ti. Esta señal desaparece con el tiempo, y se convierte en un hombro después de 240 días (figura 6.35a) a 330 nm. Para ambos ligantes que quelan al Ti; OAc $^-$ e iso $^-$, se han asignado las bandas, mismas que aparecen a bajas energías (alta longitud de onda), porque el Ti dirige a especies más estables, satisfaciendo su más elevado número de coordinación, el cual es 6.

En estudios previos, la gelación del sol Si-Ti(OAc) preparado a partir de Ti(OEt) $_4$ ha estado acompañada con un incremento en la turbidez del sol indicando que ocurre una separación de fases (TiO $_2$ + SiO $_2$). Esto se puede atribuir a que el HOAc pasa a ser un

ligante monodentado, o a ser eliminado de la esfera de coordinación del Ti. La hidrólisis del precursor de Ti en Si-Ti(iso-OAc) propicia un ensanchamiento de la banda de 390 nm en figura 6.34b, como se observa en la figura 6.35b a 400 nm. El cambio puede ser atribuido a la producción de iso⁻ monodentado como una consecuencia de la sustitución de algunos ligantes iso⁻ quelados en Si-Ti(iso-OAc) por grupos OH⁻ producidos durante la polimerización. En la figura 6.35b la banda a 470 nm y la transparencia a escala macroscópica del sol después de 240 días indican que una importante cantidad de iso⁻ queda enlazado a Ti como ligante quelato, después de 240 días.

Tabla 6.15. Espectro UV-Vis del sol Ti(iso).

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
Ti(iso)	225	EtOH
	----- 450 (h)	iso ⁻ enlazado a Ti como ligante monodentado.
	----- 525	iso ⁻ enlazado a Ti como ligante quelato.

h: hombro

6.7 ESTUDIOS DE RAYOS X

6.7.1 DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)

Se realizaron mediciones de dispersión de rayos X a ángulos pequeños, los datos se analizaron como se propone en las referencias [171-173]. Los resultados de Radio de Giro (R_g) y Dimensión Fractal (D_f) de los soles analizados se reportan en la tabla 6.16.

Tabla 6.16. Radios de Giro (R_g) en Å y valor absoluto de la Dimensión Fractal (D_f).

PRECURSOR	SOL	R_g (Å)	D_f
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	110	1.9
	Si-Ti(iso)	167	1.7
	Si-Ti(OAc)	109	0.7
Ti(OPr) ₄	Si-Ti(acac)	171	1.7
	Si-Ti(iso)	168	1.7
	Si-Ti(OAc)	153	2.1
	Ti(iso)	152	2.2
	Si-Ti(iso-OAc)	157	2.1

Los resultados obtenidos para los soles preparados a partir de Ti(OEt)₄ fueron: para Si-Ti(acac) el R_g fue 110 Å y la D_f fue 1.9. Los valores fueron similares para Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc): $R_g = 167$ Å y $D_f = 1.7$ y $R_g = 109$ Å y $D_f = 0.7$, respectivamente. Comparando los resultados del sistema Si-Ti(acac) con otros previamente obtenidos para sistemas similares Si-Zr [105], donde todos los soles tienen el mismo valor de dimensión fractal (1.9), los polímeros Si-Ti tienen un valor de radio de giro aproximadamente cuatro veces mayor (110 Å) comparado con el valor del sol de Si-Zr (26 Å). La diferencia puede ser atribuida al hecho de que en el presente caso el precursor de Ti modificado (Ti(OEt)₃acac) es una mezcla de especies monoméricas y diméricas [94], comparando con sistemas Si-Zr, donde solamente se presentaron monómeros.

Los resultados obtenidos para los soles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ fueron: para Si-Ti(acac) el R_g fue 171 Å y la D_f fue 1.7. Se obtuvieron valores similares para Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc) fueron $R_g = 168$ Å y $D_f = 1.7$ y $R_g = 153$ Å y $D_f = 2.1$, respectivamente. Los resultados de SAXS concuerdan con los obtenidos previamente por Brinker y Méndez-Vivar para soles de Si-Zr, donde el HOAc fue usado también para producir H_2O *in situ* [105].

En el caso de los soles quelados con isoH no se presenta una diferencia significativa. El R_g para el Ti quelado con isoH (Ti(iso)) fue 152 Å y el correspondiente valor para el sol Si-Ti(iso-OAc) fue 157 Å. Los valores absolutos de la D_f fueron 2.2 para el sol Ti(iso) y 2.1 para el sol Si-Ti(iso-OAc). A partir de estos resultados, es posible controlar la reactividad química del Ti en un sol Si-Ti(OAc) usando isoH como agente quelante. De este modo se promueve la heteropolimerización y se mejora la homogeneidad durante las etapas iniciales de la polimerización.

De Lange *et. al.* [174] han reportado valores de $R_g = 17$ Å y $D_f = 1.3$, para soles de Si-Ti con una composición similar a la nuestra (Si/Ti = 90/10) usando $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursor de Ti. Las diferencias con respecto a nuestros soles son: las condiciones en la etapa de hidrólisis del TEOS, el catalizador y en su caso, la ausencia de agentes quelantes. Ramírez-del-Solar *et. al.* [175] han reportado valores de $R_g = 41$ Å y $D_f = 1.93$ en sistemas Si-Ti con una relación molar Si/Ti = 95/5, usando Tetrabutiltortitanato como precursor de Ti y HOAc como agente modificador.

6.7.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

La figura 6.36 compara la distribución del tamaño de partículas en soles analizados inmediatamente después de ser preparados.

En ambas preparaciones Si-Ti se observa una distribución ancha; sin embargo, en Si-Ti(OAc) (figura 6.36b), el número de partículas con tamaños $10 \text{ nm} < r < 18 \text{ nm}$ fueron mucho mayores que $0 < r < 10 \text{ nm}$. En este caso el máximo de la curva se encontró a $r =$

13.5 nm. Por otro lado, cuando la muestra fue Si-Ti(iso-OAc) (figura 6.36c), se encontraron dos máximos, a 10.5 nm y 15 nm. En esta preparación la cantidad de partículas contenidas en un tamaño de entre 0 y 12.5 nm son comparables a las contenidas entre 12.5 nm y 18 nm. En cambio, la curva Ti(iso) (figura 6.36a), fue una curva multimodal donde los picos están bien definidos. Los radios máximos se encontraron a 2, 6, 12 y 16 nm. Respecto a los resultados de las funciones de distribución

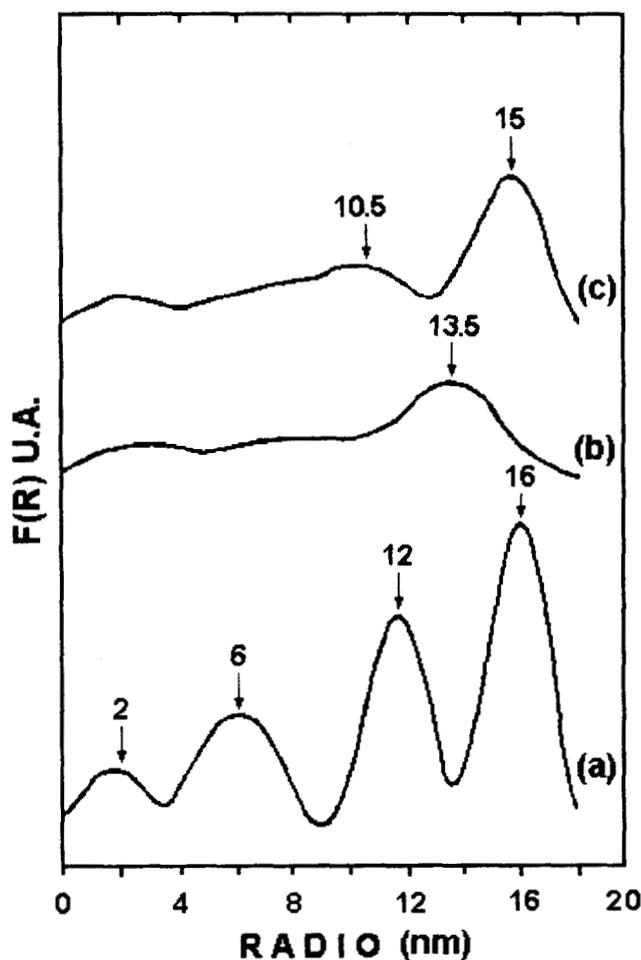


Figura 6.36. Distribución del Tamaño de Partícula de soles recién preparados: a) Ti(iso), b) Si-Ti(OAc) y c) Si-Ti(iso-OAc), ambos preparados a partir de $Ti(OPr)_4$.

del tamaño de partícula (figura 6.36), encontramos que la mezcla de los precursores de Ti y Si dan como resultado en ambos soles Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc), la formación de nuevas cadenas poliméricas (figuras 6.36b y 6.36c, respectivamente) lo cual genera una distribución amplia e indefinida. En el sol Ti(iso) el tamaño de partícula es multimodal y se encuentran más partículas en un radio entre 12 y 16 nm. Aparecen nuevas especies de radio 13.5 nm en el sol Si-Ti(OAc). En el sol Si-Ti(iso-OAc) las nuevas especies fueron ligeramente inferiores con respecto a Si-Ti(OAc), midiendo 10.5 nm.

7. CARACTERIZACION DE XEROGELES Y SOLIDOS CALCINADOS

7.1 CARACTERIZACION POR RMN ^{29}Si CP MAS

Se obtuvieron espectros para los xerogeles secados a 423 K. En la figura 7.1 se muestra el espectro del xerogel A2. Dos picos pequeños aparecen en la región -89 a -93 ppm, correspondientes a especies Q^1 y Q^2 respectivamente, y dos picos anchos centrados

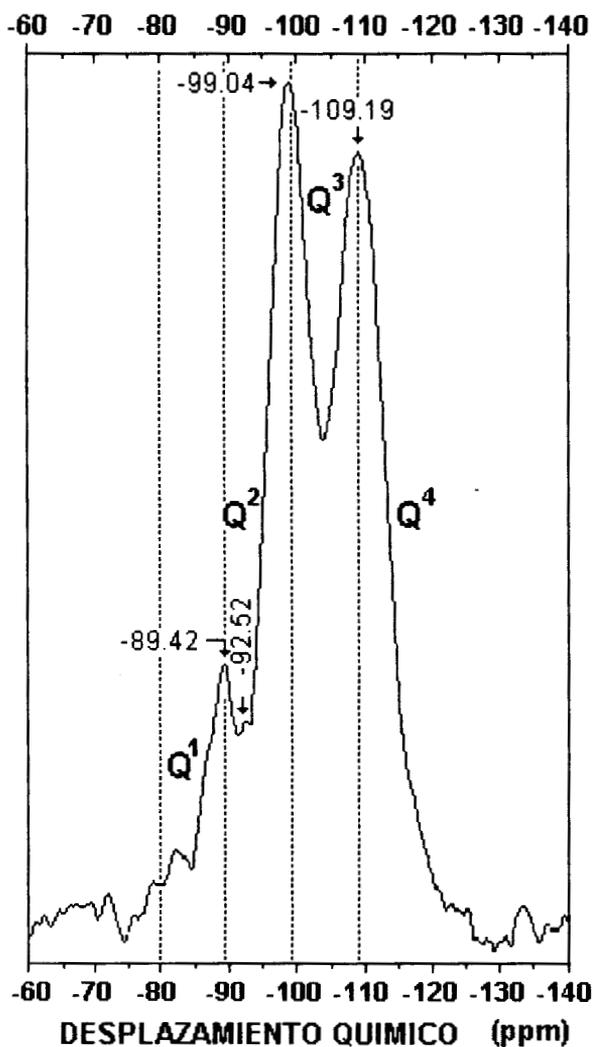


Figura 7.1. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS del xerogel A2.

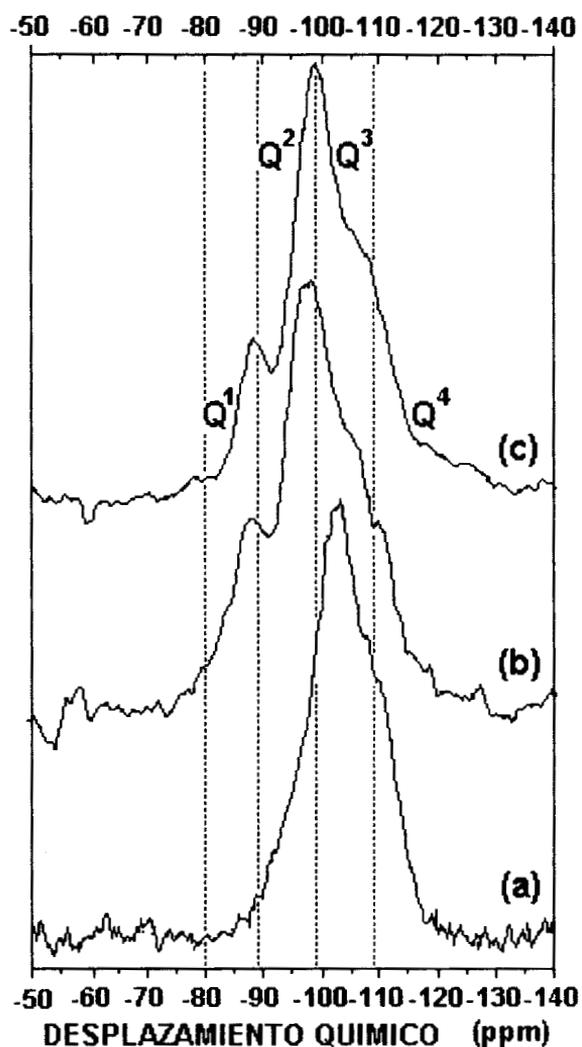


Figura 7.2. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS de xerogeles con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAC).

en -99 y en -109.2 ppm, correspondientes a especies Q^3 y Q^4 respectivamente [176]. Los resultados obtenidos de la integración de las áreas de los picos se presentan en la tabla 7.1.

En la figura 7.2 se muestran los espectros de los xerogeles preparados con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti y son: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc). En la figura 7.3 se muestran los espectros de los xerogeles preparados con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti y son: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc). Se realizó una deconvolución en todos los casos [62], para comparar las cantidades relativas de especies Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 .

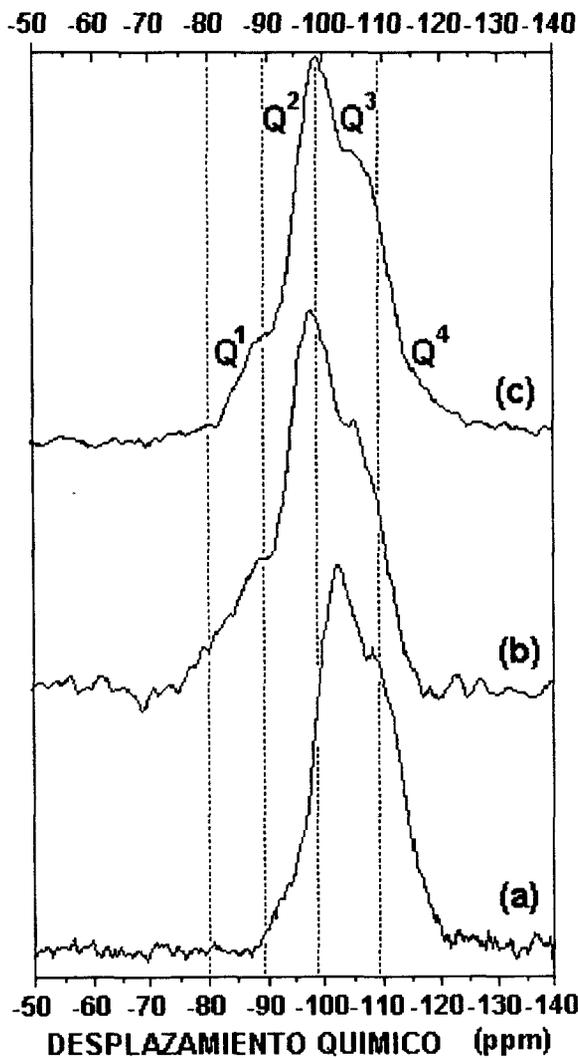


Figura 7.3. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS de xerogeles con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

Consideramos los intervalos de desplazamiento químico de -80 a -89.9 ppm para Q^1 , -90 a -99 para Q^2 , -99.1 ppm a -108.9 para Q^3 y -109.9 a -120 ppm para Q^4 , como se presenta en la tabla 2 de la referencia [62], pag. 85. Estas asignaciones coinciden con las de otros autores [177,178]. Los resultados obtenidos de la integración de las áreas de los picos se presentan en la tabla 7.2 para los soles de Si-Ti.

Los resultados de RMN de ^{29}Si CP MAS de la muestra del sol A2 indican que la estructura del xerogel está parcialmente condensada. Las especies Q^2 y Q^3 representan el 70.28% del total. Los resultados de los xerogeles de Si-Ti nos muestran que al utilizar acach como agente estabilizante, en ambos precursores de Ti, no se tienen especies Q^1 , en el caso de xerogeles con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti

las especies Q² y Q³ representan para el Si-Ti(acac) el 88.48% del total, para el Si-Ti(iso) el 77.58% y para el Si-Ti(OAc) el 83.36%. En el caso de xerogeles con Ti(OPrⁱ)₄ las especies Q² y Q³ representan para el Si-Ti(acac) el 62.42% del total, para el Si-Ti(iso) el 81.68% y para el Si-Ti(OAc) el 87.52%. De acuerdo con estudios previos de RMN de ²⁹Si CP MAS de sistemas similares [86,176,177,179] en ambos, Q² y Q³ se manifiesta la existencia de enlaces Si-O-Ti, además de enlaces Si-O-H.

Tabla 7.1. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ²⁹Si CP MAS del xerogel A2.

XEROGEL	ESPECIES DE Si				% DE CONDENSACION DE ESPECIES DE Si
	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	
A2	7.28	30.14	40.14	22.43	69.42

TABLA 7.2. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ²⁹Si CP MAS de xerogeles de Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc).

PRECURSOR DE Ti	XEROGEL	ESPECIES DE Si				% DE CONDENSACION DE ESPECIES DE Si
		Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)		16.79	71.69	11.51	73.67
	Si-Ti(iso)	15.26	23.28	54.30	7.16	63.34
	Si-Ti(OAc)	10.69	44.64	38.72	5.93	59.96
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)		3.96	58.46	37.57	83.39
	Si-Ti(iso)	14.91	28.28	53.4	3.41	61.32
	Si-Ti(OAc)	6.29	41.69	45.83	6.19	62.98

7.2 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En el caso de las muestras sólidas se prepararon pastillas de KBr, el cual se secó previamente en una estufa a 423 K durante 48 horas. Los espectros fueron obtenidos en la región 4000 - 400 cm^{-1} , usando como soporte las muestras de KBr. En las figuras 7.4 y 7.5 aparecen los espectros IR de los xerogeles secados a 423 K.

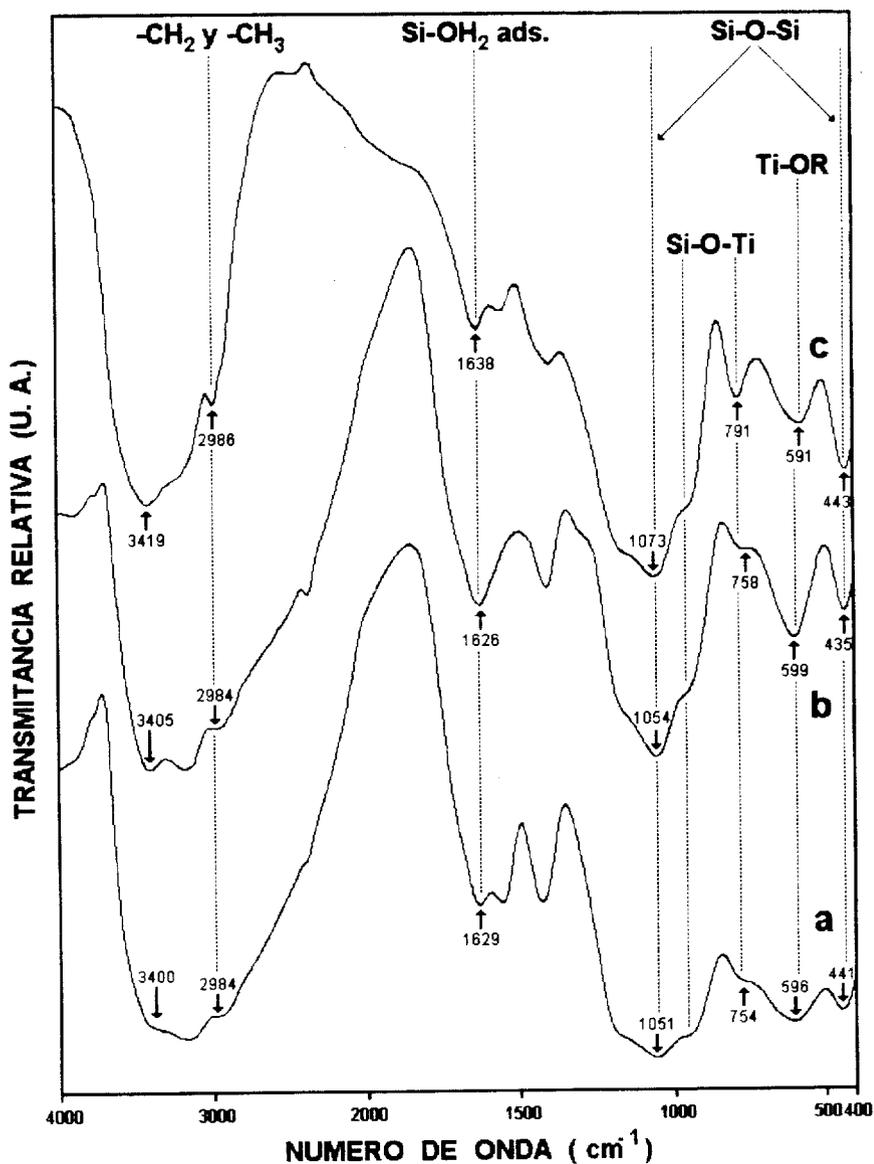


Figura 7.4. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

El orden de las figuras es el mismo que en las figuras 6.15 y 6.16 respectivamente, así como en las figuras subsecuentes. La diferencia con respecto a los soles correspondientes es la reducción significativa en el número de bandas, las cuales ahora aparecen principalmente en la región 1700 - 400 cm^{-1} .

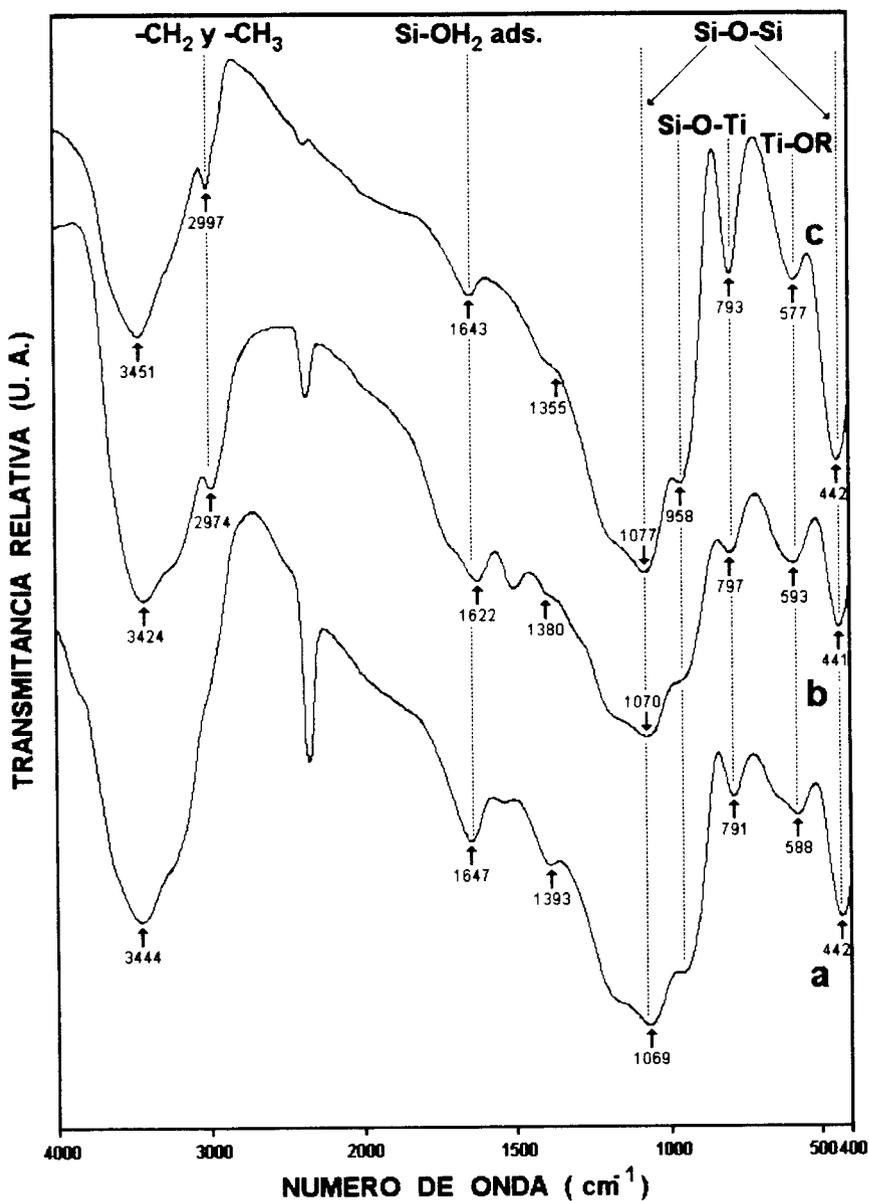


Figura 7.5. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K con $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

En las figs. 7.4a. a 7.5c, las bandas en la región 1700 - 1460 cm^{-1} se intensificaron, también se observa un ensanchamiento de la banda entre 440 y 450 cm^{-1} , asignada a las especies Si-O-Si. Las bandas asignadas a enlaces Si-O-Ti 960 - 950 cm^{-1} y 750 - 790 cm^{-1} también se ensanchan. Nosotros interpretamos estos resultados como la incorporación de especies de Ti parcialmente hidrolizadas dentro de la estructura de la matriz polimérica del Si. La asignación de las bandas observadas se presenta en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K.

ASIGNACION	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})		
	Si-Ti(acac)	Si-Ti(iso)	Si-Ti(OAc)
H ₂ O (Molecular) y grupos -OH [130,180]	3400	3405	3419
Grupos Alifáticos -CH ₂ - y -CH ₃ [180]	2984	2984	2986
SiO ₂ y H ₂ O (Molecular) [180]	1629	1626	1638
Alargamiento C-H [68]	1393	1380	1355
Si-O-Si (asimétrico) [68,181]	1051	1054	1073
Si-O-Ti [68]	950	955	958
Si-O-Ti [151]	754	758	791
Ti-OR [94,68]	596	599	591
Si-O-Si [68]	441	435	443

En las figuras 7.6 y 7.7 aparecen los espectros FTIR de las muestras calcinadas a 573 K. Las bandas observadas en los espectros a 423 K aparecen sin grandes cambios a 573 K, excepto las asignadas al enlace Si-O-Ti las cuales son más definidas, esto es atribuido a la densificación de la estructura [110]. En los espectros a 573 K se observan todavía pequeñas bandas en la región cercana a 1400 cm^{-1} que corresponden a los ligantes acac⁻ (figs. 7.6a y 7.7a), iso⁻ (figs. 7.6b y 7.7b) y OAc⁻ (figs. 7.6c y 7.7c). Las principales diferencias con respecto a los espectros FTIR de muestras calcinadas a 423 K, son las siguientes: a) En todos los espectros, la banda en la región 3000 - 2840 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de enlace de grupos alifáticos [180] desaparece, b) Las

bandas correspondientes al enlace Si-O-Ti se intensifican y c) La banda a $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupos OH y H_2O , en los espectros de la figura 7.7 es más angosta. La condensación es mayor en los sólidos obtenidos a partir del precursor monomérico $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (fig. 7.7), en comparación con los sólidos obtenidos a partir del precursor oligomérico $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (fig. 7.6), esto coincide con los tiempos de gelación reportados en la tabla 6.1.

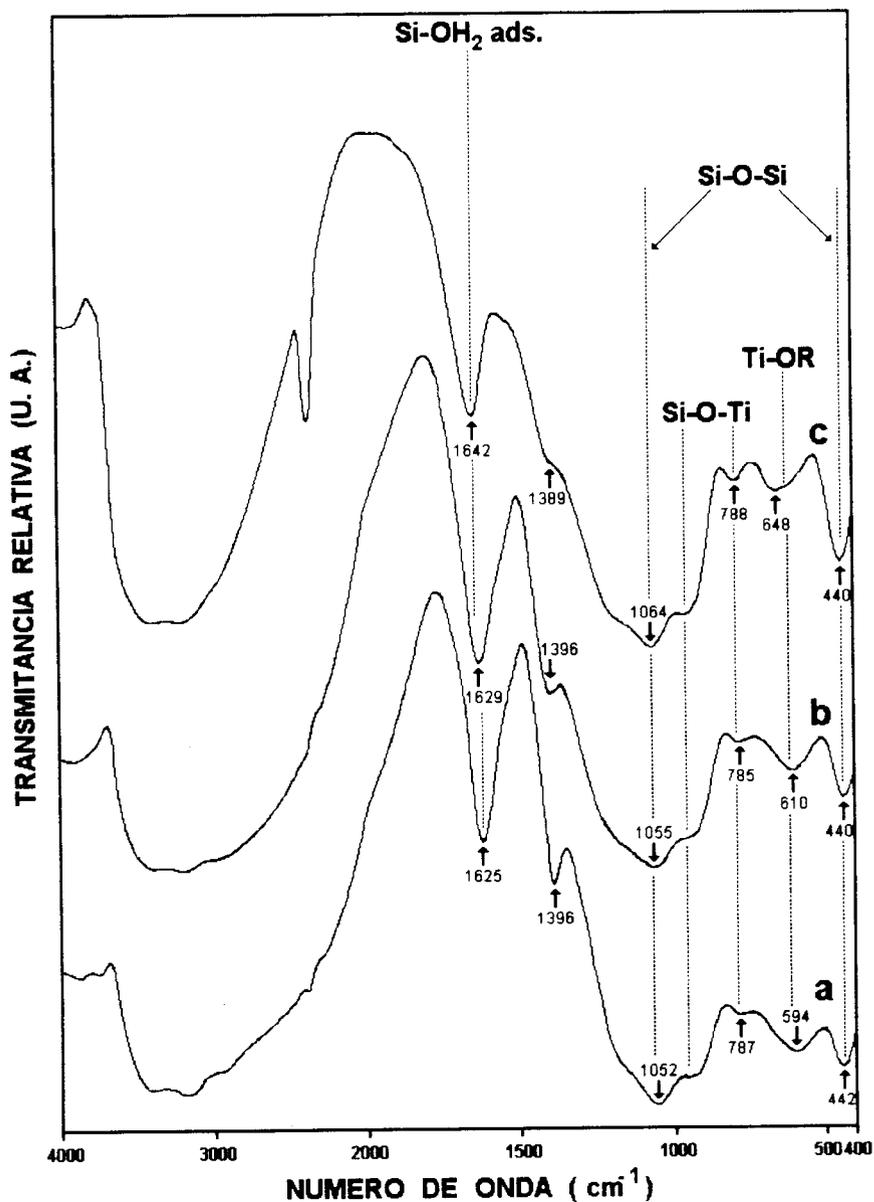


Figura 7.6. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 573 K con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

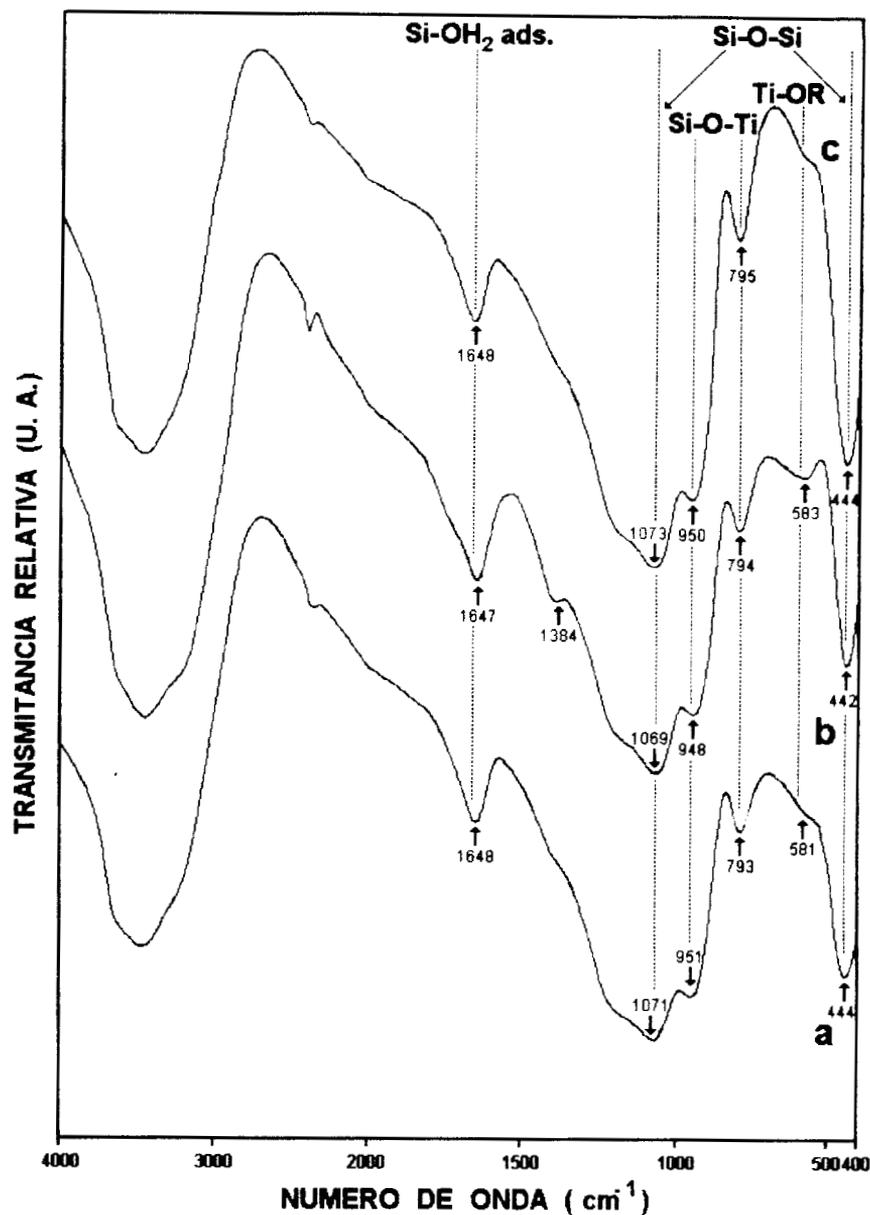


Figura 7.7. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 573 K con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

La misma tendencia se observa en las figuras 7.8 y 7.9 que corresponde a los sólidos calcinados a 873 K. En los espectros de la figura 7.8 se observa una banda a 650 cm^{-1} que también se asigna al enlace Si-O-Ti [110], esta banda no aparece en los espectros de la figura 7.9, esto coincide con lo reportado por Miranda *et. al.* [110], ya que la banda a 650 cm^{-1} se presenta en sólidos obtenidos a partir de $Ti(OPr)_4$ solo cuando estos son calcinados a 2423 K.

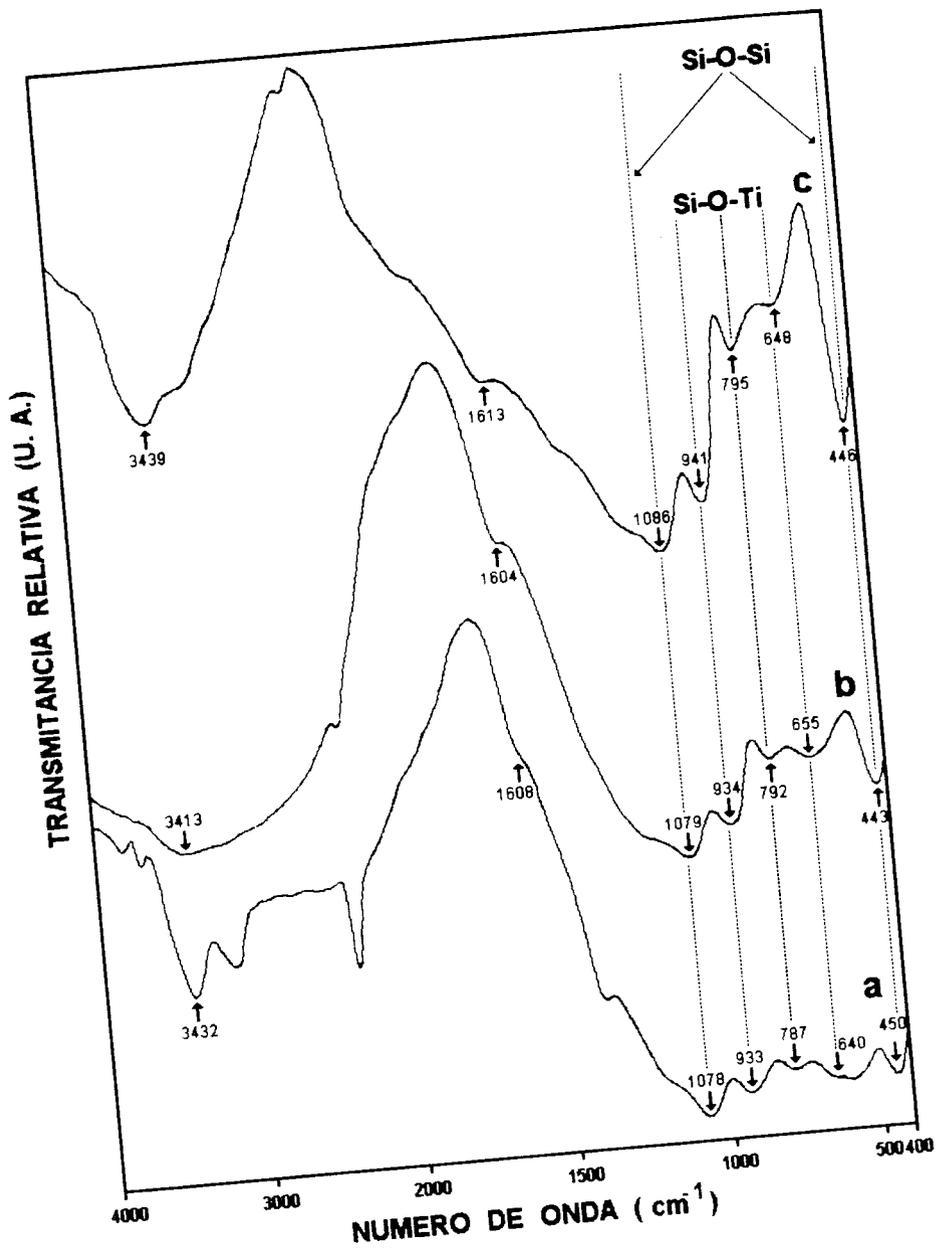


Figura 7.8. Espectros FTIR de xerogels calcinados a 873 K con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

La desaparición de las bandas en la región $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ en todos los espectros indica que se han eliminado los agentes quelantes por combustión, esta suposición se confirma con los TGA y DTA de los sólidos, figuras 7.14 - 7.19. La asignación de las bandas observadas se presenta en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 873 K.

ASIGNACION	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)		
	Si-Ti(acac)	Si-Ti(iso)	Si-Ti(OAc)
Grupos -OH	3432	3413	3439
Si-O-Si (asimétrico) [63,67]	1078	1079	1086
Si-O-Ti [63,67]	933	934	941
Si-O-Ti [151]	787	792	795
Si-O-Ti [110]	640	655	648

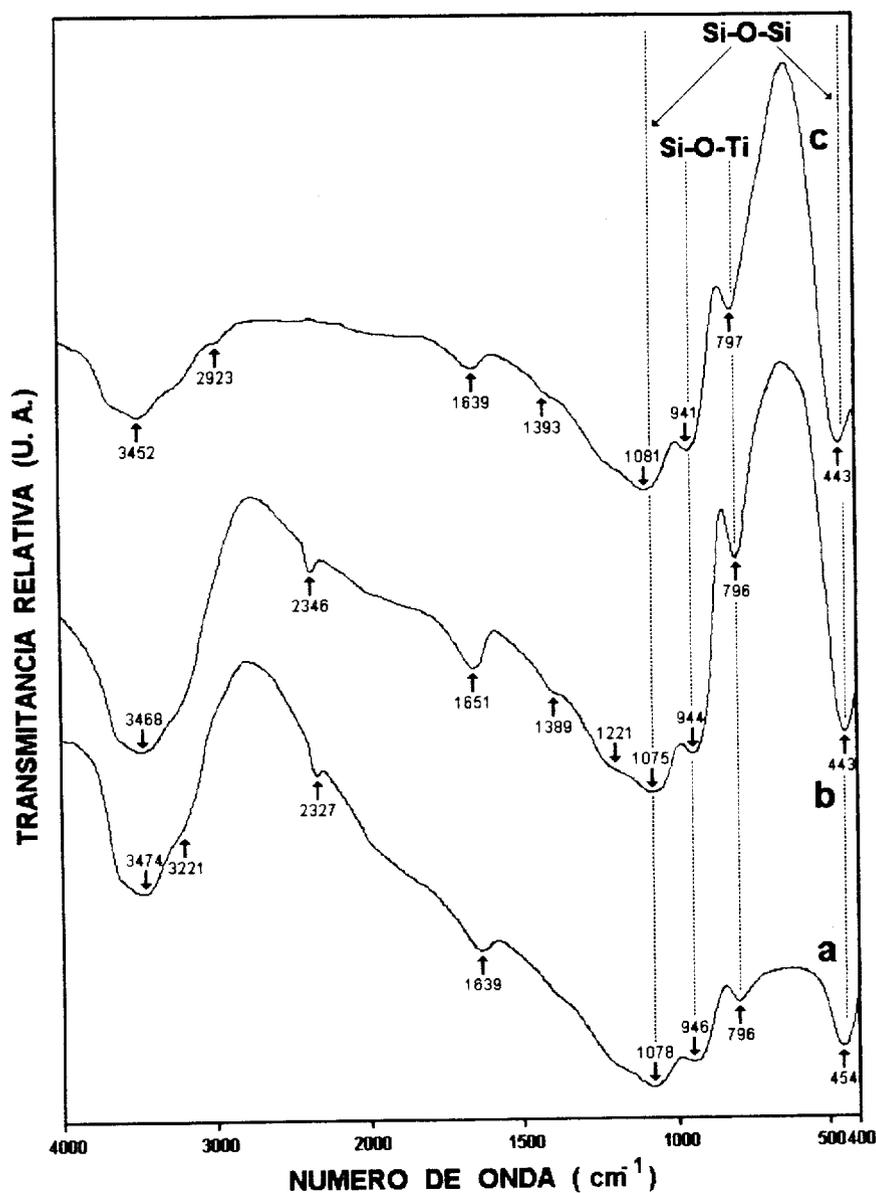


Figura 7.9. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 873 K con Ti(OPr)₄ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

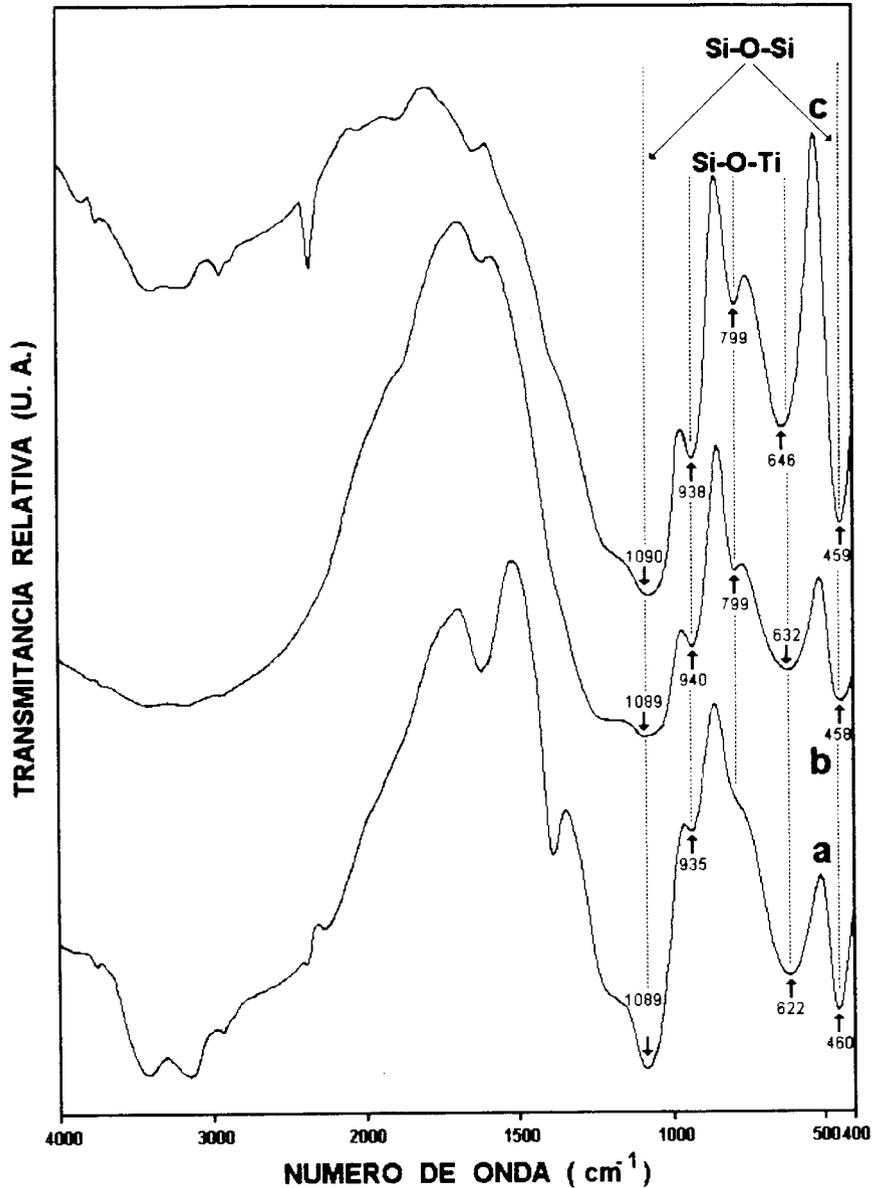


Figura 7.10. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 1173 K con $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

Finalmente, en las figuras 7.10 y 7.11 se encuentran los espectros de los sólidos después de ser tratados a 1173 K. En los espectros de la figura 7.11 desaparecen totalmente las bandas en la región de 3600 cm^{-1} , indicando que se trata de sólidos poco hidroxilados [182]. Otra diferencia de los sólidos calcinados a 1173 K con respecto a los sólidos calcinados a 873 K, es que la banda asignada al enlace Ti-O-Si en la región 650

cm^{-1} [110], se intensifica en la figura 7.10 y en las regiones $935 - 932 \text{ cm}^{-1}$ y $798 - 795 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros de la figura 7.11.

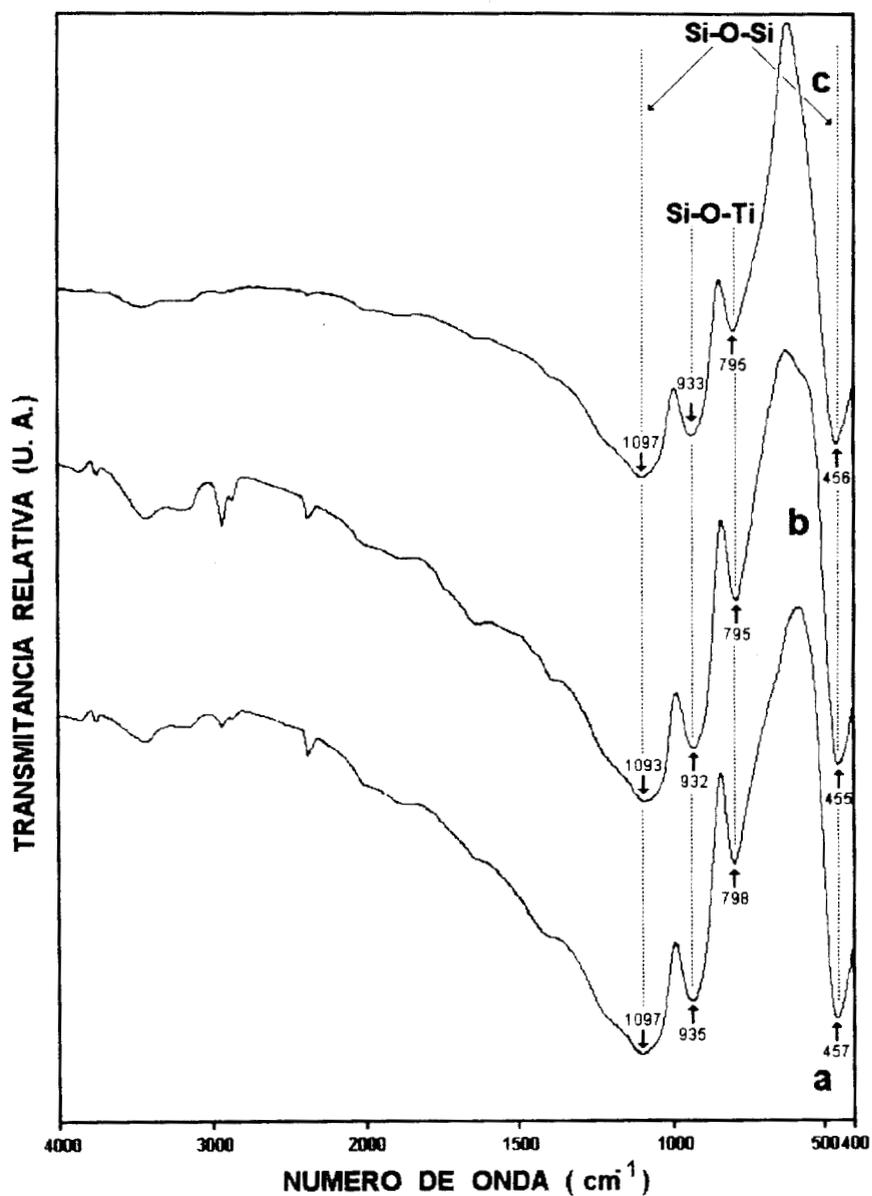


Figura 7.11. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 1173 K con $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).

7.3 ESTUDIO DE REFLECTANCIA DIFUSA

Se realizó un estudio de Reflectancia Difusa de los xerogeles secados a 423 K en un intervalo de 800 - 200 nm. Los espectros de los xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OEt)_4$ se muestran en la figura 7.12 y en la figura 7.13 los espectros de los xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OPr)_4$.

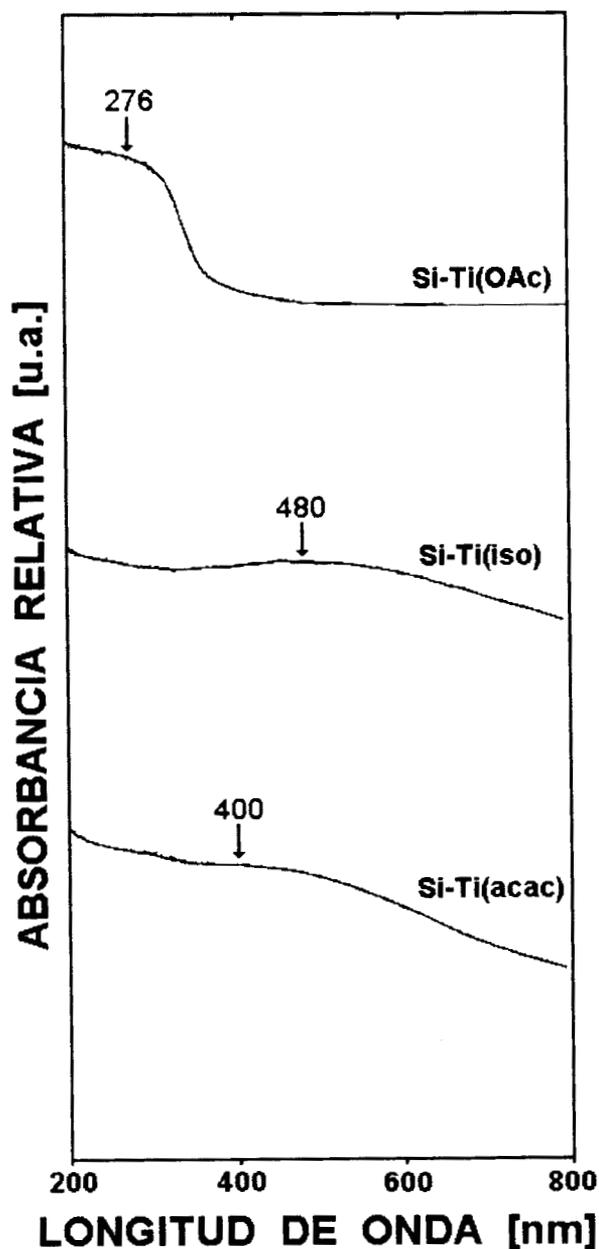


Figura 7.12. Espectro UV-Vis de xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OEt)_4$ secados a 423 K.

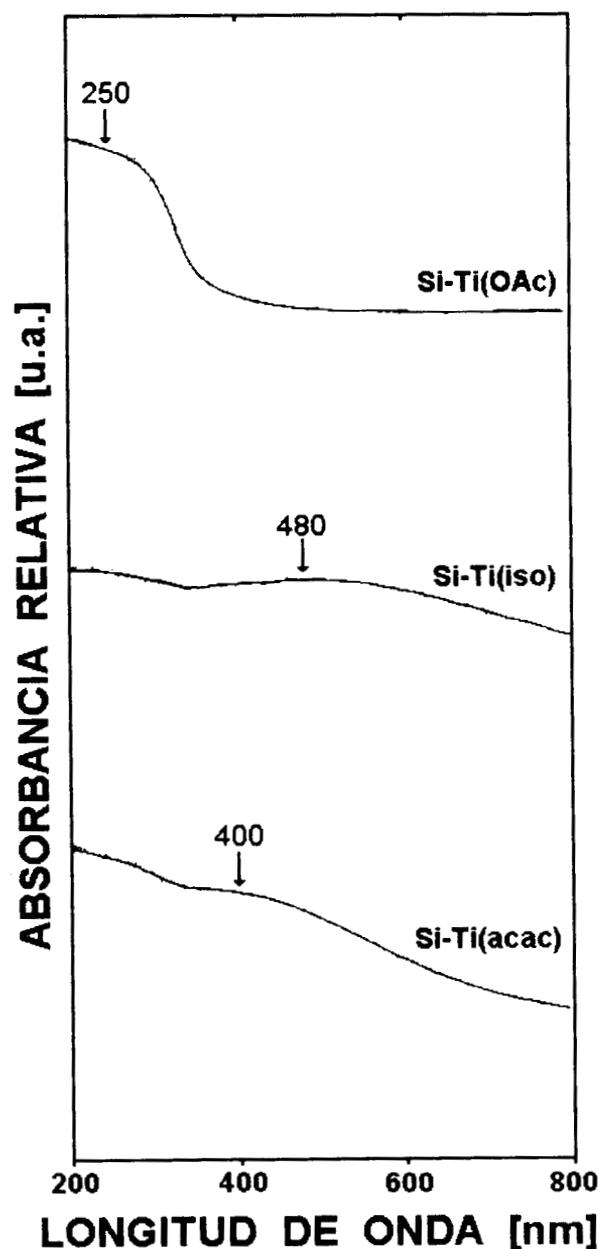


Figura 7.13. Espectro UV-Vis de xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OPr)_4$ secados a 423 K.

Se observa que al utilizar acacH como agente modificador se presenta una banda a 400 nm que corresponde al acac⁻ que permanece enlazado al Ti como ligante monodentado.

Cuando se usa isoH como agente modificador en ambos precursores de Ti se presenta una banda a 480 nm que corresponde al enlace iso-Ti, donde el iso⁻ es un ligante monodentado. Se observa un desplazamiento en la única banda que aparece en los espectros al utilizar diferente precursor de Ti cuando estos se quelan con HOAc. Cuando se utiliza como precursor Ti(OEt)₄, se observa en la figura 7.12 una banda a 276 nm y que en la figura 7.13 se presenta en 260 nm. En ambos casos, la banda corresponde a OAc⁻ enlazado a Ti como ligante bidentado.

La propuesta de las bandas de acac⁻, OAc⁻ e iso⁻ como ligantes monodentados enlazados a Ti, se ha justificado con los cálculos realizados empleando el método de carga parcial, los cuales se reportan en el capítulo 4. En todos los casos se ha determinado que el acac⁻, OAc⁻ e iso⁻ tienen una carga negativa cuando están unidos a Ti ya sea como ligantes bidentados o monodentados. También se puede justificar la existencia de acac⁻, OAc⁻ e iso⁻ como ligantes monodentados debido a la hidrólisis mediante la cual los grupos O-H sustituyen a los grupos inicialmente unidos al Ti. Nosotros proponemos que el AcO⁻ está unido al Ti como un ligante bidentado en los primeros pasos de la polimerización en el sistema Si-Ti(OAc), basados en resultados previos similares en soles de Si-Zr(OAc) [105].

La variación en la concentración de Ti no produjo modificaciones significativas en los espectros; ni el tipo de precursor de Ti. Por otra parte, el uso de diferentes agentes quelantes es el factor más importante en las bandas observadas.

7.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Los termogramas se presentan en las figuras 7.14 - 7.19 y los resultados aparecen en las tablas 7.5 y 7.6. En todos los casos solamente dos pérdidas de masa fueron observadas. La primera ocurre en el intervalo 303 - 473 K y está asociada a un pico endotérmico. Estos cambios son debidos a la eliminación del solvente y H₂O [56,104,129]. La segunda pérdida de masa fue observada en el intervalo 473 - 1073 K y está asociada a un pico exotérmico. Corresponde a la calcinación de residuos orgánicos y a la evaporación de agua liberada por la policondensación de los grupos silanol [56,68,129,180,182]. Además, los microporos en la matriz de Si retrasan la liberación física de agua del gel. La diferencia en pérdida de masa y temperatura del pico exotérmico entre las muestras es debido en parte al peso molecular (100.1 g/mol para el acacH, 164.2 g/mol para el isoH y 60.05 g/mol para el HOAc), a la estructura de los agentes quelantes y al grado de condensación de las especies de Si y Ti.

En los termogramas de las figuras 7.14 - 7.19, las líneas punteadas nos permiten determinar, a partir de la pérdida de masa total, la temperatura a partir de la cual se presenta el óxido mixto SiO₂-TiO₂. Los xerogeles en los cuales se presenta el pico endotérmico a una temperatura menor: Si-Ti(acac) (383 K) y Si-Ti(iso) (373 K) ambos preparados con Ti(OPrⁱ)₄, son sólidos microporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, (esto se reportó anteriormente en la sección 2.1.3). La eliminación total de residuos orgánicos en los dos casos a 933 K, favorece la obtención de estructuras microporosas de los sólidos (esto se reporta posteriormente en la sección 7.6).

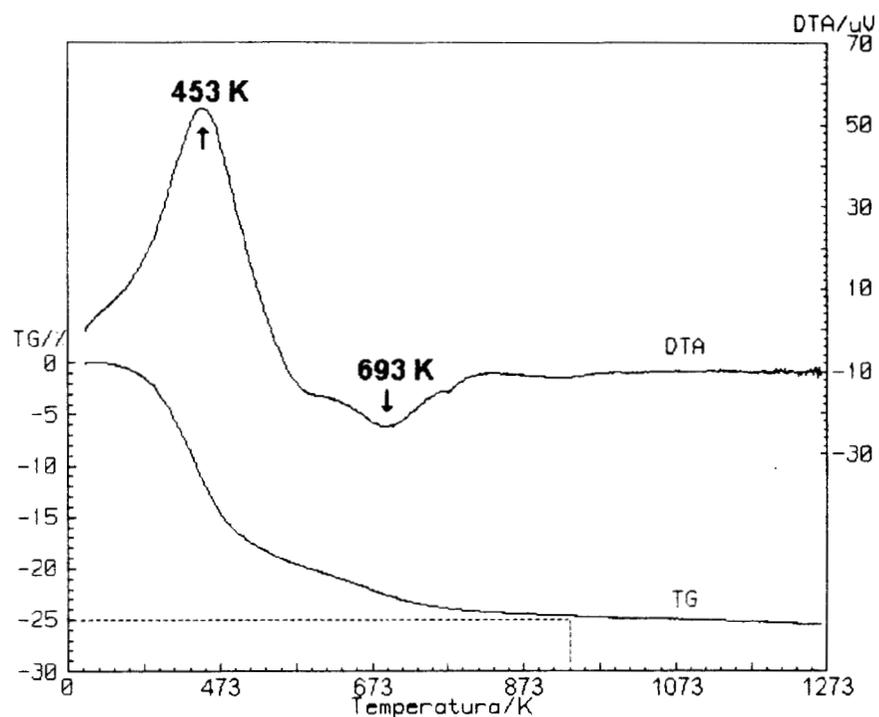


Figura 7.14. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de Ti(OEt)_4 con acach.

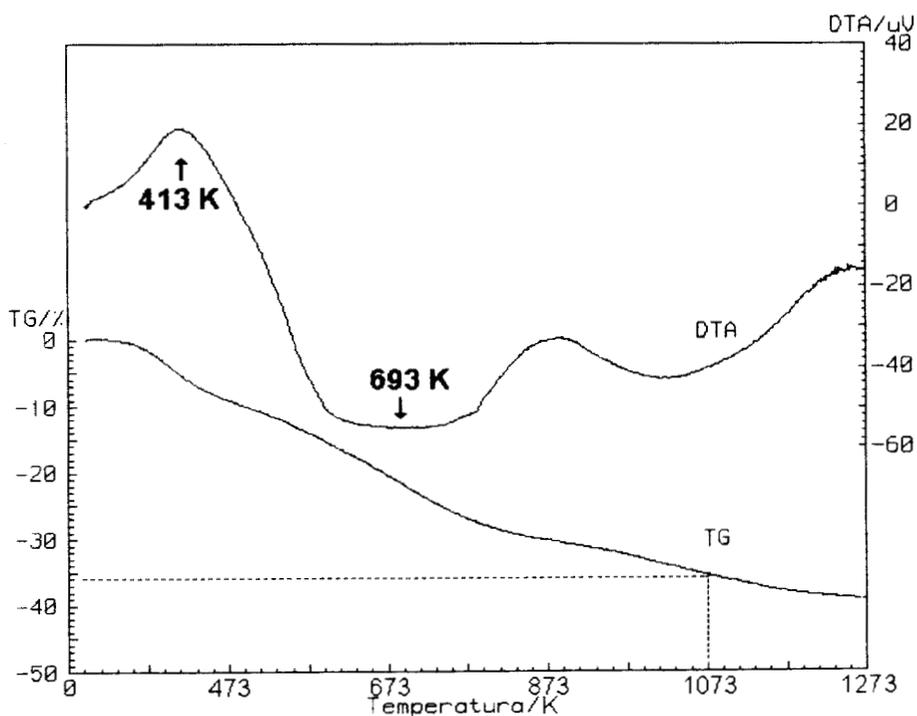


Figura 7.15. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de Ti(OEt)_4 con isoH.

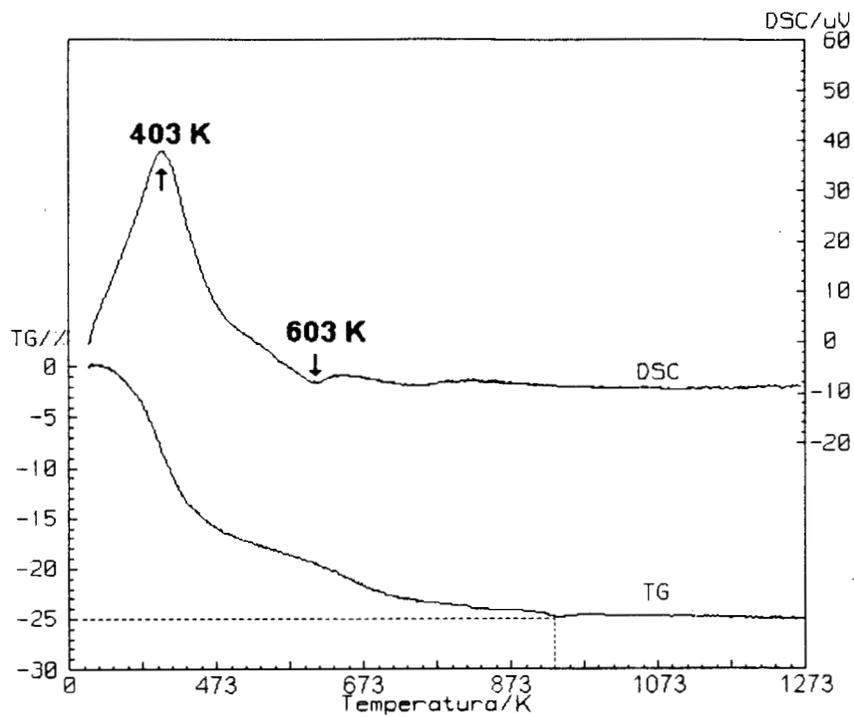


Figura 7.16. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ con HOAc.

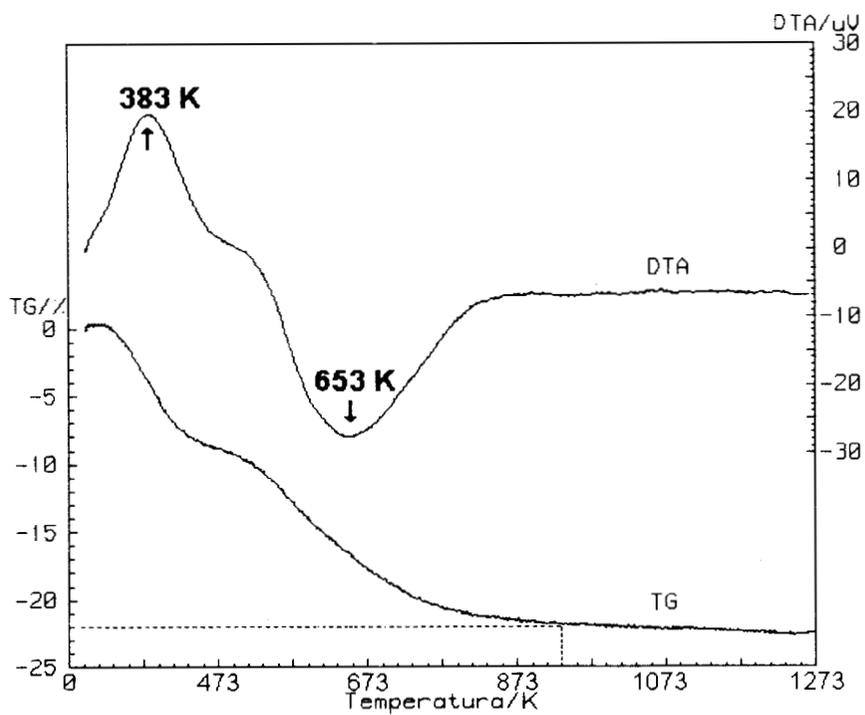


Figura 7.17. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ con acach.

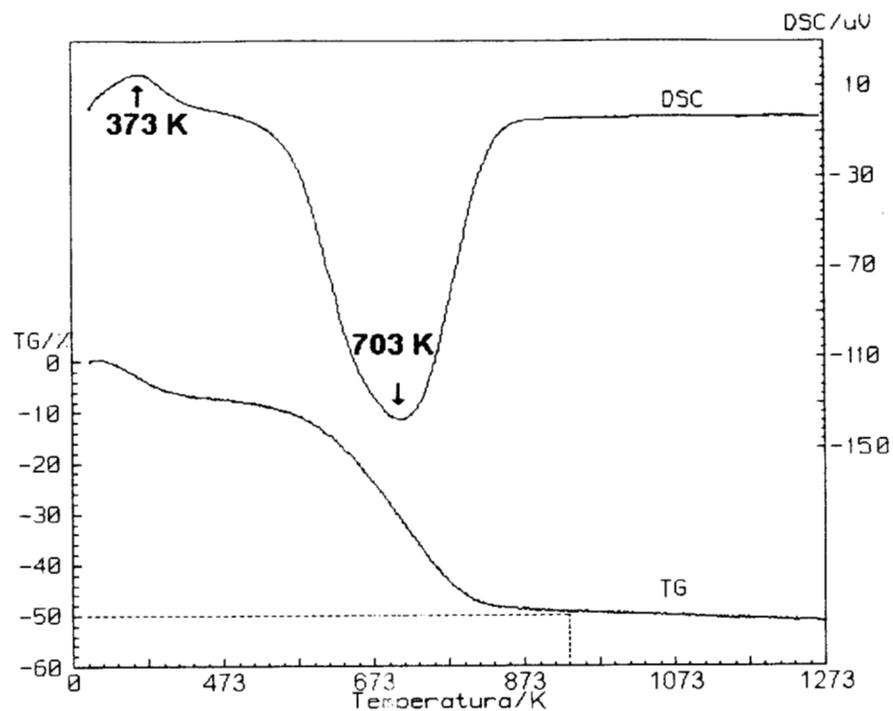


Figura 7.18. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ con isoH.

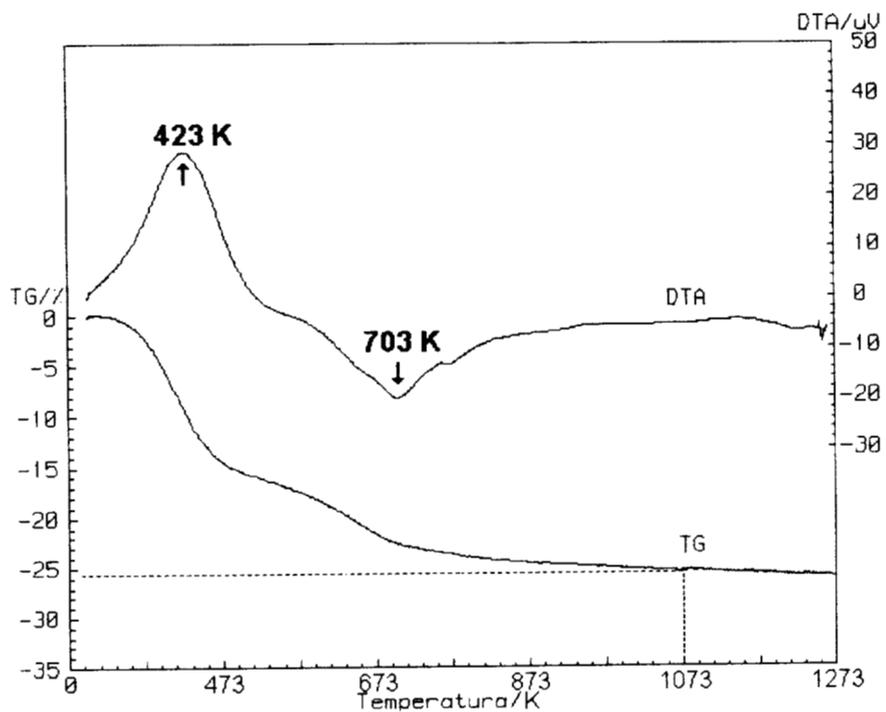


Figura 7.19. TGA y DTA del $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ con HOAc.

TABLA 7.5. Resultados de TGA y DTA para xerogeles calcinados en aire hasta 1273 K.

PRECURSOR DE Ti	SOL	PERDIDA DE MASA (%)	TEMPERATURA (K)	TEMPERATURA DEL PICO (K)
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	15.0 10.0	303-473 473-933	453, endo 693, exo
	Si-Ti(iso)	8.0 28.0	303-473 473-1073	413, endo 693, exo
	Si-Ti(OAc)	16.0 9.0	303-473 473-933	403, endo 603, exo
Ti(OPr) ₄	Si-Ti(acac)	8.5 13.5	303-473 473-933	383, endo 653, exo
	Si-Ti(iso)	6.5 43.5	303-473 473-933	373, endo 703, exo
	Si-Ti(OAc)	15.0 10.5	303-473 473-1073	423, endo 703, exo

7.5 ESTUDIOS DE RAYOS X

7.5.1 PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

Todas las muestras analizadas por difracción de rayos-X fueron amorfas después de tratamientos térmicos a 573, 873 y 1173 K en aire durante 24 h [183]. En la figura 7.20 se presentan los difractogramas de las muestras Si-Ti(iso) calcinadas a 873 K durante 24 h en aire, preparadas a partir de Ti(OPr)_4 (fig. 7.20a) y a partir de Ti(OEt)_4 (fig. 7.20b). A partir del comportamiento que presentan las muestras con el tratamiento térmico, se puede decir que el proceso de eliminación del isoH influye en la microestructura de los productos.

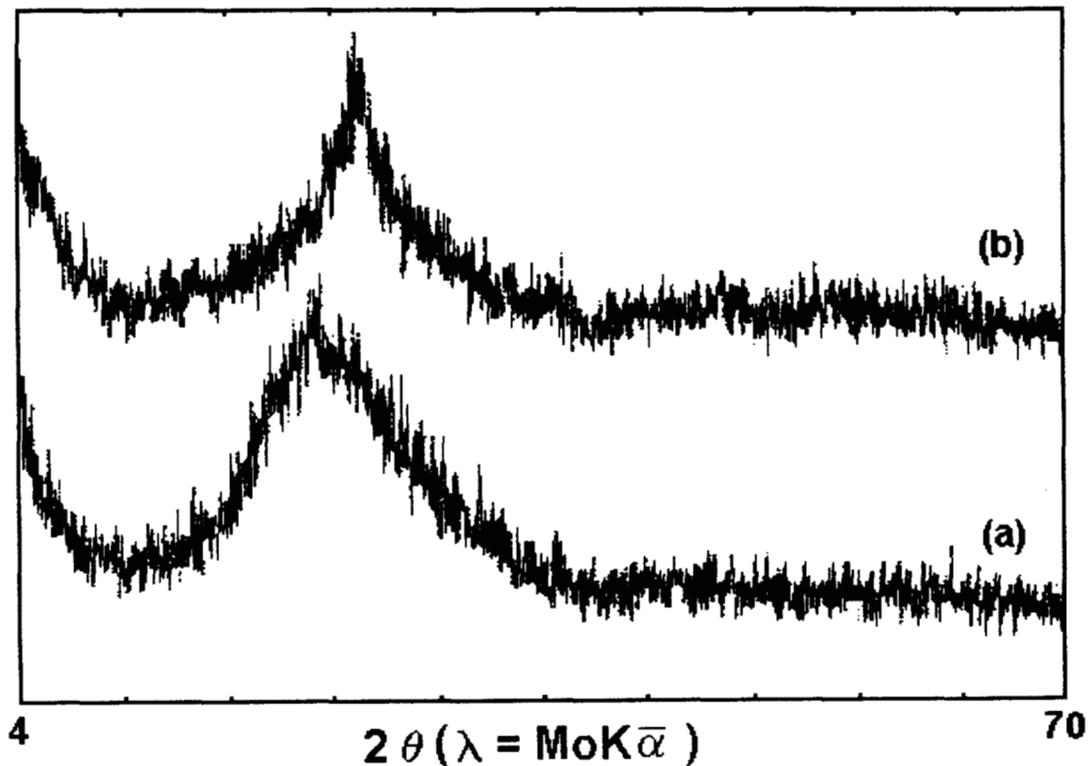


Figura 7.20. Difractogramas de las muestras Si-Ti(iso) calcinadas a 873 K durante 24 h en aire, preparadas con: a) Ti(OPr)_4 , b) Ti(OEt)_4 .

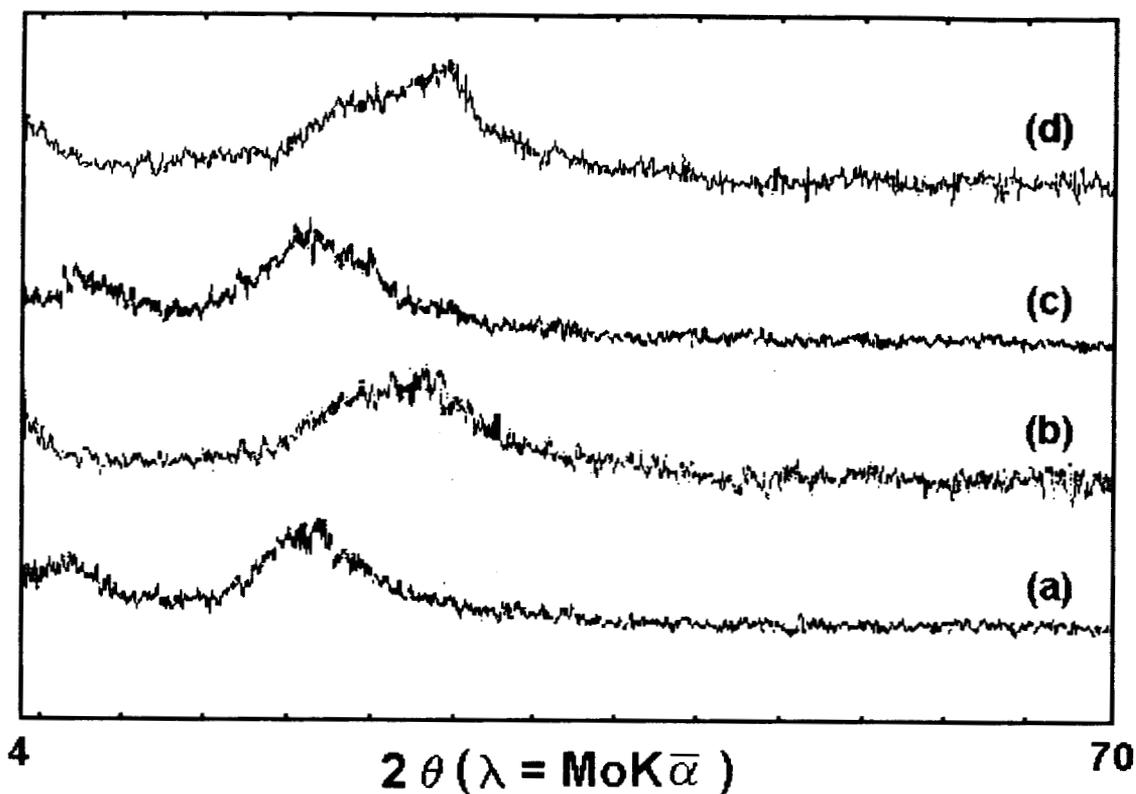


Figura 7.21. Difractogramas de las muestras Si-Ti(OAc) preparadas con: a) $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, b) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, y muestras Si-Ti(acac) preparadas con: c) $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ y d) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, todas las muestras fueron calcinadas a 1173 K durante 6 h en aire.

En la figura 7.21 se presentan los difractogramas de las muestras Si-Ti(acac) y Si-Ti(OAc) calcinadas a 1173 K durante 6 h en aire. La temperatura de transición del estado amorfo al estado cristalino del silicato de titanio, es el parámetro que indica el grado de estabilidad térmica. En este caso, esa temperatura es superior a 1173 K. Con estos análisis hemos demostrado que la incorporación de TiO_2 conduce a la formación de una estructura amorfa aún a la temperatura de 1173 K.

7.5.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Los sólidos Si-Ti(acac) y Si-Ti(acac-OAc) ambos preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, se estudiaron por Difracción de Rayos-X para comparar el tamaño de partícula derivado de los procedimientos experimentales mencionados. De acuerdo con la literatura [112], el sistema sol-gel del Si con Ti propicia una dramática autocondensación de las especies de Si. En nuestro trabajo encontramos que el tamaño de partícula en los xerogeles depende del tipo de agente quelante usado para controlar la funcionalidad química del Ti. A partir de lo anterior, podemos concluir que el control de la reactividad química de las especies de Ti con agentes quelantes conduce a la heterocondensación en lugar de la autocondensación de especies de Si, como se ha reportado previamente en la literatura. Se observó sinterización cuando los sólidos fueron calcinados a 873 K y 1173 K.

Para determinar la distribución del tamaño de partícula se realizó un estudio de difracción de Rayos-X. A partir de 100% de SiO_2 (ficha 29-85 JCPDS) se estimó la distribución de tamaño de cristal, de acuerdo con un programa desarrollado por Bonetto *et. al.* [184]. Los resultados aparecen en la figura 7.22, donde se observa la distribución de tamaño de cristal de las muestras Si-Ti(acac) y Si-Ti(acac-OAc). Se encontró en todos los casos que las muestras Si-Ti(acac-OAc) exhiben una distribución de tamaño angosta, y no se obtuvieron especies cristalinas mayores de 3 nm cuando las temperaturas de calcinación fueron 573 K (figura 7.22a) y 873 K (figura 7.22b). Para la muestra tratada a 1173 K (figura. 7.22c) el máximo de la distribución se encuentra para microcristales a 1.6 nm y un pico ligeramente amplio hasta 3.6 nm.

La muestra Si-Ti(acac) tratada a 573 K (figura 7.22d) tiene una distribución de tamaño de cristal centrada a 1.7 nm y amplia a 3.3 nm. Al incrementar la temperatura de calcinación ocurre la sinterización y aparecen nuevos microcristales, de 4.3 nm a 873 K (figura 7.22e) y cristales de 6 nm a 1173 K (figura 7.22f). A esta última temperatura el máximo del pico principal se desplaza ligeramente a 2 nm. Las muestras, entonces, parecen comportarse de una manera diferente a una misma temperatura de calcinación, dependiendo del procedimiento experimental. Las muestras Si-Ti(acac) forman

microcristales grandes de SiO_2 (4 - 6 nm), mientras que la distribución de tamaño de cristal de las muestras Si-Ti(acac-OAc) es más estable con la temperatura. El mecanismo de sinterización parece estar determinado por el método de síntesis, e inicia a partir de núcleos monocristalinos pequeños.

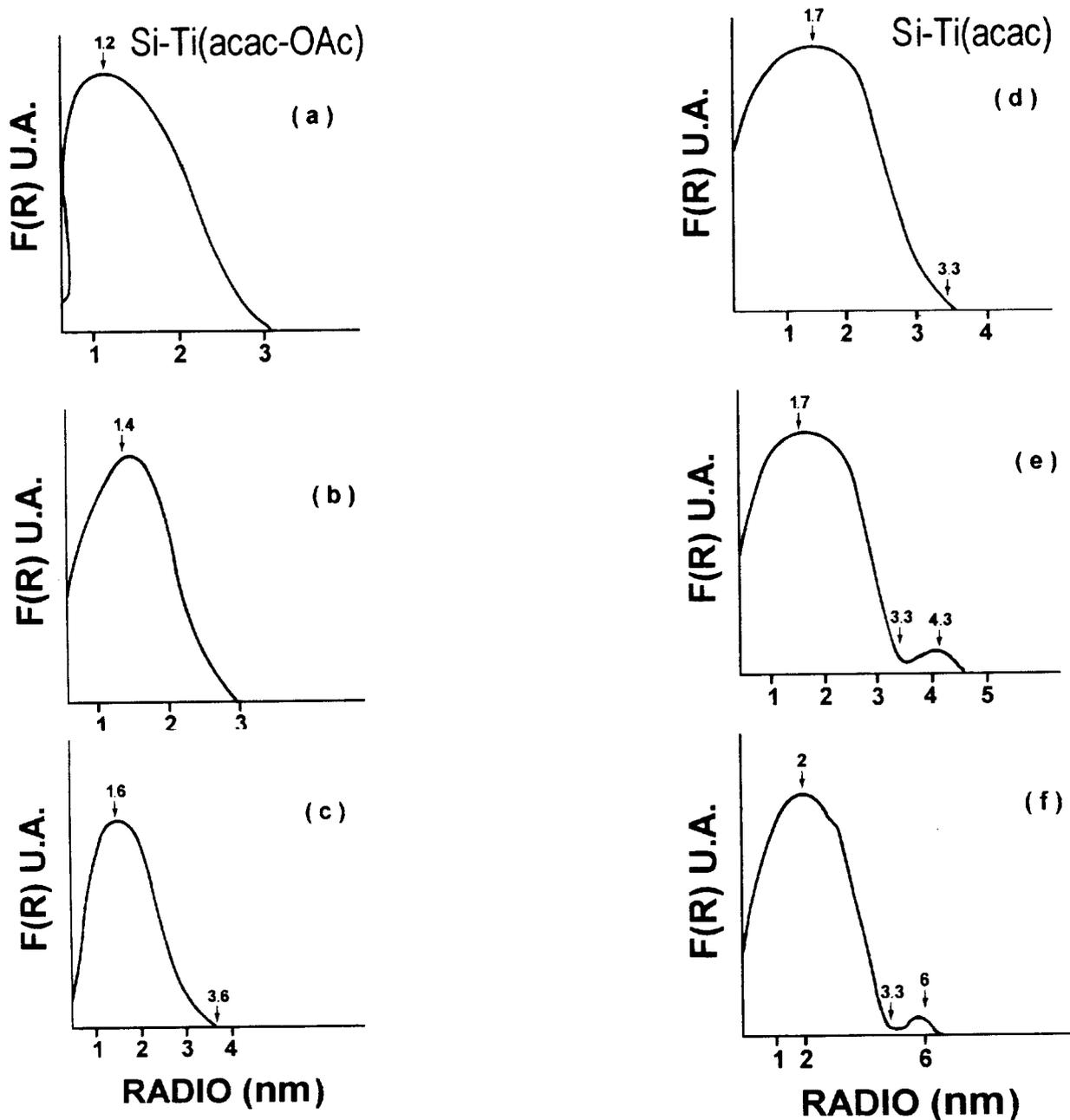


Figura 7.22. Distribución del Tamaño de Partícula Si-Ti(acac-OAc) a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$: a) 573 K, b) 873 K y c) 1173 K.

Distribución del Tamaño de Partícula Si-Ti(acac) a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$: d) 573 K, e) 873 K y f) 1173 K.

7.5.3 FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL (FDR)

Las funciones de distribución radial de los geles se obtuvieron a temperatura ambiente (298 K) durante 48 h. Los resultados para Si-Ti(iso-OAc) aparecen en la figura 7.23 y en la figura 7.24 para Si-Ti(OAc) respectivamente, ambos preparados a partir de $\text{Ti(OPr}^i)_4$. El gel se estudió durante 48 h (figuras 7.23b - 7.23e) a temperatura ambiente, y los resultados se compararon con SiO_2 (figura 7.23a) y con el xerogel Si-Ti(iso-OAc) (figura 7.23f). En la figura 7.23b la curva para el gel a $t = 0$ h puede ser interpretada en términos de las distancias interatómicas presentes en TiO_2 (anatasa).

Utilizando la técnica EXAFS (Extended X-Ray Absorption of Fine Structure), Diré *et. al.* [185] reportan una distancia de 0.19 nm para el enlace Ti-O y de 0.304 nm para el enlace Ti-Ti, estas distancias fueron obtenidas para un sistema Si-Ti utilizando $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OEt)}_2$ como precursor de Si y $\text{Ti(OPr}^i)_4$ como precursor de Ti. Mediante la misma técnica Morikawa *et. al.* [186] reportan para el sistema Si-Ti a 393 K, una distancia de 0.191 nm para el enlace Ti-O y 0.308 nm para el enlace Ti-Ti. En nuestro caso, los valores obtenidos para los enlaces Ti-O y Ti-Ti fueron de 0.193 nm y 0.3 nm respectivamente, estos valores coinciden satisfactoriamente con los reportados en la literatura previamente. La estructura del gel se desarrolla gradualmente (figuras 7.23c, 7.23d y 7.23a-7.23e), hacia la estructura del SiO_2 después de 48 h. La estructura del xerogel también es muy similar a la del SiO_2 (figura 7.23f). Suponemos que en este caso las especies de Ti fueron gradualmente incorporadas a la estructura del SiO_2 .

Las funciones de distribución radial para el gel Si-Ti(OAc) preparado a partir de $\text{Ti(OPr}^i)_4$ se presentan en la figura 7.24. La evolución de este gel fue diferente si se compara con Si-Ti(iso-OAc). En este caso, observamos un arreglo no ordenado y uniforme para un radio pequeño; ver la figura 7.24b. La función de distribución radial para el xerogel (figura 7.24e) muestra un orden a corto alcance similar al orden de SiO_2 . Rosenthal *et. al.* [187] por EXAFS reportan los ángulos para Si-O-Si de 152° y de 159° para Ti-O-Si con una longitud de enlace de 0.338 nm. Du *et. al.* [188] obtienen, en muestras de composición molar similar a las nuestras ($90\text{SiO}_2 - 10\text{TiO}_2$), que el ángulo

para Si-O-Si depende del tratamiento térmico (298 - 1273 K) y lo reportan en un intervalo de 137° a 145° . En nuestro caso el valor es de 148° como puede verse en la figura 7.24a. Para el gel a $t = 0$ (figura 7.24b) y después de 4 h (figura 7.24c) el ángulo fue el mismo que para el SiO_2 (figura 7.24a); sin embargo, después de 24 h (figura 7.24d) el ángulo fue 160° y después de 48 h (figura 7.24e) fue 180° . El ángulo vuelve a ser de 148° , en el xerogel (figura 7.24f). Consideramos que en este caso el incremento del ángulo de enlace Si-O-Si fue debido a una deformación de estructura, lo cual ocurrió por la incorporación gradual del Ti en la estructura de SiO_2 .

En la figura 7.25 se comparan las funciones de distribución radial de las muestras Si-Ti(acac) obtenida a partir de Ti(OPr)_4 , (figura 7.25b) y Si-Ti(acac) obtenida a partir de Ti(OEt)_4 (figura 7.25c),

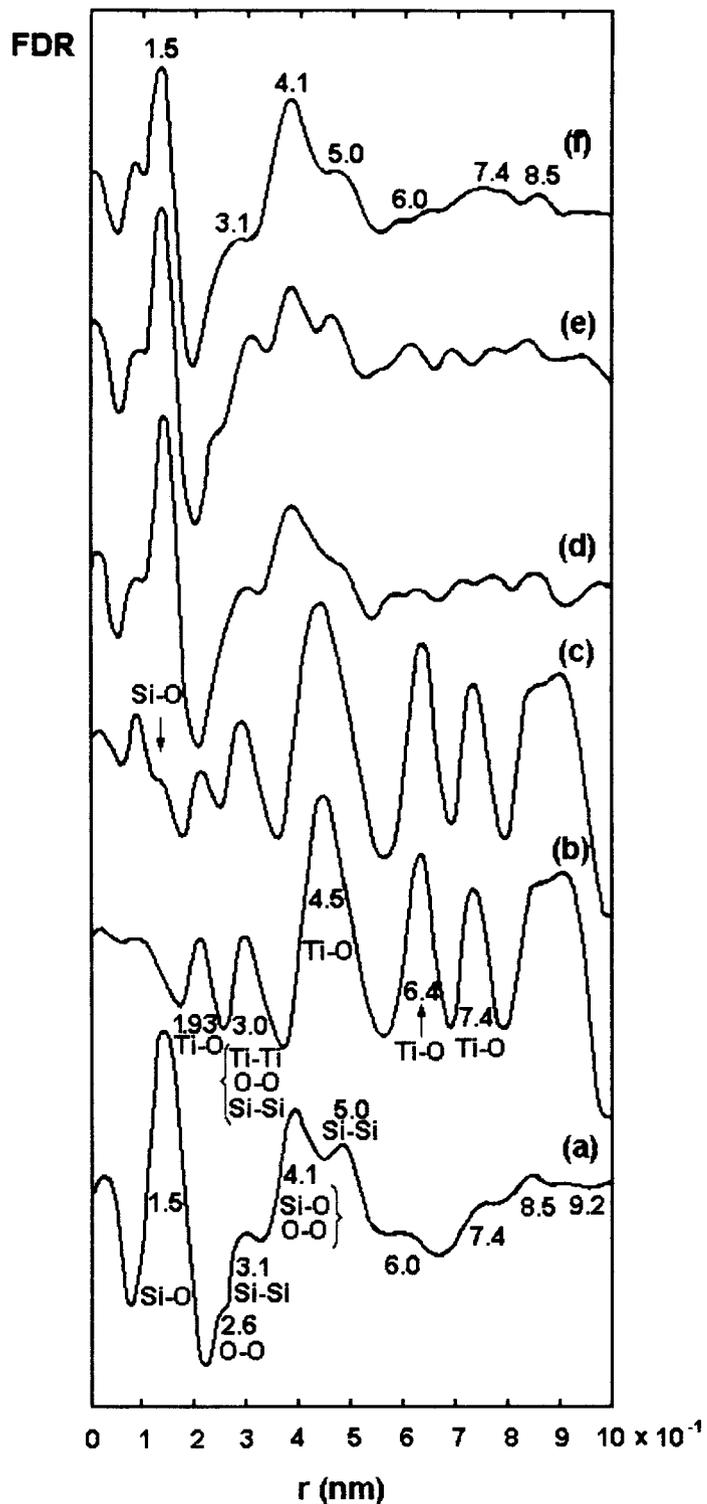


Figura 7.23. Comparación de las funciones de distribución radial de: a) SiO_2 y del gel Si-Ti(iso-OAc) a temperatura ambiente a b) 0 h, c) 4 h, d) 24 h, e) 48 h y, f) xerogel secado a 343 K por 24 h en aire.

secadas a 423 K. Se obtuvieron valores grandes del parámetro angular ($s = 4\pi\sin\theta/\lambda$, donde θ es el ángulo Bragg y λ la longitud de onda). Se determinaron los valores de intensidad, a intervalos $\Delta 2\theta = 1/8^\circ$ desde $2\theta = 4^\circ$ a $2\theta = 130^\circ$. Estos fueron los datos de entrada para analizar los datos empleando el programa de Magini y Cabrini [189].

En la figura 7.26 se comparan las funciones de distribución radial de las muestras Si-Ti(acac) (figura 7.26b), Si-Ti(iso) (figura 7.26c), y Si-Ti(OAc) (figura 7.26d), obtenidas a partir de $Ti(OPr)_4$, todas analizadas a temperatura ambiente. Todas las funciones de distribución solo presentan un par de picos anchos revelando que las muestras están muy poco estructuradas. Es más, los primeros vecinos están mal definidos. Sin embargo, se observan los dos piquitos en $r = 0.1$ y 0.16 nm atribuibles a un orden a corto alcance similar al

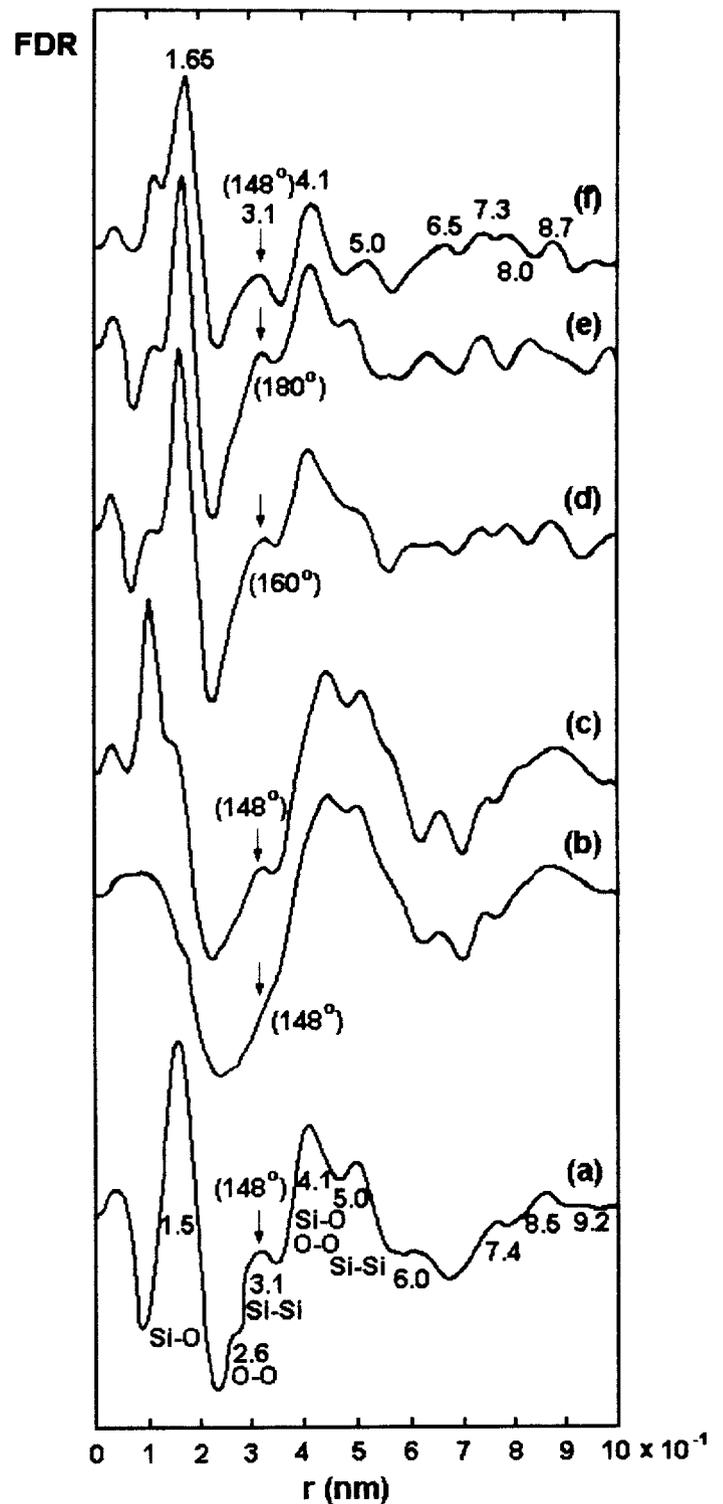


Figura 7.24. Comparación de las funciones de distribución radial de: a) SiO_2 , y del gel de Si-Ti(OAc) a temperatura ambiente a: b) 0 h, c) 4 h, d) 24 h, e) 48 h, y f) xerogel secado a 343 K por 24 h en aire.

del TiO_2 , la distancia Si-O ($r = 0.16 \text{ nm}$) esta presente en esta zona pero no aparece claramente resuelta, por lo tanto, en estos xerogeles existen los tetraedros de SiO_2 . Resulta muy interesante comprobar que las muestras Si-Ti(iso) y Si-Ti(acac) difieren de la Si-Ti(OAc), por el pico que aparece en 0.26 nm en Si-Ti(iso) y en 0.28 nm en la Si-Ti(acac), esta diferencia puede atribuirse al diferente agente quelante empleado. Estos picos corresponden a los segundos vecinos de una red de SiO_2 , son las distancias O-O de la red de tetraedros que en un caso es mas suave que en el otro. La red de la muestra Si-Ti(OAc) no presenta este orden. Los siguientes picos son tan anchos que no se puede hablar de distancias interatómicas definidas, se trata mejor dicho de una especie de continuo que abarca casi con la misma

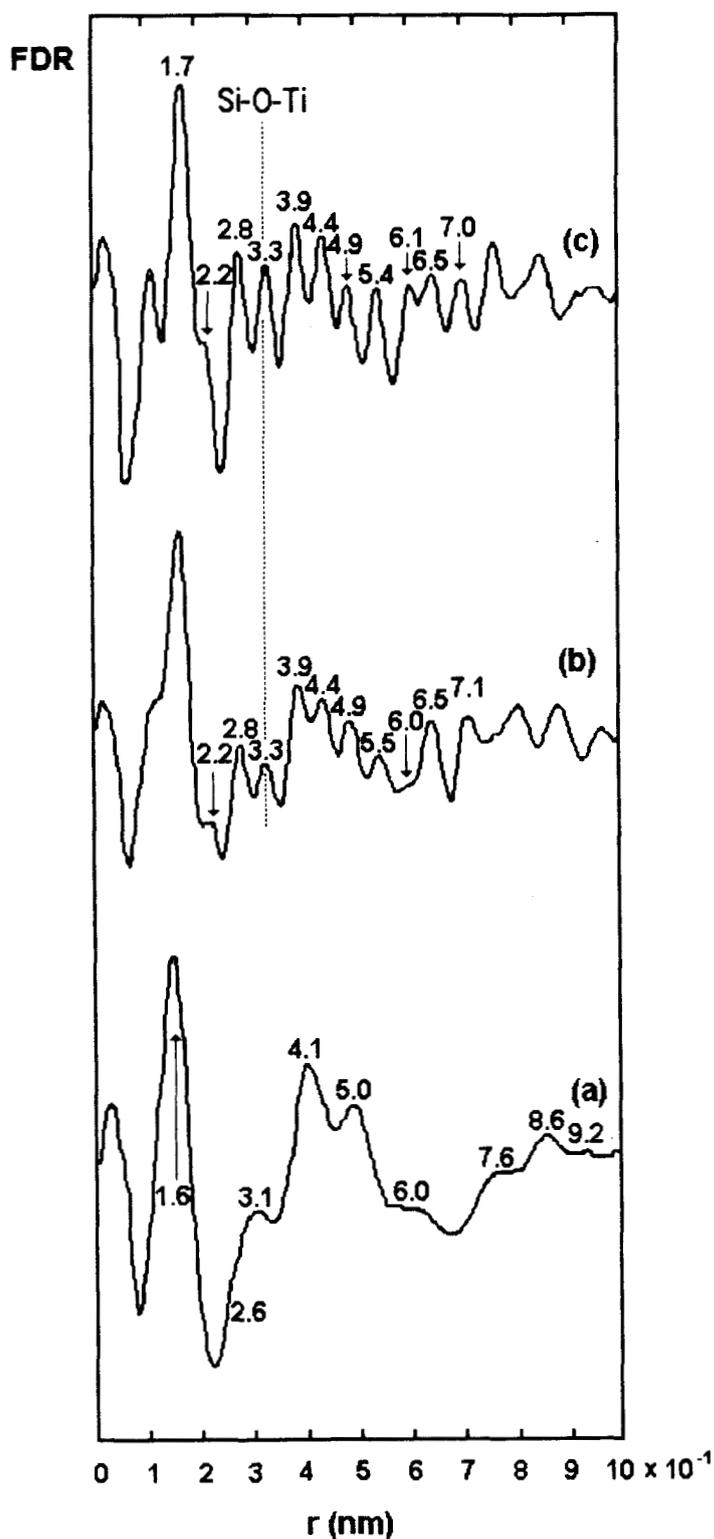


Figura 7.25. Comparación de las funciones de distribución radial de xerogeles: (a) SiO_2 , (b) Si-Ti(acac) a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, y (c) Si-Ti(acac) a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, ambas a 423 K .

probabilidad todas las distancias. Las muestras son idénticas con la salvedad del pico O-O antes discutido.

A partir del análisis de difracción de Rayos X, la distancia 0.16 nm atribuida a Si-O en la sílice se alargó en las muestras que contienen Si y Ti. Este pico probablemente es debido a enlaces Si-O y Ti-O. La distancia Ti-O en anatasa es 0.195 nm. Los dos picos no se pudieron determinar en las condiciones en que trabajamos. Por otra parte, se ha reportado un valor de 0.18 nm para Ti en coordinación tetraédrica en el tamíz molecular de silicalita de Ti; este valor es de 0.182 nm en mezclas de óxidos deshidratados preparados por sol-gel, donde la relación atómica Ti:Si fue 1:8 [155]. Las distancias 0.28 y 0.33 nm de las figuras 7.26b y 7.26c parecen concordar con un modelo donde el Ti substituye a los átomos de silicio en la cadena SiO_2 . Análogamente, parece que el tamaño de

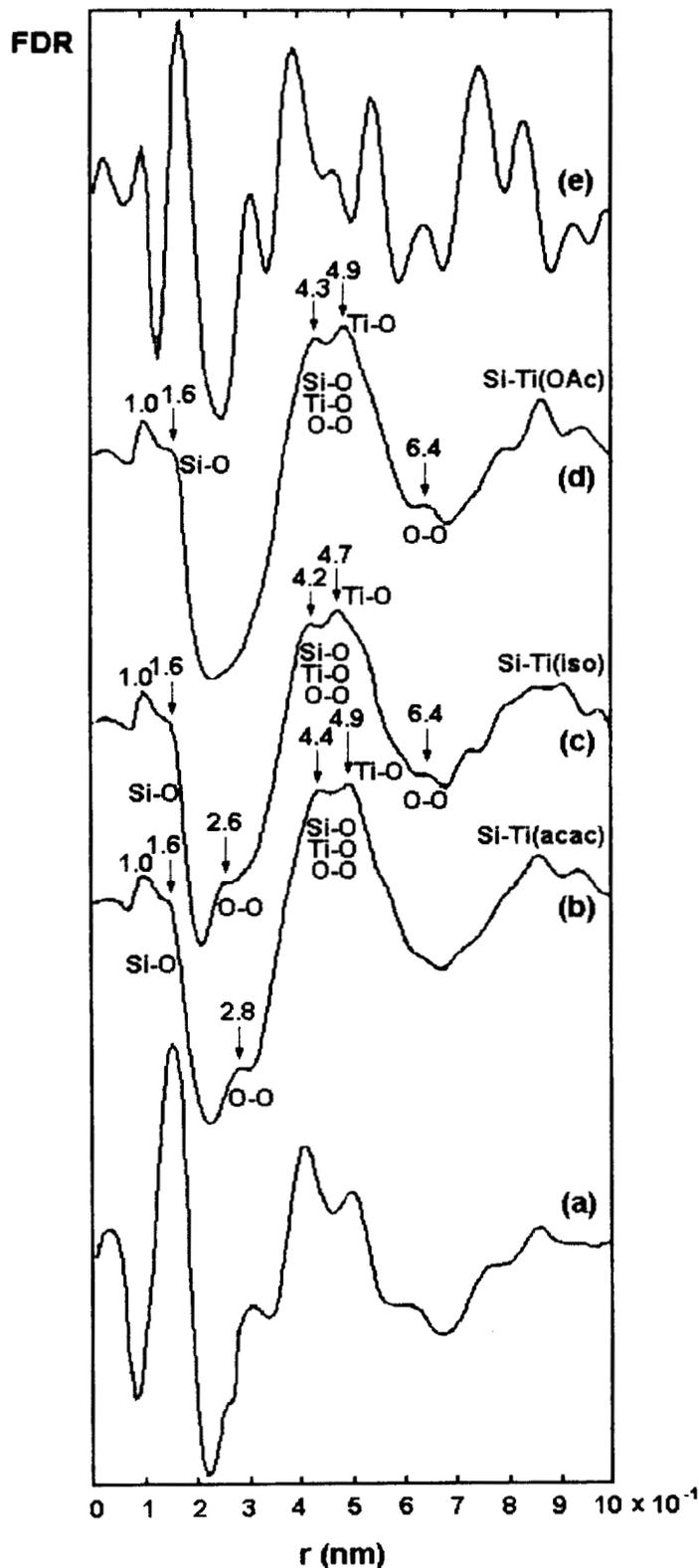


Figura 7.26. Comparación de las funciones de distribución radial de xerogeles: (a) SiO_2 , (b) Si-Ti(acac), c) Si-Ti(iso) y d) Si-Ti(OAc) a partir de Ti(OPr)_4 , todas a temperatura ambiente y e) TiO_2 .

nuestras muestras es de alrededor de 0.8 nm. Este dominio de tamaño incluye al Ti, Si y átomos de oxígeno, y es menor que el valor 1.0 nm reportado por Liu y Davis [155], valor determinado a partir de un modelo teórico. Ellos reportaron que el tamaño de las fracciones rutilo y anatasa, pueden ser razonablemente reproducidas con un tamaño de cristal menor de 1.0 nm [155,190]. Las distancias interatómicas 0.22 nm y 0.34 nm han sido características del dominio del óxido de Ti circundado por tetraedros de SiO₄.

7.6 AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Las isothermas de adsorción de sólidos se utilizan para determinar el área superficial; si el sólido es poroso, se puede determinar también la distribución del tamaño de poro. Se han reportado isothermas de adsorción utilizando diversos gases como adsorbatos; algunos de ellos son: N₂, O₂, Ar, CO, CO₂, etc., [191,192]. A partir de los datos de la isoterma de desorción se construyen las curvas de distribución de tamaños de poro [41,193,194].

Las isothermas del tipo I, según la clasificación de Segal [195] y Gregg y Sing [196] son características de sólidos microporosos, ver figura 7.27. Para Gregg y Sing, la interpretación detallada de estas isothermas es controversial, porque considera que el área superficial de sólidos microporosos es de dudosa validez. Estos autores también argumentan que solamente se puede calcular el volumen total de microporos de una isoterma de tipo I, con una determinación de la distribución del tamaño de poro.

Las bases de la clasificación del tamaño de poro corresponden al efecto de adsorción característica que se manifiesta en la isoterma. En microporos la interacción es significativamente mayor que en poros grandes debido a la proximidad de las paredes, y la cantidad adsorbida aumenta (a una presión relativa dada) [35].

Se han reportado isothermas de adsorción-desorción con N₂ como adsorbato a 77 K, para el SiO₂ y el TiO₂ [197], y en ambos casos son isothermas de tipo I con diámetros de poro menor que 2 nm. Para el óxido mixto SiO₂-TiO₂, De Lange [17] reporta isothermas

de tipo I con diámetros de poro menores que 5 nm.

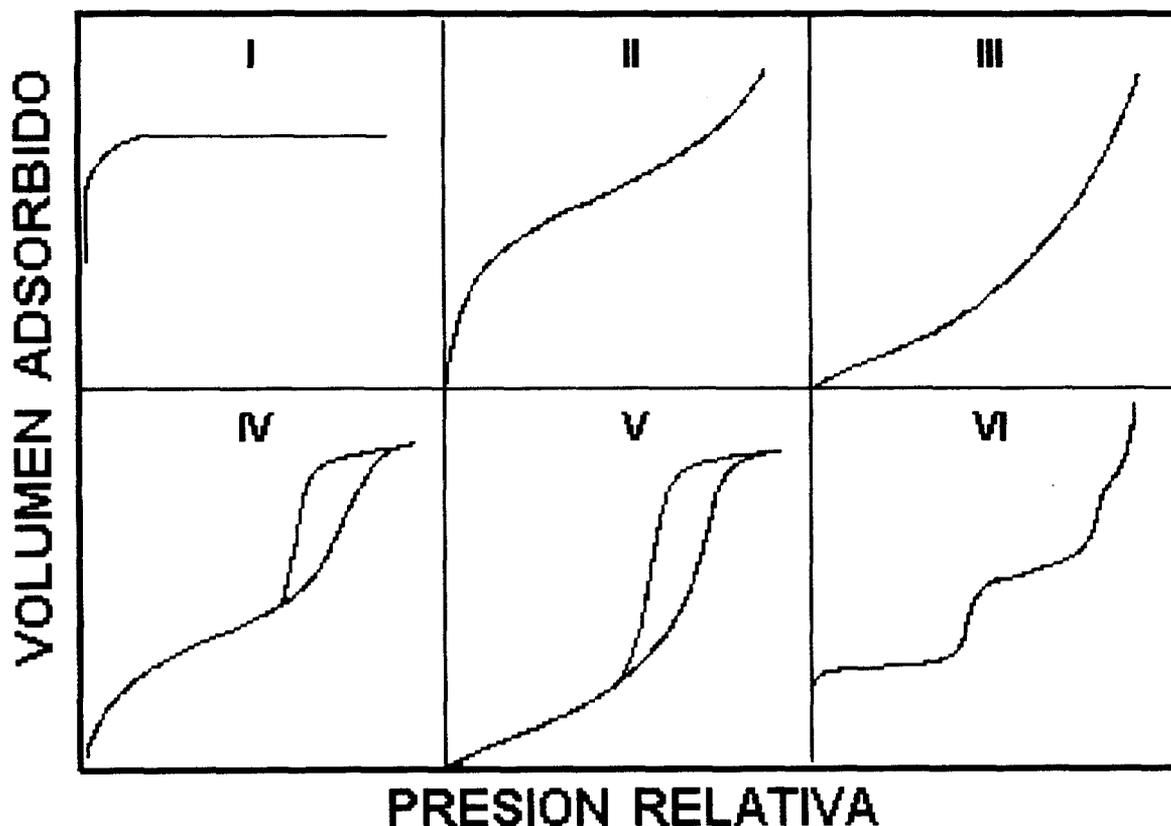


Figura 7.27. Tipos de Isotermas de Adsorción [196].

7.6.1 N₂ A 77 K COMO ADSORBATO

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las áreas superficiales de sólidos que se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La finalidad de este estudio fue confirmar la existencia de microporos en los sólidos calcinados, y determinar cómo influye la sinterización en las propiedades superficiales de los óxidos.

a) XEROGELES SECADOS A 423 K POR 24 h

Se prepararon soles poliméricos de Si-Ti a partir de TEOS; se utilizaron dos precursores de Ti: Ti(OEt)₄ y Ti(OPr)₂(acac)₂. En todos los casos el solvente fue EtOH.

Para quelar a los precursores de Ti utilizamos acacH y HOAc separadamente. Todos los soles polimerizaron a temperatura ambiente (298 K). El área superficial aparente N_2 BET (S_a) (m^2/g) y la constante C se calcularon usando un área de sección transversal de $N_2 = 16.2 \text{ \AA}^2$ [198].

Las isothermas de adsorción-desorción (la adsorción se indica por los trazos inferiores en todos los casos) aparecen en la figura 7.28. En todos los casos se obtuvieron isothermas de Tipo I, de acuerdo con la clasificación de Segal [195] y Gregg y Sing [196]. Los resultados de área superficial están en un intervalo de 12 - 445 m^2/g , correspondiendo a un radio de poro promedio de 0.84 - 1.23 nm. Los resultados indican que se obtuvieron materiales microporosos. Nosotros interpretamos la baja histeresis en la sección de desorción como la existencia de poros cilíndricos uniformes. La constante BET C proporciona una estimación del calor de adsorción del nitrógeno adsorbido en los poros. Los valores de C y del volumen de poro (V_p) para todas las muestras aparecen en la Tabla 7.6.

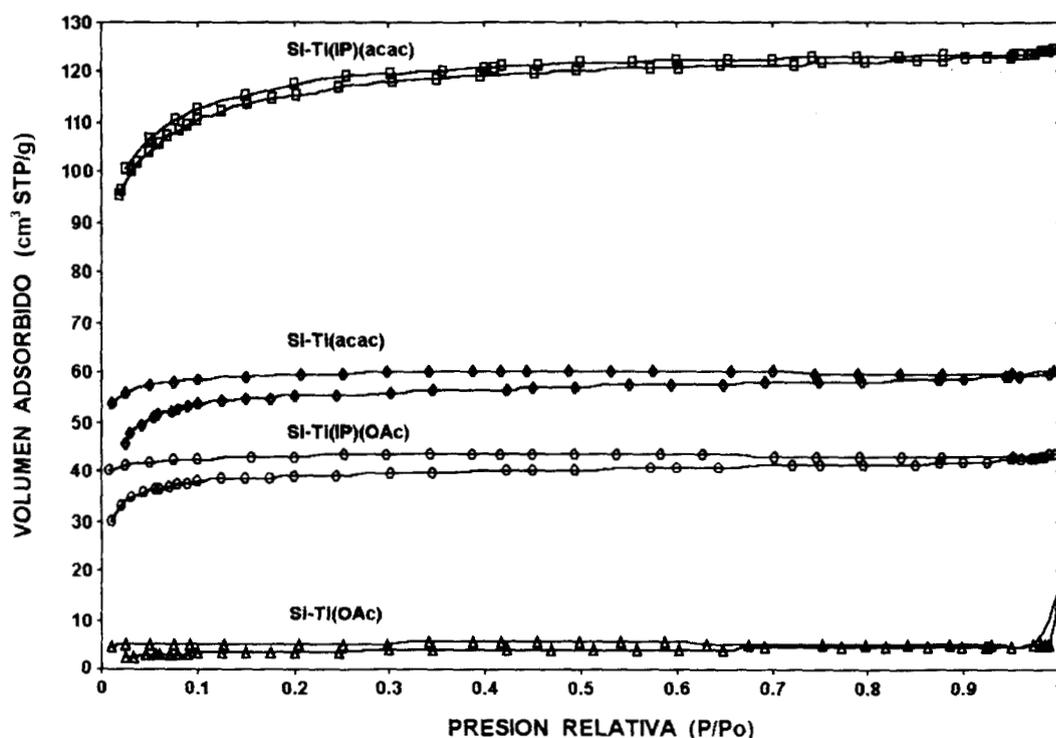


Figura 7.28. Isothermas de adsorción de N_2 (77 K) de xerogeles secados a 423 K: a) Si-Ti(OAc), b) Si-Ti(IP)(OAc), c) Si-Ti(acac) y, d) Si-Ti(IP)(acac).

TABLA 7.6. Area Superficial BET (Sa), constante C y volumen de poro (Vp), valores para xerogeles de Si-Ti secados a 423 K.

PRECURSOR	MUESTRA	Sa (m ² /g)	C	Vp (cm ³ /g)	RADIO DE PORO PROM. (nm)
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(OAc)	12	106.1	0.0077	1.23
	Si-Ti(acac)	220	323.8	0.0930	0.84
Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂	Si-Ti(IP)(OAc)	155	443.7	0.0672	0.86
	Si-Ti(IP)(acac)	445	538.8	0.1930	0.86

Aunque se usaron dos precursores de Ti diferentes, el tamaño de poro de los xerogeles fue similar, de entre 0.84 - 1.23 nm de radio de poro promedio (para Si-Ti(acac) y Si-Ti(OAc), respectivamente). Es importante hacer notar que después del secado a 423 K permanecen grupos orgánicos sobre la superficie de los xerogeles. En general las áreas superficiales son mayores en las muestras que contienen acacH.

b) XEROGELAS SECADOS A VACIO A 373 K DURANTE 24 h Y POSTERIORMENTE CALCINADOS A 573 K POR 24 h

Se prepararon soles de Si-Ti usando Ti(OPrⁱ)₄ como precursor de Ti. La reactividad química del Ti se redujo, quelandolo con isoH. Los xerogeles se secaron a vacío a 373 K durante 24 horas y posteriormente se calcinaron a 573 K para determinar su área superficial. El secado en atmósfera oxidante (aire) es importante para obtener altos resultados de área superficial, comparado con el secado en atmósfera inerte (N₂). Los resultados obtenidos para muestras calcinadas a 573 K aparecen en la tabla 7.7.

TABLA 7.7. Resultados de Area Superficial medida en N₂ a 77 K de óxidos calcinados a 573 K.

MUESTRA	FLUJO DE GAS	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)
Si-Ti(iso)	aire	23
Si-Ti(iso)	N ₂	< 10
Si-Ti(iso)	nínguno*	83

aire atmosférico

Se observa que los resultados dependen fuertemente de la atmósfera gaseosa

empleada en el proceso de secado. En los casos en que la calcinación se realizó en una corriente gaseosa el flujo de gas fue 30 ml/min. Para la muestra Si-Ti(iso) calcinada con flujo de aire el resultado de área superficial fue 23 m²/g. Cuando este resultado es comparado con el obtenido cuando la muestra es calcinada en N₂, se observa un dramático decremento. Estos resultados indican que el oxígeno contribuye a la combustión de residuos orgánicos creando porosidad adicional en la superficie del óxido. Al comparar estos resultados con el obtenido cuando la muestra es calcinada en condiciones atmosféricas, (83 m²/g) se observa que el flujo de oxígeno también es un factor importante en el proceso de secado. En general las muestras calcinadas a 873 K presentan sinterización, dando como resultados valores de área superficial inferiores a 10 m²/g, excepto para Si-Ti(iso) cuyo valor fue 16 m²/g.

c) XEROGELES CALCINADOS A 773 K EN AIRE ATMOSFERICO

Como parte del estudio de área superficial también se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ de los xerogeles calcinados a 773 K en aire atmosférico, con base en los resultados obtenidos en las muestras Si-Ti(iso) (ver tabla 7.7). Las isotermas de los xerogeles preparados a partir del precursor de Ti Ti(OPrⁱ)₄ se muestran en las figuras 7.29 y 7.30, se obtuvieron isotermas del Tipo I. Las isotermas de los xerogeles preparados a partir del precursor Ti(OEt)₄ se muestran en las figuras 7.31 y 7.32. Los resultados del área superficial, valores de C, volumen de poro y radio de poro promedio de los xerogeles se presentan en la tabla 7.8.

Los resultados obtenidos de área superficial de los xerogeles preparados con Ti(OEt)₄ están en un intervalo de 0.437 - 0.636 m²/g, se observa en las isotermas de adsorción (ver figuras 7.33 y 7.34), que el volumen adsorbido por estos xerogeles es muy pequeño, en comparación con el de los xerogeles obtenidos a partir de Ti(OPrⁱ)₄. Para los xerogeles preparados con Ti(OPrⁱ)₄ se observa un considerable incremento de área superficial (intervalo de 2.1 - 200.6 m²/g) y una disminución en el radio de poro promedio, específicamente en los xerogeles Si-Ti(acac) (0.73 nm) y Si-Ti(iso) (0.85 nm). Resultados representativos de los xerogeles calcinados a 773 K se presentan en la tabla 7.8.

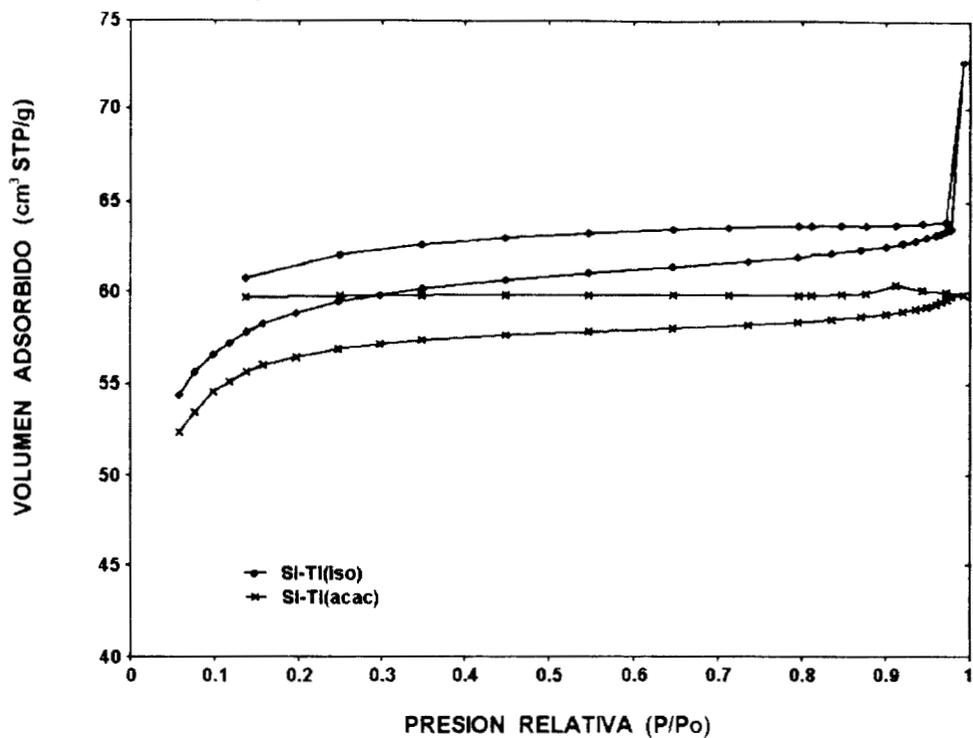


Figura 7.29. Isothermas de Adsorción de N₂ (77 K) para xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(ISO) calcinados a 773 K, preparados con Ti(OPrⁱ)₄.

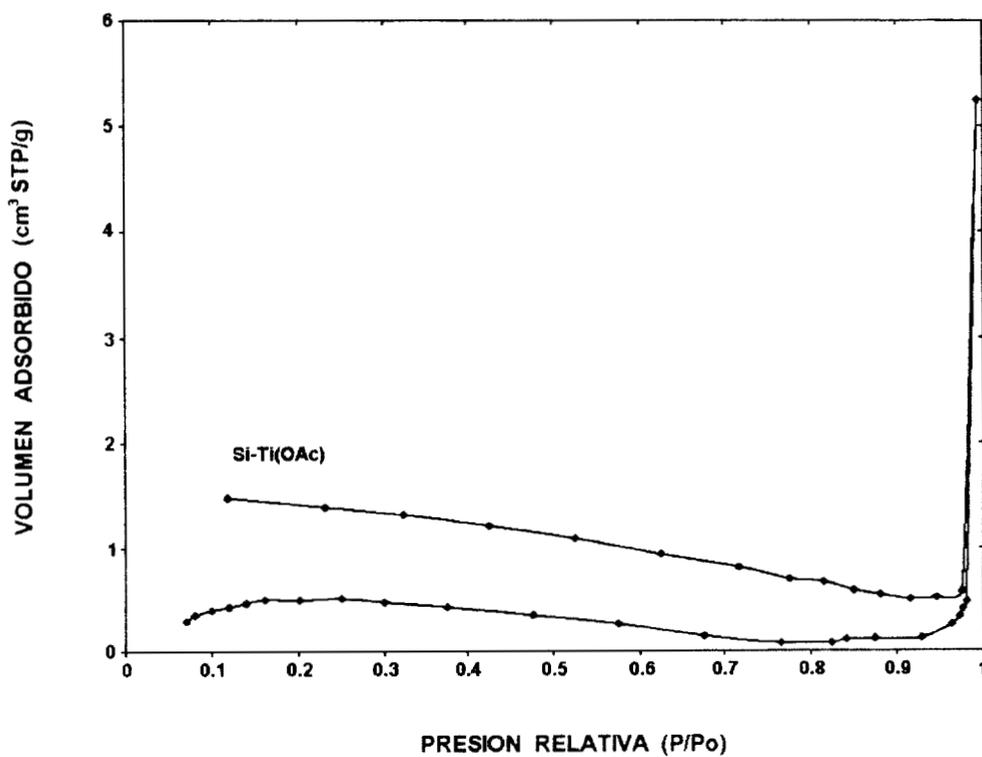


Figura 7.30. Isotherma de Adsorción de N₂ (77 K) para el xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K, preparado con Ti(OPrⁱ)₄.

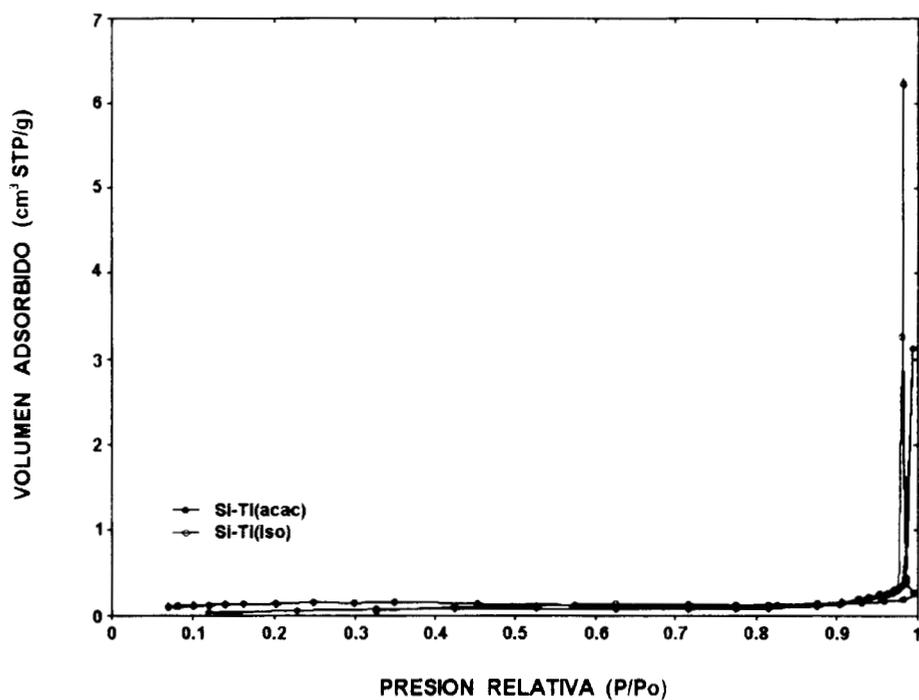


Figura 7.31. Isothermas de Adsorción de N₂ (77 K) para xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) calcinados a 773 K, preparados con Ti(OEt)₄.

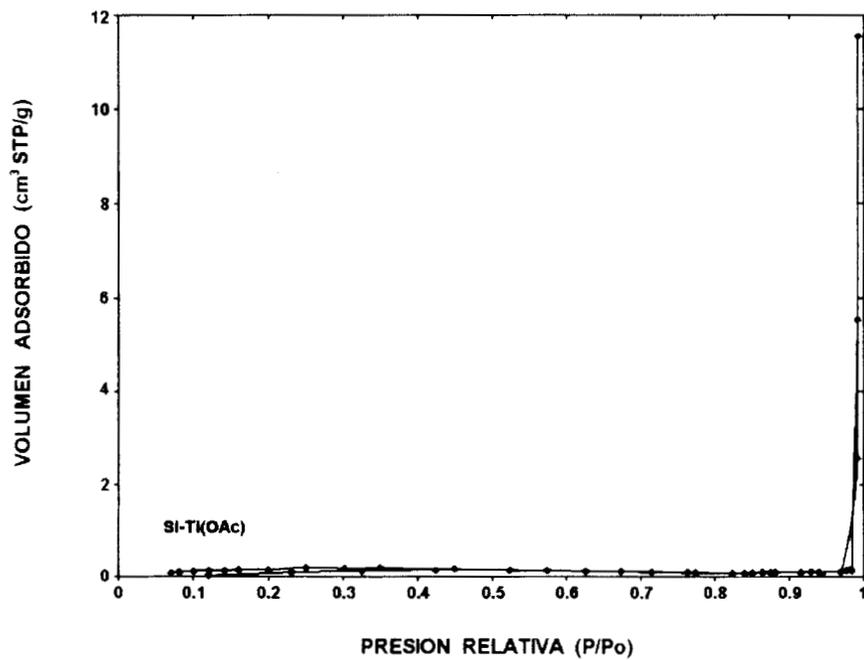


Figura 7.32. Isotherma de Adsorción de N₂ (77 K) para el xerogel Si-Ti(OAc), calcinado a 773 K, preparado con Ti(OEt)₄.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC y los resultados de la tabla 7.8, utilizando N₂ como adsorbato, son sólidos microporosos los xerogeles: Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) ambos preparados con Ti(OPrⁱ)₄, tal como se mencionó en la sección 7.4.

Tabla 7.8. Area Superficial BET (Sa), constante C y volumen de poro (Vp), valores para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.

PRECURSOR	MUESTRA	Sa (m ² /g)	C	Vp (cm ³ /g)	RADIO DE PORO PROMEDIO (nm)
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	< 1	123.3	2.5 x 10 ⁻⁵	2.68
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)	192	111.0	0.0643	0.73
	Si-Ti(iso)	201	117.2	0.0657	0.85

Comparando las figuras 7.29 y 7.31, se observa que hay una gran diferencia entre los volúmenes adsorbidos en los xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso). En los xerogeles en que Ti(OPrⁱ)₄ (fig.7.29), el volumen adsorbido fue muy grande. La estructura superficial de estos sólidos se asemeja más a la de SiO₂. Interpretamos estos resultados como una incorporación homogénea de TiO₂ en la red de SiO₂, de tal forma que la estructura del mismo no se altera demasiado con respecto a SiO₂ puro. Esto no ocurre en las muestras preparadas con Ti(OEt)₄ (fig. 7.31). Con estos resultados demostramos que la estructura molecular del precursor de Ti es determinante en la estructura de los óxidos finales.

A partir de los datos de las isotermas de desorción se construyeron las curvas de distribución del tamaño de poro, de los xerogeles preparados con Ti(OPrⁱ)₄, reportados en la tabla 7.8, ver figuras 7.33 y 7.34.

Aplicamos el método de Horváth-Kawazoe (HK) [199], al xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K para determinar la distribución del tamaño de poro en la zona de microporosidad, ver figura 7.35. Los resultados se reportan en la tabla 7.9.

Tabla 7.9. Area Superficial Langmuir, volumen de poro (Vp), y radio de poro, valores para el xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K.

PRECURSOR	MUESTRA	AREA (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	RADIO DE PORO PROMEDIO (nm)
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(iso)	380.7	0.122	0.711

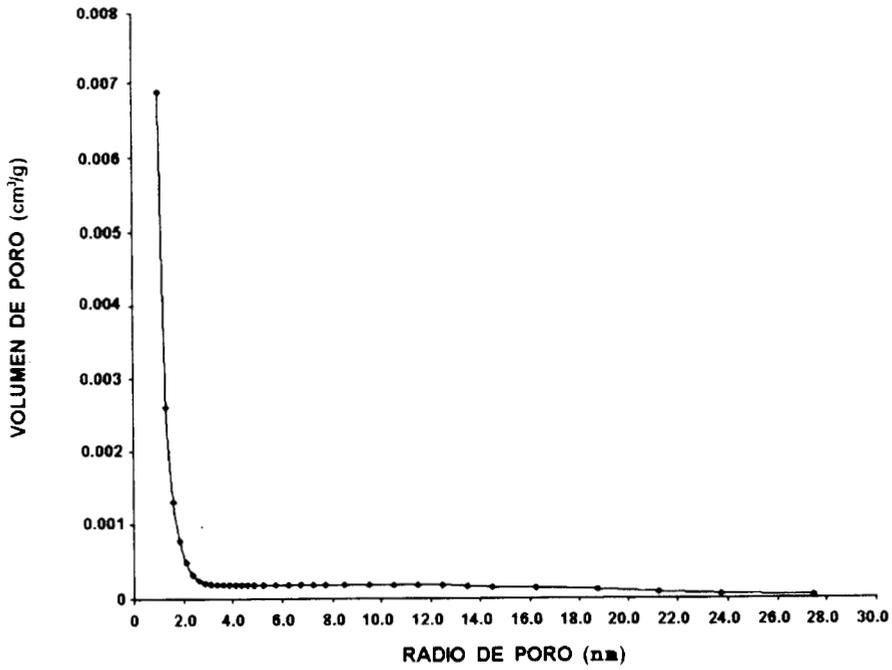


Figura 7.33. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(acac), preparado con $Ti(OPr)_4$.

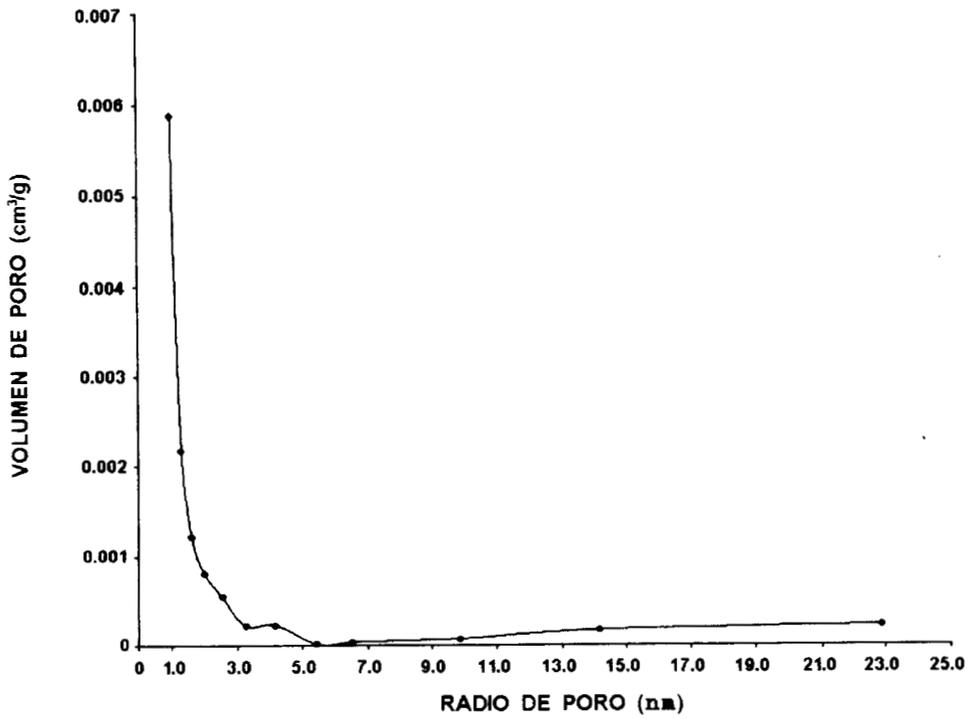


Figura 7.34. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(iso), preparado con $Ti(OPr)_4$.

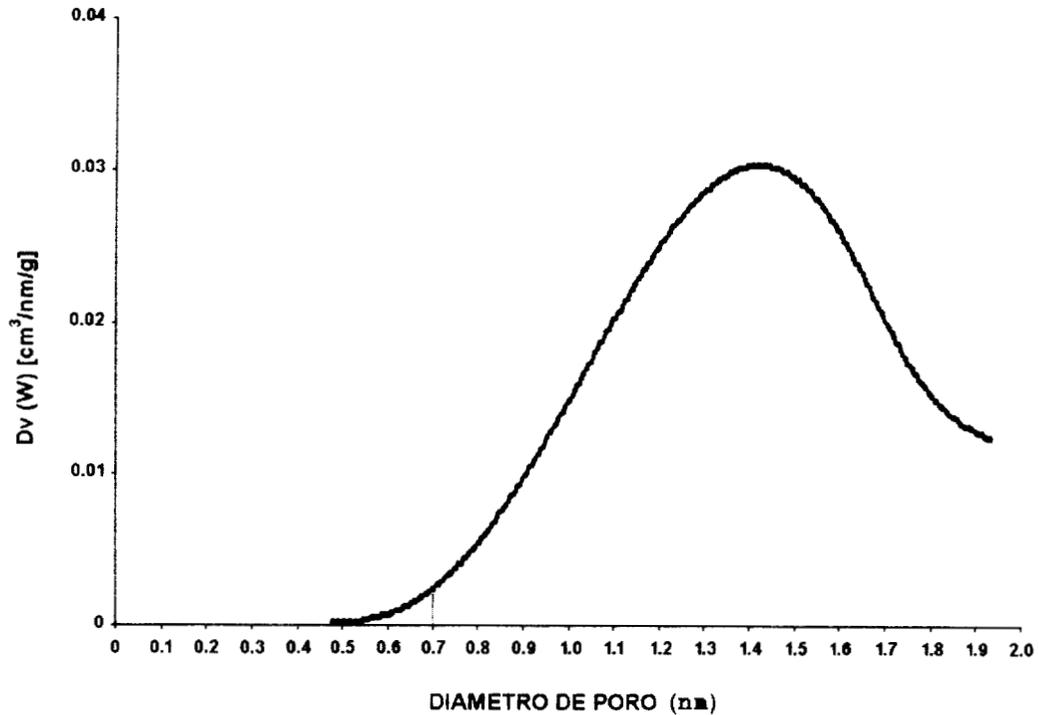


Figura 7.35. Distribución del tamaño de poro a partir del modelo de Horváth-Kawazoe, del xerogel Si-Ti(iso) preparado con $Ti(OPr)_4$.

En la figura 7.35 se observa que la mayor proporción de microporos son supermicroporos y una pequeña proporción de ultramicroporos [37].

7.6.2 CO_2 A 273 K COMO ADSORBATO

Durante muchos años el adsorbato más utilizado fue el N_2 a 77 K. Recientemente se han realizado mediciones de adsorción con CO_2 a 273 K, para lo cual Bottani *et. al.* [200] recomiendan que para hacer una interpretación adecuada de este tipo de datos se debe tener una buena idea del área y/o el volumen ocupado por una molécula. El CO_2 se usa como adsorbato porque su isoterma de adsorción es muy sensible a la presencia de grupos polares o iones en la superficie del sólido [201]. Sharp [202], reporta que geles secos obtenidos a partir de TEOS y ácidos carboxílicos, a menudo presentan buena porosidad; sin embargo, el N_2 a 77 K no la cuantifica, aparentemente debido a que los tamaños de poro son extremadamente pequeños, por lo que utilizó CO_2 a 195 K. Nair *et.*

al. [203], concluyen que la utilización de N_2 como adsorbato no es conveniente para la determinación de la distribución del tamaño de poro de muestras microporosas de SiO_2 , y que la adsorción con CO_2 es mayor y más rápida en este tipo de materiales microporosos debido a su temperatura de adsorción que es más alta, y a su tamaño molecular ligeramente menor. Ackerman *et. al.* [204], realizaron un estudio comparativo de isothermas de adsorción sobre un aluminosilicato, utilizando como adsorbatos: N_2 a 77 K, y CO_2 a 273 K, y reportaron que una muestra que contiene 100% de Si adsorbe ≈ 1.6 veces lo que adsorbe una muestra que contiene únicamente 50% de Si, y que ambas muestras tienen una área superficial muy similar. El incremento de adsorción de la muestra con 100% de Si es resultado de un elevado potencial de adsorción por el pequeño diámetro de poro de la muestra. Yoshiola *et. al.* [205], realizaron un estudio sobre membranas ultramicroporosas de sílice, al determinar el radio de poro, concluyen que el CO_2 interactúa más fuertemente con la superficie de la sílice que el N_2 , además, también el CO_2 tiene una atracción uniforme en poros pequeños, donde el N_2 tiene poca atracción a ninguna. Los cálculos al utilizar CO_2 como adsorbato se hicieron usando un área de sección transversal de $CO_2 = 19.5 \text{ \AA}^2$ [206].

Las isothermas de los óxidos preparados a partir de $Ti(OPr)_4$ se muestran en la figura 7.36 y las isothermas de los óxidos preparados a partir de $Ti(OEt)_4$ se muestran en la figura 7.37. En todos los casos se obtuvieron isothermas de Tipo I. Los resultados del área superficial, los valores de C, el volumen de poro y el radio de poro promedio, para todos los xerogeles se reportan en la tabla 7.10.

Si analizamos las isothermas de los óxidos preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, se observa que el volumen adsorbido por las muestras Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc) aumenta y en el caso de la muestra Si-Ti(acac) disminuye ligeramente. Un comportamiento homogéneo se observa en las isothermas de los óxidos preparados a partir de $Ti(OEt)_4$, ya que en todos los casos el volumen adsorbido aumenta, si se les compara con el volumen adsorbido que presentan cuando se utilizó N_2 como adsorbato (ver figuras 7.31 y 7.32). Los resultados obtenidos de área superficial de los xerogeles preparados con $Ti(OEt)_4$ están en un intervalo de 45 - 63 m^2/g . Para los xerogeles preparados con $Ti(OPr)_4$ se observa un

considerable incremento de área superficial (intervalo de 144 - 302 m²/g), pero también un aumento en el radio de poro promedio, específicamente en los xerogeles Si-Ti(acac) (1.29 nm) y Si-Ti(iso) (1.32 nm). En el caso del Vp de la muestra Si-Ti(OAc) (3.1×10^{-2} cm³/g) permite obtener su radio de poro promedio (1.82 nm). Los resultados de éstas muestras se presentan en la tabla 7.10.

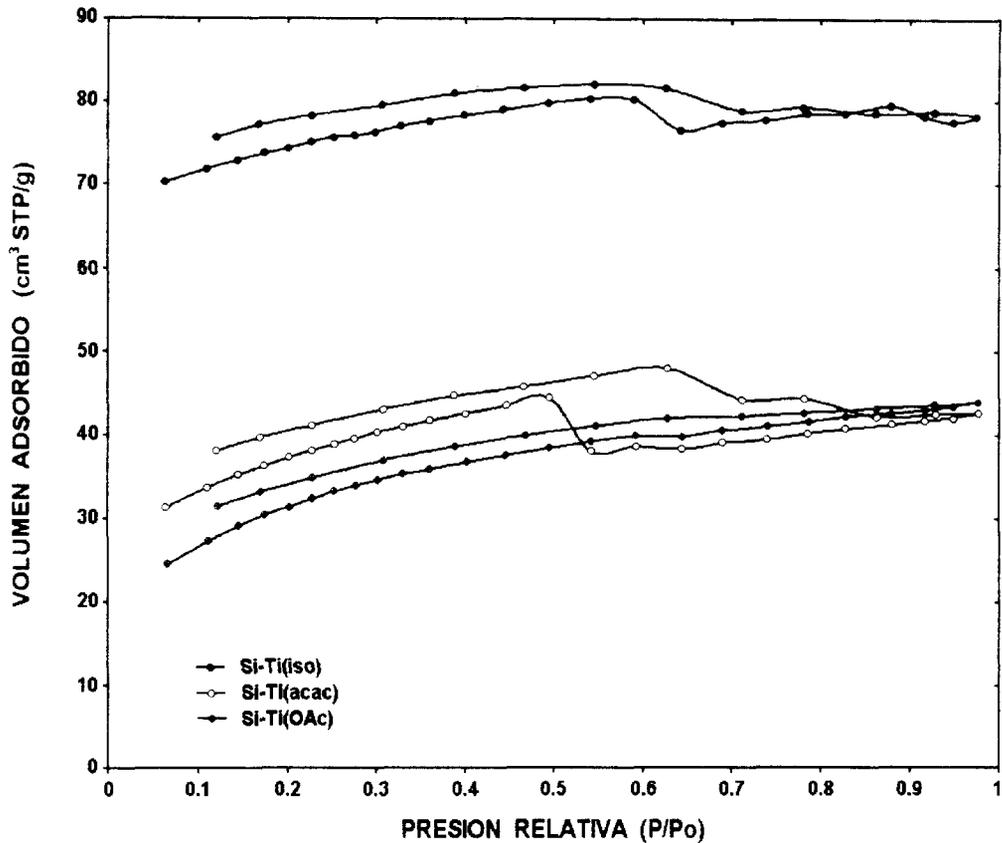


Figura 7.36. Isotermas de Adsorción de CO₂ (273 K) para xerogeles calcinados a 773 K, preparados con Ti(OPr)₄.

Tabla 7.10. Area Superficial BET (Sa), constante C y volumen de poro (Vp), valores para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.

PRECURSOR	MUESTRA	Sa (m ² /g)	C	Vp (cm ³ /g)	RADIO DE PORO PROMEDIO (nm)
Ti(OPr) ₄	Si-Ti(acac)	164	110.4	0.0163	1.29
	Si-Ti(iso)	302	39.8	0.0112	1.32
	Si-Ti(OAc)	144	469.2	0.0310	1.82

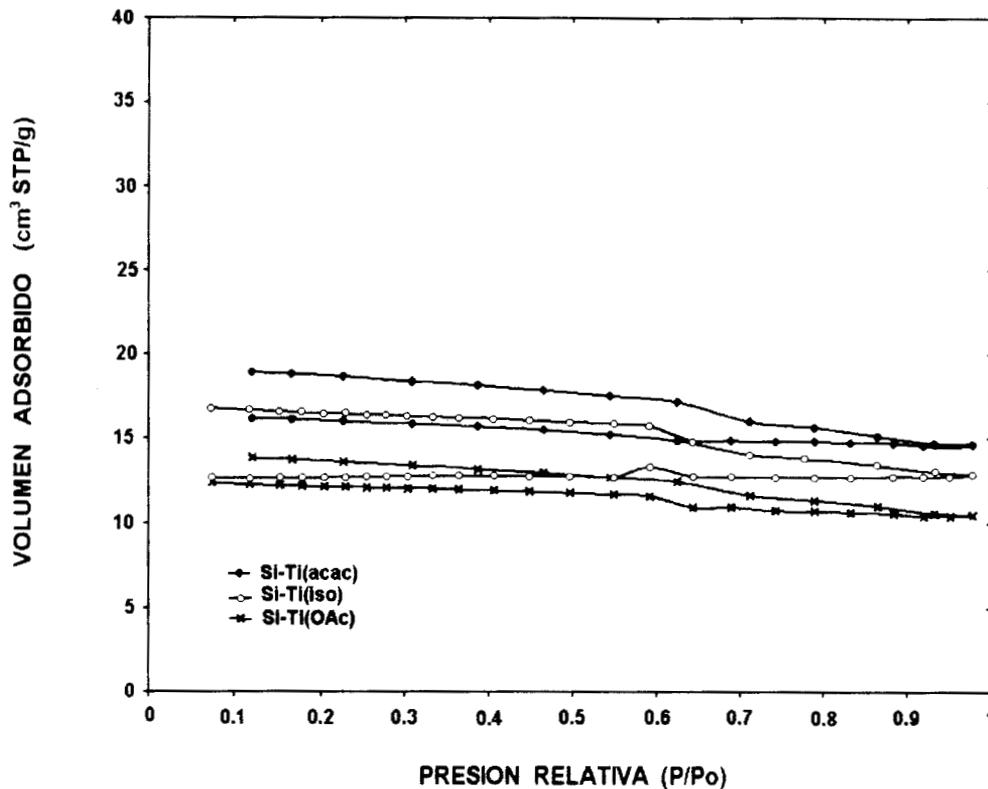


Figura 7.37. Isotermas de Adsorción de CO₂ (273 K) para xerogeles calcinados a 773 K, preparados con Ti(OEt)₄.

Los resultados obtenidos de área superficial permiten observar que los óxidos preparados a partir de Ti(OPr')₄ tienen un área superficial mayor que la de los óxidos preparados a partir de Ti(OEt)₄. Si consideramos el radio de poro promedio, los tres xerogeles analizados obtenidos a partir Ti(OPr')₄, son sólidos microporosos.

Es importante notar también que en las muestras preparadas a partir de Ti(OPr')₄ el área es proporcional al tamaño de las moléculas empleadas como agentes quelantes. Así, área de Si-Ti(OAc) < área de Si-Ti(acac) < área de Si-Ti(iso).

En un estudio previo del sol A2 [207] (el cual se utilizó en la preparación de los soles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso)), a partir del cual se prepararon membranas y películas soportadas, se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción con N₂ y CO₂. La isoterma

con N₂ es característica del tipo II y la isoterma con CO₂ es característica del tipo I. Aún cuando el diámetro cinético del CO₂ (0.34 nm) no es muy diferente que el del N₂ (0.396 nm), la diferencia en la forma de las isotermas refleja las limitaciones cinéticas de adsorción a bajas temperaturas, en los pequeños poros de las películas analizadas. Se reporta un comportamiento similar en isotermas de adsorción-desorción con N₂ y CO₂ realizado sobre películas obtenidas a partir de soles de Si(OEt)₄ con 4-4'-bis(trietoxisilyl)bifenil [208]. Se han estudiado membranas no soportadas obtenidas de soles de Si-Ti, preparados con Si(OEt)₄ y Ti(OPr)₄, con HNO₃ y H₂O [17,209]. Las isotermas de adsorción son del tipo I y los diagramas de distribución de tamaño de poro, indican que son materiales microporosos. Delattre [210], estudió el sistema Si-Ti, preparado con Si(OEt)₄ y Ti(OBuⁿ)₄ utilizando acacH como agente estabilizante y HCl como catalizador. Al comparar las isotermas de N₂ a 77 K, con las obtenidas usando CO₂ a 273 K, reporta que en las isotermas con CO₂ se tiene un volumen adsorbido mayor, lo cual coincide con nuestros resultados.

A partir de los datos de las isotermas de desorción se construyeron las curvas de distribución del tamaño de poro, ver figuras 7.38 a 7.40. Al analizar estas figuras se observa que en todos los casos se tienen sólidos con una distribución estrecha de radio de poro. Los porcentajes de microporos y mesoporos se reportan en la tabla 7.11.

Tabla 7.11. Porcentajes de microporos y mesoporos para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.

PRECURSOR	MUESTRA	MICROPOROS (D < 2 nm) %	MESOPOROS (2 - 50 nm) %
Ti(OPr) ₄	Si-Ti(acac)	16.62	83.37
	Si-Ti(iso)	39.96	60.03
	Si-Ti(OAc)	39.77	60.22

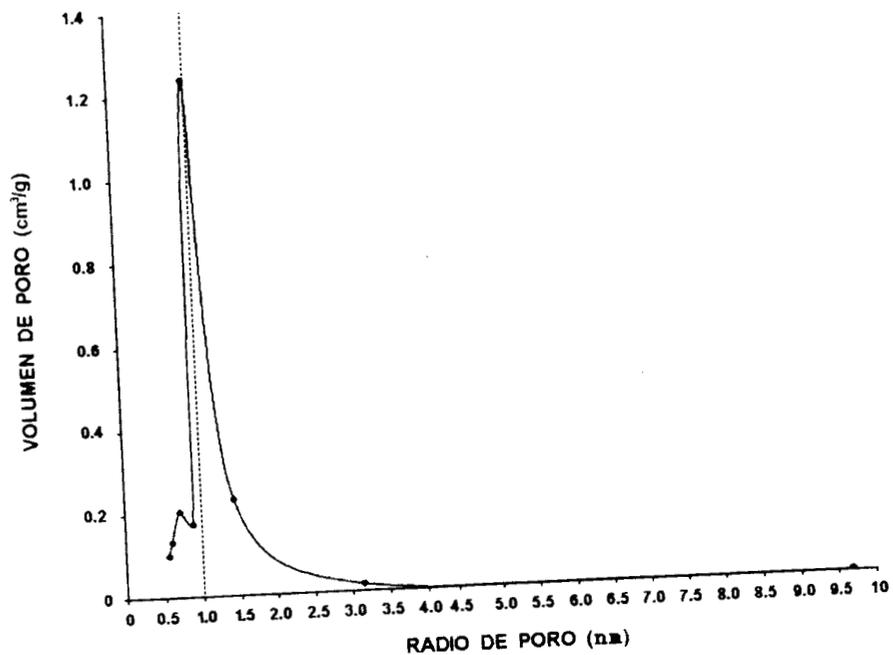


Figura 7.38. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(acac), preparado con $Ti(OPr^i)_4$.

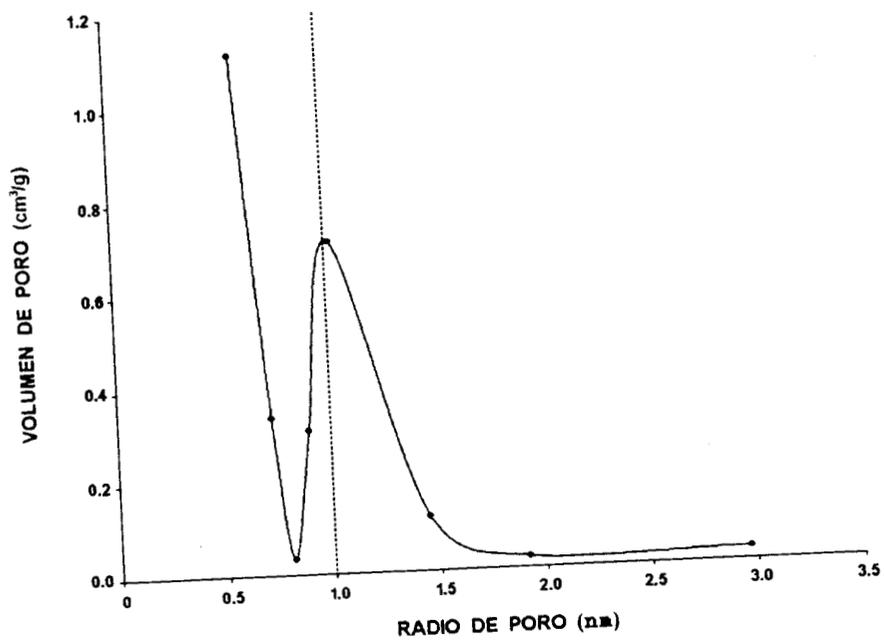


Figura 7.39. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(iso), preparado con $Ti(OPr^i)_4$.

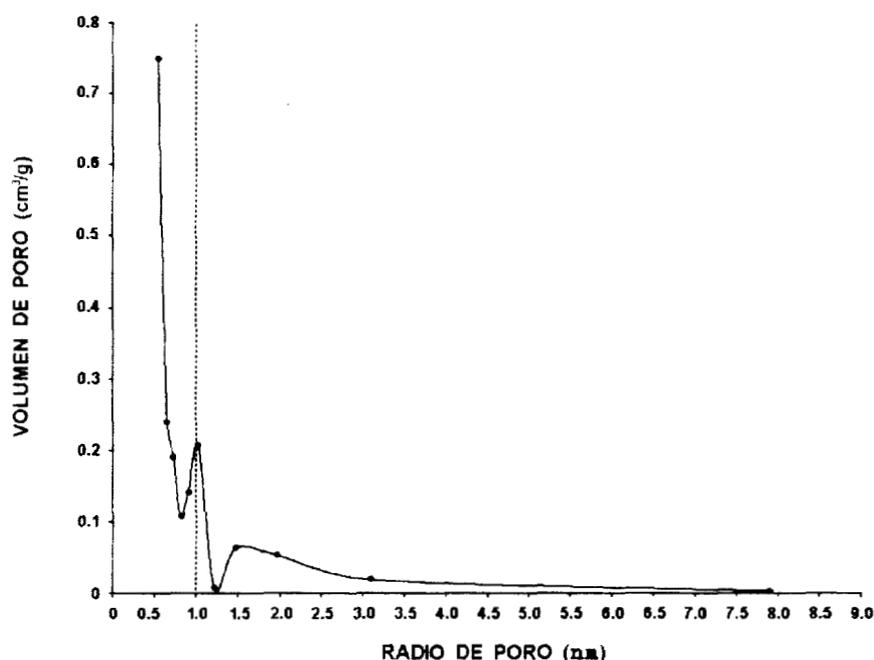


Figura 7.40. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(OAc), preparado con Ti(OPr)₄.

Estudios comparativos de isotermas de adsorción-desorción entre N₂ y CO₂ como adsorbatos, consideran que la diferencia entre ellos es la significativa afinidad entre el CO₂ y grupos orgánicos funcionales [211], aún cuando el CO₂ interactúa débilmente



7.41. Tipos de poros: a) poro aislado, b) poro con estructura de botella, c) poro continuo con estrangulamientos (conducto tipo tintero), d) poro tortuoso con rugosidad parcial en la superficie interna, y f) poro tipo embudo [214].

cuando se tienen grupos metilo incorporados [212], provocando una baja cantidad de CO₂ adsorbido. Plevaya et. al. [213], recomiendan comprobar las aparentemente bajas áreas de los materiales sol-gel determinadas con N₂, realizando estudios de adsorción con CO₂ a 273 K.

Las isotermas de las figuras 7.36 y 7.37 tienen un lazo no cerrado de histéresis, el cual es característico de estructuras porosas de tipo tintero, ver figura 7.41.

7.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA

7.7.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

Minehan *et. al.* [215] al estudiar el sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por MEB concluyen que las partículas porosas y compactas observadas, son producidas por una emulsificación de los precursores alcóxidos parcialmente hidrolizados. Yoldas [216] reporta una micrografía por MEB del SiO_2 calcinado a 773 K, obtenido a partir de la hidrólisis de TEOS con una cantidad de H_2O que implica que el contenido de óxido es de 93%, produce polímeros esféricos con un diámetro aproximado de 25 nm y concluye que esto es aplicable a sistemas de Ti, Al, etc. Posteriormente [217] realiza un estudio sobre la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y observa que los óxidos de Ti producidos, vía una policondensación hidrolítica con H_2O que contiene 5% de HNO_3 , y H_2O con 5% de NH_4OH (condiciones ácidas y básicas respectivamente) a 773 K. Sus morfologías mostraron dramáticas diferencias. La morfología del material formado bajo condiciones básicas contrasta con la morfología particularmente granular obtenida a partir de condiciones ácidas o neutras.

En nuestro caso se analizaron los xerogeles Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc), obtenidos a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como precursores de Ti. Los resultados de MEB de xerogeles calcinados a 773 K obtenidos a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se presentan en las figuras 7.42 a 7.44, correspondiendo a Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc) respectivamente.



Figura 7.42. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$.



Figura 7.43. Micrografía del xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$.



Figura 7.44. Micrografía del xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$.

Se observan partículas grandes labradas en facetas. En los tres casos la morfología es bien definida, mostrando diferentes formas, superficies lisas y llanas, y caras afiladas. Las partículas más pequeñas corresponden a los xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso), figuras 7.42 y 7.43. Las partículas más grandes se presentan en el xerogel Si-Ti(OAc), figura 7.44.

Las diferencias pueden ser atribuidas a: a) la etapa de prehidrólisis del precursor de Si en Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso), que permitieron controlar la condensación del Si como SiO_2 que resultó en la formación de pequeñas partículas en comparación con Si-Ti(OAc) y b) el tamaño y estructura del agente quelante empleado, ya que modifica significativamente la cinética del proceso hidrólisis-condensación.

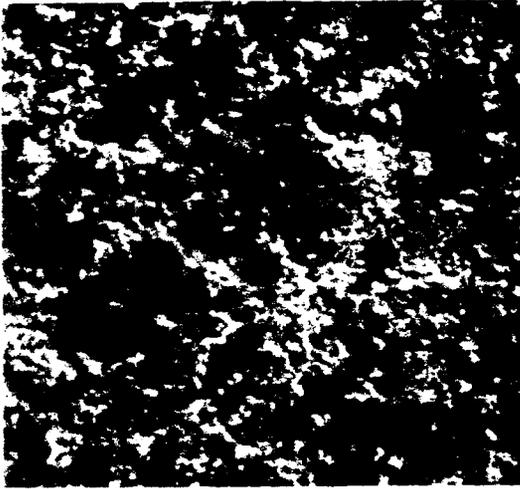


Figura 7.45. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$.

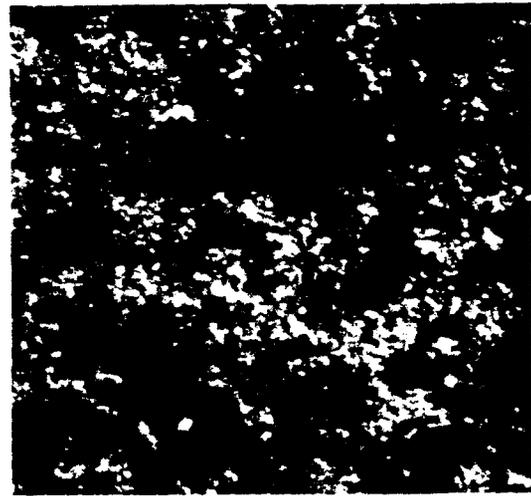


Figura 7.46. Micrografía del xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$.



Figura 7.47. Micrografía del xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K, obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$.

Los resultados de MEB de xerogeles calcinados a 773 K obtenidos a partir de $Ti(OPr)_4$ se presentan en las figuras 7.45 a 7.47, correspondiendo a Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc) respectivamente.

De manera similar a los xerogeles preparados a partir $Ti(OEt)_4$, al comparar los xerogeles preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, las partículas más pequeñas corresponden a los xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso), figuras 7.45 y 7.46. Las partículas más grandes se presentan en el xerogel Si-Ti(OAc), figura 7.47.

Considerando la gran diferencia en el tamaño de partícula como consecuencia de utilizar diferente agente quelante, se analizaron xerogeles obtenidos a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{acac})_2$ como precursor de Ti. En el primer caso se obtuvo un xerogel a partir de un sol prehidrolizado de Si, es decir, Si-Ti(acac) y en el segundo caso, el xerogel Si-Ti(acac-OAc) obtenido a partir de la reacción de esterificación.

Los resultados de MEB de xerogeles calcinados a 573 K se presentan en la figura 7.48, correspondiendo a Si-Ti(acac) y figura 7.49 a Si-Ti(acac-OAc).

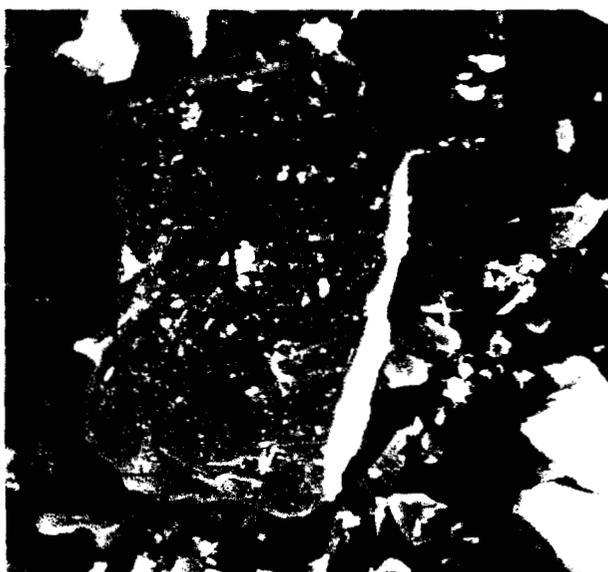


Figura 7.48. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 573 K en aire, obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{acac})_2$.

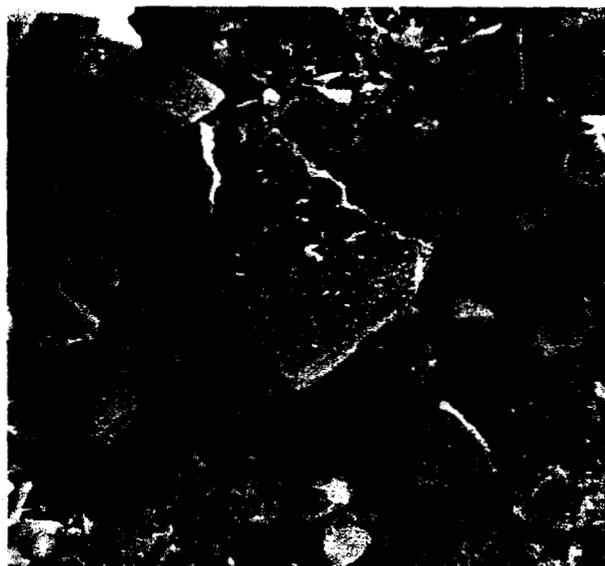


Figura 7.49. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 573 K en aire, obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{acac})_2$.

Se observan dos tipos de partículas, grandes y pequeñas partículas labradas en facetas. En ambos casos la morfología es bien definida, mostrando diferentes formas, superficies lisas y llanas, y caras afiladas. Las partículas pequeñas en Si-Ti(acac) son de $25\ \mu\text{m}$ y las grandes de $80\ \mu\text{m}$. Para el Si-Ti(acac-OAc), las partículas más pequeñas son en promedio de un tamaño de $40\ \mu\text{m}$ y las grandes son de $150\ \mu\text{m}$. Las diferencias pueden ser atribuidas a: a) la etapa de prehidrólisis del precursor de Si en Si-Ti(acac) que permitieron controlar la condensación del Si como SiO_2 que resultó la formación de pequeñas partículas en comparación con Si-Ti(acac-OAc) y, b) el efecto del agente quelante empleado que fue acacH en Si-Ti(acac) y acacH y HOAc en Si-Ti(acac-OAc).

El tamaño y estructura del agente quelante modifica significativamente la cinética del proceso hidrólisis-condensación.

Los resultados para los sólidos calcinados a 873 K aparecen en las figuras 7.50 y 7.51. Ahora se observan partículas de tres tamaños. Para el Si-Ti(acac) (figura 7.50). Las partículas pequeñas son también de 25 μm . El nuevo tamaño de partícula es de 50 μm y son el resultado de la sinterización de las primeras. Las partículas más grandes son de 180 μm . Para Si-Ti(acac-OAc) (figura 7.51) las nuevas partículas son de 70 μm .



Figura 7.50. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K en aire, obtenido a partir de $\text{Ti(OPr)}_2(\text{acac})_2$.



Figura 7.51. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 873 K en aire, obtenido a partir de $\text{Ti(OPr)}_2(\text{acac})_2$.

Se observan cambios en el tamaño de las partículas cuando los xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(acac-OAc) son calcinados a 1173 K. Los resultados se pueden ver en las figuras 7.52 y 7.53, respectivamente.

Los tamaños de partículas en estos casos son 40 μm , 75 μm y 150 μm . Estudios previos de difracción de rayos X de estos polvos han demostrado que son amorfos, cuando estos se calinan a 1173 K.



Figura 7.52. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 1173 K en aire, obtenido a partir de $Ti(OPr^i)_2(acac)_2$.



Figura 7.53. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 1173 K en aire, obtenido a partir de $Ti(OPr^i)_2(acac)_2$.

7.7.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET)

Scherer *et. al.* [218] reportan un estudio sobre el sistema TiO_2-SiO_2 de muestras calcinadas a 1503 K, con un contenido de Ti entre 8 y 12%, observan la presencia de titania cristalina (anatasa) por XRD, y por MET la presencia de una segunda fase cristalina de aproximadamente 13 nm de diámetro uniformemente distribuida en la matriz cristalina. James [182] reporta que un gel con una composición 80% en peso de SiO_2 y el resto de TiO_2 fue calcinado a 1273 K, y a esas condiciones por MET observa que la muestra tiene una microestructura extremadamente fina de poros muy pequeños. Minehan *et. al.* [215] estudiaron por MET el sistema TiO_2-SiO_2 con 7.3% de TiO_2 a 1348 K, observan partículas densas con un tamaño de poro promedio de 21 nm.

En nuestro caso analizamos por MET los siguientes xerogeles calcinados a 873 K: Si-Ti(acac) obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti, (ver figura 7.54) y Si-Ti(acac) obtenido a partir de $Ti(OPr^i)_2(acac)_2$ como precursor de Ti, ver figura 7.55.

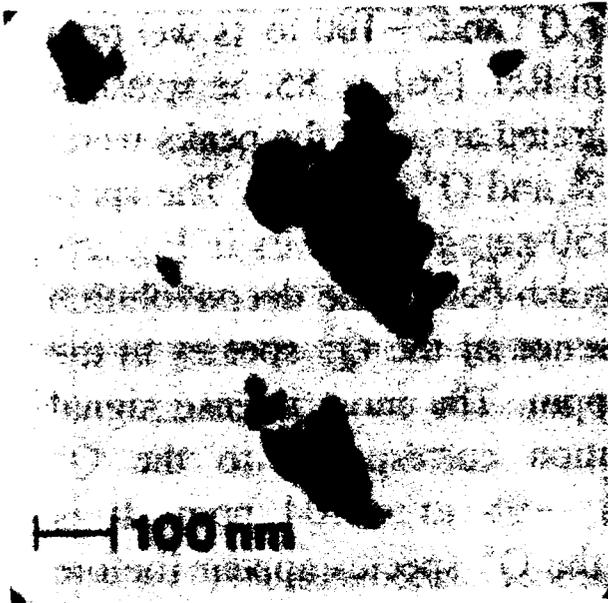


Figura 7.54. MET del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$.

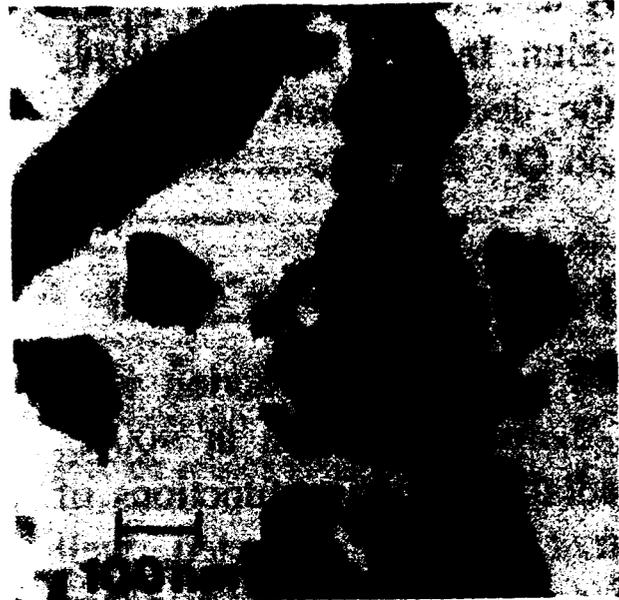


Figura 7.55. MET del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K obtenido a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{acac})_2$.

Las figuras 7.54 y 7.55 muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), de muestras calcinadas en aire a 873 K. La figura 7.54 muestra que las partículas son de forma indefinida, sin embargo son homogéneas. En la figura 7.55 puede observarse la distribución homogénea de componentes densos. De cualquier modo las muestras grabadas en facetas constituidas por pequeños granos no fueron tan frecuentes.

8. MEMBRANAS DE Si-Ti

8.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE Y SEPARACION

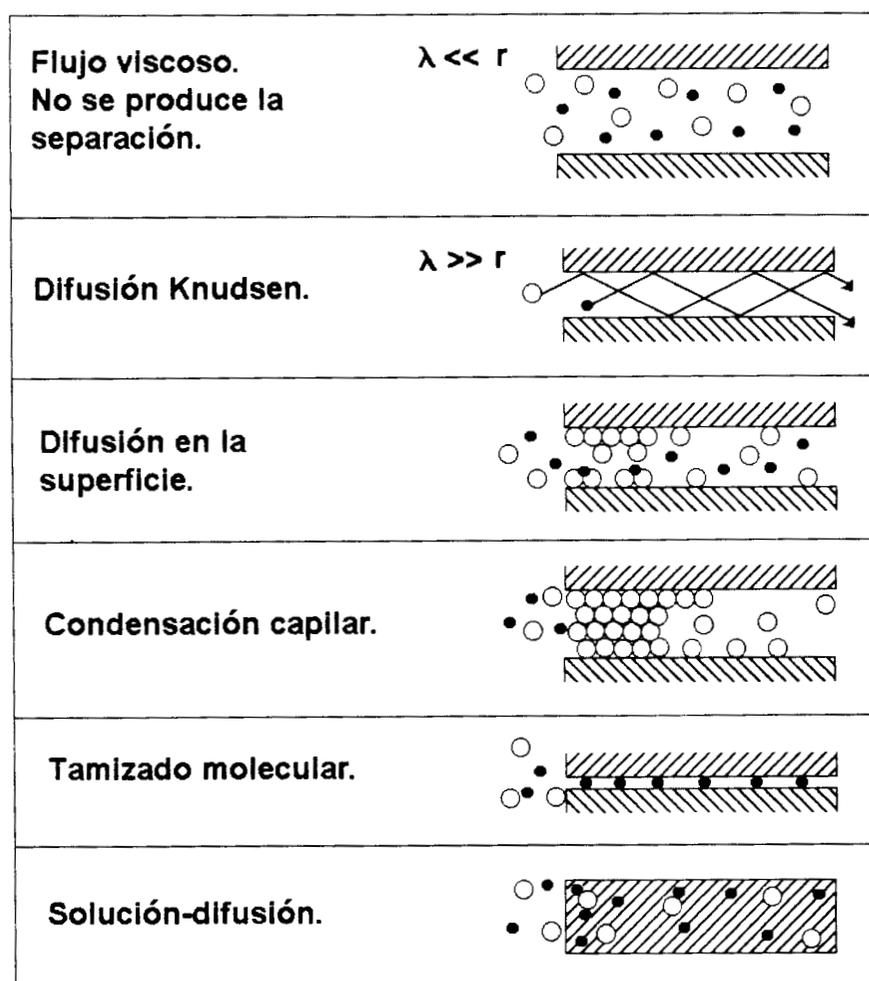
De acuerdo con los resultados de área superficial y porosidad reportados en la sección 7.6, las membranas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ son membranas inorgánicas porosas. Estos resultados son una confirmación de haber empleado una estrategia experimental adecuada para obtener sólidos porosos.

Tradicionalmente la Permeabilidad se reporta en unidades Barrers ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2\text{-seg-cmHg}$). En este trabajo las unidades utilizadas son: $(\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{-seg-cmHg})$, que diversos autores definen como "Permeance" [4,207,219], y que en nuestro trabajo definimos como Permeancia. La diferencia entre las unidades se debe a que se desconoce la máxima resistencia al transporte, la cual se asigna al espesor de la capa con que se cubre al soporte, cuyo espesor también se desconoce, ya que los soles a partir de los cuales vamos a depositar las membranas, presentan un modelo cinético de crecimiento racimo-racimo, y estos racimos inevitablemente penetran en el soporte [219]. Si se conociera el espesor de la capa entonces, la permeabilidad sería el producto de la permeancia por el espesor de la capa.

Los mecanismos de transporte y separación en membranas porosas se muestran en la figura 8.1. La separación de gases a través de membranas porosas, se puede llevar a cabo mediante una combinación de varios mecanismos de transporte ellos son: Flujo viscoso, Difusión Knudsen, Difusión en la superficie, Condensación capilar, Difusión en microporos y tamizado molecular [219]. El mecanismo de transporte [220] está determinado por: propiedades del gas (peso molecular, diámetro de colisión y características de adsorción), tamaño de poro, distribución del tamaño de poro y propiedades de la superficie porosa de la membrana, ver tabla 8.1

Tabla 8.1. Mecanismo de transporte en membranas porosas a partir del tamaño de poro [220].

MECANISMO DE TRANSPORTE	DIAMETRO DE PORO (nm)
Flujo viscoso	> 20
Difusión Knudsen	2 - 100
Difusión en la superficie	
Condensación capilar	
Difusión en microporos	< 2
Tamizado molecular	~ 0.5



λ = Trayectoria libre media de una molécula.

r = Diámetro de poro.

Figura 8.1. Mecanismos de transporte en membranas inorgánicas empleadas en la separación de gases [18,49,51].

8.1.1. FLUJO VISCOSO

Ocurre cuando las interacciones mutuas entre las moléculas del gas ocurren más frecuentemente que las colisiones entre las moléculas del gas y la pared. Esto se presenta si la trayectoria libre media de la molécula (λ) es mucho menor que el diámetro de poro. No se observa separación en los poros cuando se presenta flujo viscoso solamente.

$$F_V = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_m}{RTL} \quad (8.1)$$

donde:

F_V = Permeancia viscosa [$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg cm Hg}$]

ε = Porosidad

τ = Tortuosidad

r = Radio de poro [cm]

L = Espesor de la membrana [cm]

P_m = Presión media [cm Hg]

R = Constante de los gases [cal/mol K]

T = Temperatura [K]

η = Viscosidad del gas [dina seg/cm²]

La porosidad es la fracción de volumen no ocupado por la fase sólida [221], y se expresa mediante la ecuación 8.2.

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_S + V_V} \quad (8.2)$$

donde:

V_S = Volumen ocupado por el sólido

$V_S + V_V$ = Volumen total del material en polvo

La fracción de volumen de sólidos (V_S^*) [222] se determina a partir del índice de refracción de acuerdo con la relación de Lorentz-Lorenz, ecuación 8.3.

$$V_S^* = \frac{(N_f^2 - 1)/(N_f^2 + 2)}{(N_s^2 - 1)/(N_s^2 + 2)} \quad (8.3)$$

donde:

N_f = Índice de refracción de la película.

N_s = Índice de refracción del sustrato.

En principio, ε se puede estimar a partir de la ec. 8.3 usando los valores de los índices de refracción; sin embargo, se sabe que ocurre condensación de H_2O cuando los xerogeles y las películas microporosas de sílice obtenidas por el método sol-gel se exponen al medio ambiente. Por lo tanto, los índices de refracción se utilizan únicamente para propósitos comparativos, pero no se deben usar para calcular la porosidad de películas microporosas [223].

La tortuosidad es una medida de la sinuosidad, y se expresa por la ecuación 8.4.

$$\tau = \frac{L_{ef}}{L} \quad (8.4)$$

donde:

L_{ef} = distancia efectiva de los poros a ser recorrida [m]

L = espesor de membrana [m]

τ = Tortuosidad [207].

8.1.2. DIFUSION KNUDSEN

La difusión Knudsen ocurre cuando la trayectoria libre media de las moléculas del gas, es mayor que el radio de poro. En este mecanismo la frecuencia de colisiones entre las moléculas del gas es despreciable en comparación con la frecuencia de colisiones entre las moléculas y la pared. Si el mecanismo de transporte es la difusión Knudsen, la permeancia está dada por:

$$F_K = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{4rP}{3RT} (2/RT\pi M)^{1/2} \quad (8.5)$$

donde:

F_K = Permeancia Knudsen [cm^3/cm^2 seg cm Hg]

r = Radio de poro promedio [cm]

P = Presión estandard

T = Temperatura estandard

El factor de separación teórico Knudsen (α_{Kn}) [224] esta definido por:

$$\alpha_{Kn} = (M_B/M_A)^{1/2} \quad (8.6)$$

donde: M es el peso molecular de cada componente y $M_B > M_A$. Es evidente que cuando la diferencia entre los pesos moleculares de los gases a ser separados es baja, el factor de separación teórico Knudsen es muy bajo. Los factores de separación teóricos Knudsen se presentan en la tabla 8.2.

Tabla 8.2. Factores de separación teóricos Knudsen (α_{Kn}).

FACTOR DE SEPARACION	MEZCLA GASEOSA TEORICA					
	He/N ₂	He/C ₃ H ₆	He/CO ₂	N ₂ /C ₃ H ₆	N ₂ /CO ₂	C ₃ H ₆ /CO ₂
α_{Kn}	2.65	3.24	3.32	1.23	1.25	1.02

El factor de separación real para una mezcla binaria de gases A y B esta definido por:

$$\alpha_{AB} = \frac{x(1-y)}{y(1-x)} \quad (8.7)$$

donde x y y son las fracciones mol de A en las corrientes penetrada y rechazada respectivamente.

Para determinar cual es el mecanismo de transporte en gases puros [13], se utiliza el número de Knudsen:

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \quad (8.8)$$

donde:

λ = Trayectoria libre media de una molécula [nm].

r = radio de poro [nm].

$$\lambda = \frac{16\eta(\pi RT/2M)^{1/2}}{5\pi P_m} \quad (8.9)$$

donde:

λ = Trayectoria libre media de una molécula [m].

η = Viscosidad del gas [N seg/m²]

P_m = Presión media [N/m²]

R = Constante de los gases [= 8.314 J/mol K]

T = Temperatura [K]

M = Peso molecular [g/mol]

Los resultados de la trayectoria libre media de los gases utilizados se reporta en la tabla 8.3.

Tabla 8.3. Trayectoria libre media (λ) de los gases utilizados.

GAS	λ (nm)
He	5.3356
N ₂	1.9328
CO ₂	1.3409
C ₃ H ₆	0.8090

De acuerdo a la literatura [13]

Si $Kn \ll 1$, la separación se lleva a cabo a partir de flujo viscoso.

Si $Kn \gg 1$, la separación se lleva a cabo a partir de difusión Knudsen.

Si $Kn \sim 1$, (y para gases puros) se supone que flujo viscoso y difusión Knudsen son aditivos.

A partir de los factores de separación teóricos Knudsen reportados en la tabla 8.2,

la separación puede llevarse a cabo por difusión Knudsen en las mezclas gaseosas: He/N₂, He/C₃H₆ y He/CO₂. Y puede presentarse un efecto combinado de flujo viscoso y difusión Knudsen para las mezclas N₂/C₃H₆ y N₂/CO₂ y C₃H₆/CO₂.

Se determinó el número de Knudsen para los gases puros, utilizando los radios de poro promedio de las tablas 7.6 (N₂ como adsorbato) y 7.10 (CO₂ como adsorbato), los resultados se presentan en las tablas 8.4 y 8.5 respectivamente.

Tabla 8.4. Número de Knudsen (Kn) para los gases puros (N₂ como adsorbato).

PRECURSOR	MUESTRA	He	N ₂	CO ₂	C ₃ H ₆
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	6.3	2.3	1.6	0.96
	Si-Ti(OAc)	4.3	1.3	1.1	0.65
Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂	Si-Ti(IP)(acac)	6.2	2.2	1.5	0.94
	Si-Ti(IP)(OAc)	6.2	2.2	1.5	0.94

Tabla 8.5. Número de Knudsen (Kn) para los gases puros (CO₂ como adsorbato).

PRECURSOR	MUESTRA	He	N ₂	CO ₂	C ₃ H ₆
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)	4.1	1.5	1.0	0.62
	Si-Ti(iso)	4.0	1.4	1.0	0.61
	Si-Ti(OAc)	2.9	1.0	0.73	0.44

8.1.3. DIFUSION EN LA SUPERFICIE

Este mecanismo de transporte es importante cuando un número significativo de moléculas del gas son adsorbidos sobre la superficie del poro y después se transportan de un lugar a otro en la dirección de decrecimiento de la concentración. La eficiencia de separación de una membrana puede ser fuertemente influenciada por este mecanismo. Los dos factores más importantes que gobiernan la difusión en la superficie son: la adsorción y la movilidad de las moléculas. Hwang y Kammermeyer [23] desarrollaron un modelo que describe la difusión en la superficie en membranas porosas.

$$F_s = \frac{1}{(MT)^{1/2}} (A + BTe^{AT}) \quad (8.10)$$

donde:

F_s = Permeancia en la Superficie [$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg cm Hg}$]

A = Parámetro Knudsen, constante que permite correlacionar datos experimentales [$\text{gmol K}^{1/2}/[\text{cm}^2 \text{ seg cm Hg}]$]

B = Coeficiente de flujo en la superficie [$\text{gmol}^{1/2}/[\text{K}^{1/2} \text{ cm}^2 \text{ seg cm Hg}]$]

Δ = Es una medida de la energía de interacción gas-sólido [K]

A partir de la ecuación 8.10, se determinó el factor de separación ideal, para las mezclas gaseosas utilizadas, ver tabla 8.6.

Tabla 8.6. Factores de separación Ideales por difusión en la superficie .

FACTOR DE SEPARACION	MEZCLA GASEOSA TEORICA					
	He/N ₂	He/C ₃ H ₆	He/CO ₂	N ₂ /C ₃ H ₆	N ₂ /CO ₂	C ₃ H ₆ /CO ₂
F_{SA}/F_{SB}	2.51	0.13	2.01	0.05	0.80	14.9

Para determinar la fracción de difusión en la superficie, se utiliza:

$$X_{FS} = \frac{(BTe^{\Delta/T})}{(MT)^{1/2}} \quad (8.11)$$

Los resultados de la fracción de difusión en la superficie de los gases utilizados, se reportan en la tabla 8.7. Se observa que el flujo en la superficie es una cantidad apreciable a la temperatura de trabajo (423 K), ya que en el caso del He es del 16.6 % del flujo total, pero en el C₃H₆ es del 100 %.

Tabla 8.7. Fracción de difusión en la superficie.

GAS	X_{FS}
He	0.1664
N ₂	0.2324
CO ₂	0.4761
C ₃ H ₆	1.00

8.1.4. DIFUSION EN MICROPOROS

Este mecanismo de transporte se lleva a cabo en membranas con un diámetro menor de 2 nm. En un sistema microporoso, pueden distinguirse pocas situaciones diferentes de acuerdo con la naturaleza de las interacciones de la molécula del gas con la pared. El comportamiento del transporte cambiará tanto como cambie la relación de los diámetros de las moléculas del gas y del poro. Situaciones típicas se describen en la figura 8.2.

Para determinar cuando se presentan las situaciones mostradas en la figura 8.2, es necesario cuantificar la relación entre el radio de poro y el diámetro cinético del gas más pequeño (r/σ_{KA}). Los diámetros cinéticos de los gases utilizados se presentan en la tabla 8.8.

Tabla 8.8. Diámetros cinéticos (σ) de los gases utilizados [225].

GAS	σ (nm)
He	0.26
N ₂	0.364
CO ₂	0.33
C ₃ H ₆	0.45

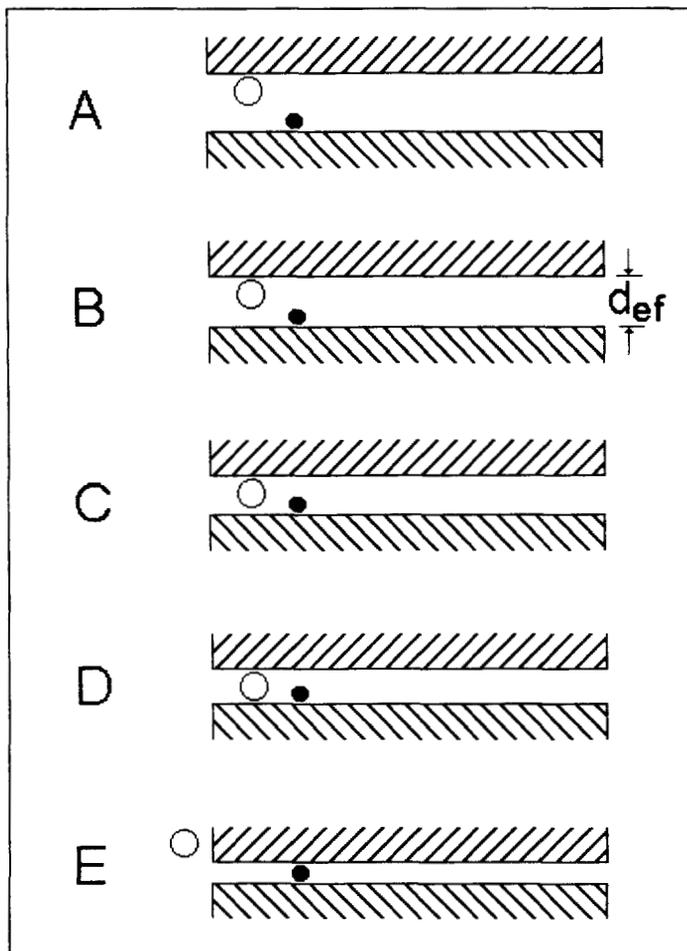
A.- (r/σ_{KA}) = 3. Esta situación se presenta en el límite entre la región micro y mesoporosa. En la región central del poro, las moléculas del gas pueden moverse libremente (difusión Knudsen). Las moléculas adsorbidas se difunden en la superficie, donde el calor de adsorción aumenta por la pared opuesta.

B.- (r/σ_{KA}) = 2. En el centro del poro las moléculas se comportan por difusión Knudsen y pueden pasar una a otra, sin embargo no están realmente libres. El calor de adsorción y la movilidad de las moléculas grandes aumentan, mientras que el tamaño del poro disminuye.

C.- $(r/\sigma_{KA}) = 1.24$. Los gases no pueden pasar ambos a la vez y las diferencias en la penetración son mayores, están determinadas por diferencias en la adsorción y movilidad.

D.- $(r/\sigma_{KA}) = 1.09$. Cuando el diámetro efectivo de poro (d_{ef}) es menor que la suma de los diámetros cinéticos de ambos gases, ambos gases pueden entrar al poro si este es cilíndrico pero no pueden pasar uno a otro, por lo tanto las moléculas pueden tener una fuerte influencia mutua sobre su penetración.

E.- $(r/\sigma_{KA}) = 0.9$. Cuando el diámetro del poro es igual al diámetro cinético del gas más pequeño. Las moléculas del gas con diámetro cinético mayor no pueden entrar al poro.



Este fenómeno se conoce como exclusión por tamaño o tamizado molecular. El resultado en esta situación es una separación infinita entre ambos gases.

Se determinó la relación (r/σ_{KA}) para los gases puros, utilizando los radios de poro promedio de las tablas 7.6 (N_2 como adsorbato) y 7.10 (CO_2 como adsorbato), los resultados se presentan en la tabla 8.9 y 8.10 respectivamente.

Figura 8.2. Situaciones típicas en el mecanismo de Difusión en microporos.

Tabla 8.9. Relación (r/σ_{KA}) para los gases puros (N_2 como adsorbato).

PRECURSOR	MUESTRA	He	N_2	CO_2	C_3H_6
$Ti(OEt)_4$	Si-Ti(acac)	3.2	2.3	2.5	1.8
	Si-Ti(OAc)	4.7	3.4	3.7	2.7
$Ti(OPr^i)_2(acac)_2$	Si-Ti(IP)(acac)	3.3	2.4	2.6	1.9
	Si-Ti(IP)(OAc)	3.3	2.4	2.6	1.9

Tabla 8.10. Relación (r/σ_{KA}) para los gases puros (CO_2 como adsorbato).

PRECURSOR	MUESTRA	He	N_2	CO_2	C_3H_6
$Ti(OPr^i)_4$	Si-Ti(acac)	4.9	3.5	3.9	2.9
	Si-Ti(iso)	5.0	3.6	4.0	3.0
	Si-Ti(OAc)	7.0	5.0	5.5	4.0

También se cuantificó la relación (r/σ_{KA}) de las mezclas binarias, utilizando los radios de poro promedio de las tablas 7.6 (N_2 como adsorbato) y 7.10 (CO_2 como adsorbato), los resultados se presentan en la tabla 8.11 y 8.12 respectivamente.

Tabla 8.11. Relación (r/σ_{KA}) para las mezclas binarias (N_2 como adsorbato).

MUESTRA	MEZCLA GASEOSA TEORICA					
	He/ N_2	He/ C_3H_6	He/ CO_2	N_2/C_3H_6	N_2/CO_2	C_3H_6/CO_2
Si-Ti(acac)	3.2	3.2	3.2	2.3	2.5	2.5
Si-Ti(OAc)	4.7	4.7	4.7	3.4	3.7	3.7
Si-Ti(IP)(acac)	3.3	3.3	3.3	2.4	2.6	2.6
Si-Ti(IP)(OAc)	3.3	3.3	3.3	2.4	2.6	2.6

A partir de los resultados de la tabla 8.11, se observa que la difusión en microporos se puede presentar en las muestras Si-Ti(acac), Si-Ti(IP)(acac) y Si-Ti(IP)(OAc), para las mezclas gaseosas binarias: N_2/C_3H_6 , N_2/CO_2 y C_3H_6/CO_2 .

Tabla 8.12. Relación (r/σ_{KA}) para las mezclas binarias (CO_2 como adsorbato).

MUESTRA	MEZCLA GASEOSA TEORICA					
	He/ N_2	He/ C_3H_6	He/ CO_2	N_2/C_3H_6	N_2/CO_2	C_3H_6/CO_2
Si-Ti(acac)	4.9	4.9	4.9	3.5	3.9	3.9
Si-Ti(iso)	5.0	5.0	5.0	3.6	4.9	4.9
Si-Ti(OAc)	7.0	7.0	7.0	5.0	5.5	5.5

A partir de los resultados de la tabla 8.12, se observa que no se presenta la difusión en microporos para ninguna de las muestras preparadas a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

8.2 PREPARACION DE LAS MEMBRANAS

Se prepararon membranas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [226], de acuerdo al siguiente procedimiento:

1.- Colocar un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la mufla a 773 K por 12 h. (Vel. de calentamiento = 1 K/min).

2.- Colocar el soporte en la celda y calentar a 423 K, desgasificar con He por 12 h a una presión de 20 psi, como se muestra en la figura 8.3.

3.- Introducir la celda en una cámara de guantes, en atmósfera inerte de He a una presión de 10 psi, destapar la celda y se introduce el soporte dentro del sol (ver figura 8.4). Las membranas se prepararon a partir de soles polimerizados a 343 K durante un tiempo de gelación = $0.24 t_g$ (t_g : tiempo de gelación) para las membranas 1 - 4 (ver tabla 8.13). Se usaron muestras adicionales para obtener películas delgadas sobre sustratos de Si para determinar el espesor y la porosidad, y $0.8 t_g$, para las membranas 5 - 7 (ver tabla 8.14). Los detalles acerca de la deposición de películas delgadas sobre obleas de Si y deposición de membranas sobre sustratos de Al_2O_3 aparecen en la ref. [202]. La velocidad de descenso = 3.0 cm/min, permanencia dentro del sol = 1.5 min, velocidad de ascenso = 3.0 cm/min.

4.- Después de la inmersión, el soporte recubierto, se dejó secar por 12 min, posteriormente se introdujo nuevamente en la mufla para calcinar la película a 773 K por 10 min, y obtener la membrana cerámica.

Tabla 8.13. Películas de Si-Ti depositadas sobre obleas de Si después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).

PRECURSOR	MUESTRA	PELICULA
Ti(OEt) ₄	Si-Ti(acac)	1
	Si-Ti(OAc)	2
Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂	Si-Ti(IP)(acac)	3
	Si-Ti(IP)(OAc)	4

Tabla 8.14. Membranas de Si-Ti depositadas sobre soportes de α -Al₂O₃ después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).

PRECURSOR	MUESTRA	MEMBRANA
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)	5
	Si-Ti(iso)	6
	Si-Ti(OAc)	7

Los sistemas poliméricos sol-gel de Si-Ti pueden ser usados para hacer membranas ultramicroporosas que pueden utilizarse en medio ambientes severos [26,139,207,228,229].

8.3 Elipsometría

Las mediciones de Elipsometría se realizaron sobre películas delgadas de SiO₂-TiO₂ calcinadas a 773 K y depositadas sobre obleas de Si. Los resultados aparecen en las tablas 8.15 y 8.16. El espesor promedio de las películas delgadas (1 - 4) varía entre 40.3 - 50.0 nm (Si-Ti(IP)(acac) y Si-Ti(OAc), respectivamente). Los índices de refracción están en el intervalo de 1.432 y 1.623. La porosidad (%) se calculó usando la ecuación de Lorentz-Lorenz y la ref. [230]. Si-Ti(IP)(OAc) exhibe la porosidad mayor (45.1%), y corresponde con el menor índice de refracción (1.432).

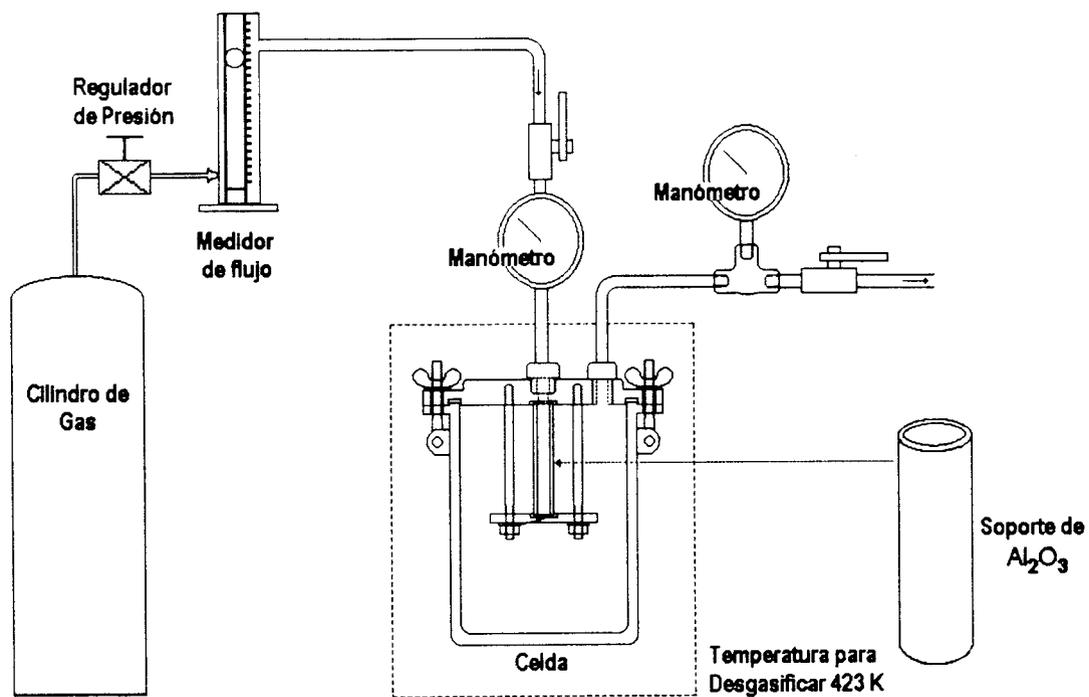


Figura 8.3. Diagrama de la desgasificación del soporte y determinación de la permeancia.

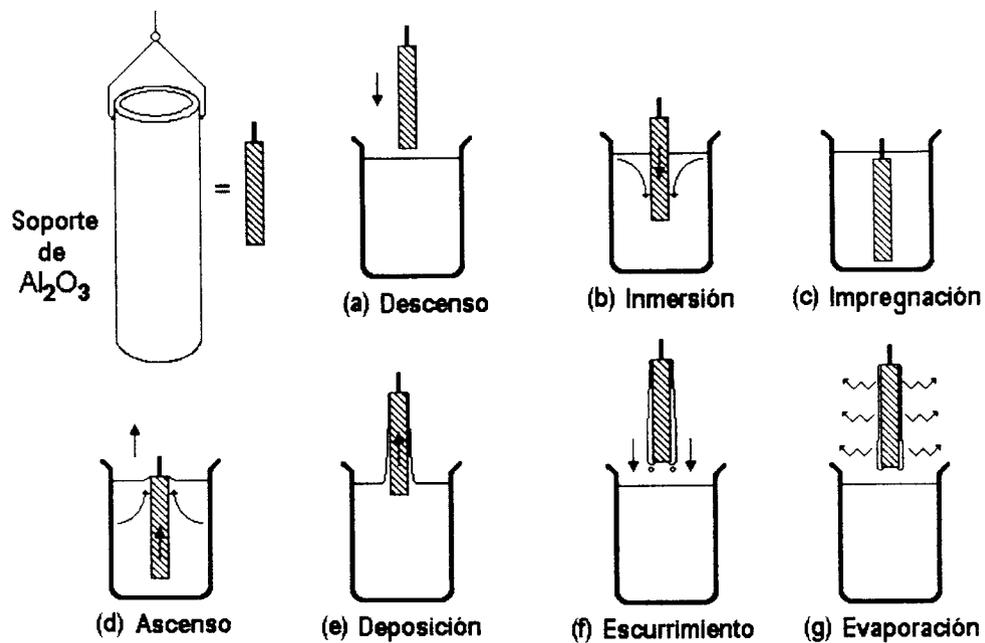


Figura 8.4. Etapas de la deposición de la Membrana [227].

El espesor de las membranas preparadas a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ se determinó por MEB, ver figuras 8.5 - 8.7. Los resultados de espesor y porosidad se presentan en la tabla 8.16.

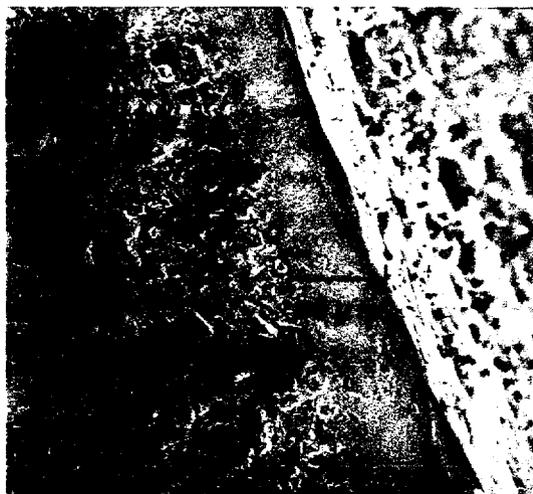


Figura. 8.5. Membrana Si-Ti(acac) calcinada a 773 K, preparada a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$.

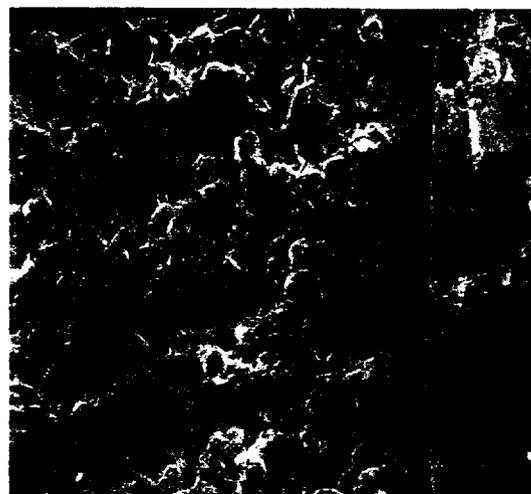


Figura. 8.6. Membrana Si-Ti(iso) calcinada a 773 K, preparada a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$.



Figura. 8.7. Membrana Si-Ti(OAc) calcinada a 773 K, preparada a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$.

Tabla 8.15. Mediciones de Elipsometría de películas delgadas de Si-Ti depositadas sobre obleas de Si después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).

PELICULA	ESPESOR (nm) (valores promedio)	INDICE DE REFRACCION	POROSIDAD (Ec. LORENTZ-LORENZ)
1	41.3	1.623	25.4
2	50.0	1.617	25.9
3	40.3	1.450	43.1
4	40.5	1.432	45.1

Tabla 5.16. Membranas de Si-Ti depositadas sobre soportes de α -Al₂O₃ después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).

MEMBRAN A	ESPESOR (mm) (valores promedio)	INDICE DE REFRACCION	POROSIDAD (Ec. LORENTZ-LORENZ)
5	80	1.450	43.1
6	42	1.520**	35.6
7	50	1.520**	35.6

**[231,232]

8.4 Permeancia

Los mecanismos de transporte mediante los cuales se realiza la separación de una mezcla gaseosa en membranas mesoporosas son: difusión Knudsen, difusión en la superficie y difusión multicapa [52]. El transporte en membranas microporosas en ocasiones también ocurre por más de un mecanismo de transporte [233]. Itaya *et. al.* [28] considera que la permeabilidad de moléculas gaseosas a través de una membrana microporosa se debe determinar a partir de la suma de tres mecanismos: flujo viscoso, difusión Knudsen y difusión en la superficie. Keiser *et. al.* [234] únicamente consideran en la determinación de la permeabilidad a los mecanismos: flujo viscoso y difusión Knudsen, aún cuando aclaran que en poros pequeños a bajas presiones y altas temperaturas, la difusión Knudsen es el mecanismo de transporte predominante. Los resultados preliminares de permeancia se obtuvieron de membranas de SiO₂-TiO₂ depositadas sobre substratos asimétricos de alúmina en un equipo en que se hizo pasar

un solo gas en cada medición, ver figura 8.3.

8.4.1. Permeancia en Membranas de $Ti(OEt)_4$ y $Ti(OPr)_2(acac)_2$

Se determinó la permeancia de los soportes de alúmina para diferentes gases. Los resultados aparecen en la tabla 8.17.

Tabla 8.17. Permeancia en los soportes ($cm^3/cm^2\text{-seg-cm Hg}$) $\times 10^4$ (valores promedio).

GAS	SOPORTE			
	1	2	3	4
He	471	467	680	846
N ₂	216	221	444	498
C ₃ H ₆	394	365	650	719
CO ₂	191	192	389	427

Cuando se comparan estos resultados con correspondientes valores de membranas (en todos los casos caracterizadas después de dos recubrimientos y calcinadas a 773 K, ver tabla 8.18), se observa que los valores de permeancia en las membranas se reduce significativamente. Esto indica que las membranas cubren la superficie del soporte.

Tabla 8.18. Permeancia en Membranas de $SiO_2\text{-TiO}_2$ ($cm^3/cm^2\text{-seg-cm Hg}$) $\times 10^4$ (valores promedio).

GAS	MEMBRANA			
	1	2	3	4
He	165	551	121	518
N ₂	128	325	71	315
C ₃ H ₆	129	496	87	475
CO ₂	101	325	67	304

Los factores de separación Knudsen (α) calculados para varios pares de gases fluyendo a través de los soportes se reportan en la tabla 8.19. Para propósitos comparativos, los valores teóricos Knudsen de la tabla 8.2, aparecen entre paréntesis.

Tabla 8.19. Factores de Separación (α) de soportes (valores promedio).

MEZCLA GASEOSA TEORICA	SOPORTE			
	1	2	3	4
He/N ₂ (2.65)	2.18	2.11	1.53	1.70
He/C ₃ H ₆ (3.24)	1.20	1.28	1.05	1.18
He/CO ₂ (3.32)	2.46	2.43	1.75	1.98
N ₂ /C ₃ H ₆ (1.23)	0.55	0.61	0.68	0.70
N ₂ /CO ₂ (1.25)	1.13	1.15	1.14	1.17
C ₃ H ₆ /CO ₂ (1.02)	2.06	1.90	1.67	1.68

Todos los valores experimentales fueron más pequeños que los valores teóricos. Los correspondientes valores para las membranas se reportan en la tabla 8.20.

Tabla 8.20. Factores de Separación (α) de membranas de SiO₂-TiO₂ (valores promedio).

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA				
	1	2	3	4	3'
He/N ₂ (2.65)	1.29	1.70	1.70	1.64	2.08
He/C ₃ H ₆ (3.24)	1.28	1.11	1.39	1.09	2.0
He/CO ₂ (3.32)	1.63	1.70	1.81	1.70	2.5
N ₂ /C ₃ H ₆ (1.23)	0.99	0.66	0.82	0.66	1.14
N ₂ /CO ₂ (1.25)	1.27	1.00	1.06	1.04	1.27
C ₃ H ₆ /CO ₂ (1.02)	1.28	1.53	1.3	1.56	1.11

(* después de cuatro recubrimientos).

De particular interés son los factores de separación para el par N₂/CO₂. Los valores experimentales obtenidos para Si-Ti(acac) fue 1.27, ligeramente mayor que el valor teórico Knudsen, 1.25. Con objeto de mejorar el factor de separación experimental le hicimos un recubrimiento adicional al sol Si-Ti(IP)(acac) 5.0% en masa diluido 2:1 en EtOH. Como se puede ver en la última columna de la tabla 8.20 (3'). El valor del factor de separación no aumenta. Nosotros atribuimos este resultado a la baja concentración del sol. Esto está asociado con la penetración del sol dentro de la estructura de la alúmina, en lugar de cubrir los poros. El resultado evita la reducción efectiva del tamaño de poro.

Se determinaron los factores de separación de las cuatro membranas, considerando que la separación se lleva a cabo a partir de un solo mecanismo de transporte, o a partir de la combinación de más de un mecanismo de transporte. Los resultados para las membranas de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se reportan en las tablas 8.21 y 8.22, y para las membranas de $\text{Ti}(\text{OPr}')_2(\text{acac})_2$ se reportan en las tablas 8.23 y 8.24. En todos los casos se realiza una comparación con respecto al factor de separación experimental $\alpha_{(\text{exp})}$, y se resalta el valor más próximo de acuerdo a la combinación de los mecanismos de transporte considerados.

Tabla 8.21. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 1				
	$\alpha_{(\text{exp})}$	$\alpha_{(\text{FK})}$	$\alpha_{(\text{Fv} + \text{FK})}$	$\alpha_{(\text{FK} + \text{Fs})}$	$\alpha_{(\text{Fv} + \text{FK} + \text{Fs})}$
He/ N_2	1.29	2.65	2.02	2.60	2.18
He/ C_3H_6	1.28	3.24	2.53	0.33	0.34
He/ CO_2	1.63	3.34	2.59	2.67	2.35
$\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_6$	0.99	1.23	1.25	0.13	0.16
N_2/CO_2	1.27	1.26	1.28	1.03	1.08
$\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}_2$	1.28	1.03	1.03	8.02	6.83

De acuerdo con los resultados de la tabla 8.21, se observa que la separación se lleva a cabo por difusión Knudsen en las mezclas $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ y $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}_2$. Por un efecto combinado de flujo viscoso y difusión Knudsen para las mezclas He/ N_2 , He/ C_3H_6 y N_2/CO_2 . Para la mezcla gaseosa He/ CO_2 el factor de separación más próximo al experimental, es el que considera que la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso, difusión Knudsen y difusión en la superficie.

En la tabla 8.22 se observa un comportamiento similar entre la membrana 2 y la membrana 1, para las mezclas: He/ N_2 , He/ C_3H_6 , He/ CO_2 y $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}_2$. Las diferencias entre ellas son: que para la membrana 2, para la mezcla $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso y difusión Knudsen, y para la mezcla N_2/CO_2 la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso, difusión Knudsen y

difusión en la superficie.

Tabla 8.22. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 2				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	1.70	2.65	2.38	2.61	2.41
He/C ₃ H ₆	1.11	3.24	2.87	0.42	0.45
He/CO ₂	1.70	3.34	2.78	2.80	2.29
N ₂ /C ₃ H ₆	0.66	1.23	1.21	0.16	0.18
N ₂ /CO ₂	1.00	1.26	1.17	1.07	1.04
C ₃ H ₆ /CO ₂	1.53	1.03	0.97	6.65	5.66

De acuerdo con los resultados de la tabla 8.23, se observa que la separación se lleva a cabo por difusión Knudsen en la mezcla C₃H₆/CO₂. Por un efecto combinado de flujo viscoso y difusión Knudsen para las mezclas He/N₂, He/C₃H₆ y N₂/C₃H₆. Por un efecto combinado de difusión Knudsen y difusión en la superficie para la mezcla N₂/CO₂. Para la mezcla gaseosa He/CO₂ el factor de separación más próximo al experimental es el que considera que la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso, difusión Knudsen y difusión en la superficie.

Tabla 8.23. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 3				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	1.70	2.65	2.28	2.61	2.33
He/C ₃ H ₆	1.39	3.24	2.74	0.46	0.48
He/CO ₂	1.81	3.34	2.40	2.85	2.29
N ₂ /C ₃ H ₆	0.82	1.23	1.20	0.18	0.21
N ₂ /CO ₂	1.06	1.26	1.05	1.09	0.98
C ₃ H ₆ /CO ₂	1.30	1.03	0.88	6.14	4.78

En la tabla 8.24 se observa un comportamiento similar entre la membrana 4 y la membrana 3, para las mezclas: He/N₂, He/C₃H₆, He/CO₂ y C₃H₆/CO₂. Las diferencias entre ellas son: que para la membrana 4, para la mezcla N₂/C₃H₆ la separación se lleva a cabo por difusión Knudsen, y para la mezcla N₂/CO₂ la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso, difusión Knudsen y difusión en la superficie.

Tabla 8.24. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 4				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	1.64	2.65	2.19	2.61	2.26
He/C ₃ H ₆	1.09	3.24	3.03	0.48	0.50
He/CO ₂	1.70	3.34	2.61	2.86	2.44
N ₂ /C ₃ H ₆	0.66	1.23	1.38	0.18	0.22
N ₂ /CO ₂	1.04	1.26	1.19	1.10	1.08
C ₃ H ₆ /CO ₂	1.56	1.03	0.86	6.00	4.88

A partir de los anteriores resultados y con objeto de mejorar los factores de separación, decidimos realizar las mediciones de permeancia en las membranas 5 - 7, usando soles más concentrados: 8 % en masa de (SiO₂ + TiO₂), y con 0.8 t_g. Los tiempos de gelación a 343 K para estos soles se reportan en la tabla 8.25.

TABLA 8.25. Tiempo de Gelación de soles con 8 % en masa de SiO₂-TiO₂.

PRECURSOR DE Ti	SOL	TIEMPO DE GELACION (hrs. a 343 K)
Ti(OPr ⁱ) ₄	Si-Ti(acac)	6
	Si-Ti(iso)	6
	Si-Ti(OAc)	72

8.4.2. Permeancia en Membranas de Ti(OPrⁱ)₄

La permeancia de los soportes de alúmina fueron medidos para diferentes gases. Los resultados aparecen en la tabla 8.26.

Tabla 8.26. Permeancia en los soportes ($\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{-seg-cm Hg}$), (valores promedio).

GAS	SOPORTE		
	5	6	7
He	0.97	1.90	1.83
N ₂	0.57	1.08	1.02
CO ₂	0.23	0.51	0.46

Cuando son comparados estos resultados con correspondientes valores de membranas (en todos los casos caracterizadas después de cuatro recubrimientos y calcinadas a 773 K, ver tabla 8.27), se observa que los valores de permeancia aumentan en la membrana 5 y se reducen para las membranas 6 y 7.

Tabla 8.27. Permeancia en Membranas de SiO₂-TiO₂ ($\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{-seg-cm Hg}$), (valores promedio).

GAS	MEMBRANA		
	5	6	7
He	1.56	1.45	0.09
N ₂	0.64	0.42	0.03
CO ₂	0.29	0.19	0.01

Los factores de separación Knudsen (α) calculados para varios pares de gases fluyendo a través de los soportes se reportan en la tabla 8.28. Para propósitos comparativos, los valores teóricos Knudsen de la tabla 8.2, aparecen entre paréntesis.

Tabla 8.28. Factores de Separación (α) de soportes (valores promedio).

MEZCLA GASEOSA TEORICA	SOPORTE		
	5	6	7
He/N ₂ (2.65)	1.68	1.75	1.80
He/CO ₂ (3.32)	4.21	3.67	3.99
N ₂ /CO ₂ (1.25)	2.49	2.09	2.21

Los valores experimentales para las mezclas He/CO₂ y N₂/CO₂ fueron más grandes que los valores teóricos. Los correspondientes valores para las membranas se reportan en la tabla 8.29.

Tabla 8.29. Factores de Separación (α) de membranas de SiO₂-TiO₂ (valores promedio).

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA		
	5	6	7
He/N ₂ (2.65)	2.43	3.39	3.12
He/CO ₂ (3.32)	5.25	7.53	6.90
N ₂ /CO ₂ (1.25)	2.16	2.22	2.20

El valor de los factores de separación aumenta en la mayoría de los casos. Nosotros atribuimos este resultado a la alta concentración del sol y a que los soportes se recubrieron en cuatro ocasiones. Se determinaron los factores de separación de las tres membranas, considerando que la separación se lleva a cabo a partir de un mecanismo de transporte, o a partir de la combinación de más de un mecanismo de transporte, los resultados para las membranas de Ti(OPr)₄ se reportan en las tablas 8.30 a 8.32. En todos los casos se realiza una comparación con respecto al factor de separación experimental $\alpha_{(exp)}$, y se resalta el valor más próximo de acuerdo a la combinación de los mecanismos de transporte considerados.

Tabla 8.30. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 5				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	2.43	2.65	2.64	2.62	2.62
He/CO ₂	5.26	3.34	3.33	2.96	2.96
N ₂ /CO ₂	2.16	1.26	1.26	1.13	1.13

De acuerdo con los resultados de la tabla 8.30, se observa que para la mezcla gaseosa He/N₂ el factor de separación experimental es menor que el reportado por los mecanismos de transporte, en cambio para las mezclas He/CO₂ y N₂/CO₂, el factor de separación experimental es mayor que el valor de los mecanismos de separación considerados. En todos los casos el valor más próximo al experimental es el que considera que la separación se lleva a cabo por difusión Knudsen.

Tabla 8.31. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 6				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	3.39	2.65	2.64	2.62	2.62
He/CO ₂	7.53	3.34	3.33	2.92	2.92
N ₂ /CO ₂	2.22	1.26	1.26	1.12	1.12

En las tablas 8.31 y 8.32 se tiene un comportamiento similar al observado en la tabla 8.30.

Tabla 8.32. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.

MEZCLA GASEOSA TEORICA	MEMBRANA 7				
	$\alpha_{(exp)}$	$\alpha_{(Fk)}$	$\alpha_{(Fv + Fk)}$	$\alpha_{(Fk + Fs)}$	$\alpha_{(Fv + Fk + Fs)}$
He/N ₂	3.12	2.65	2.64	2.62	2.62
He/CO ₂	6.90	3.34	3.33	3.00	3.00
N ₂ /CO ₂	2.21	1.26	1.26	1.14	1.14

9. DISCUSION

Tomando en cuenta que la reactividad química de los alcóxidos metálicos (Ti en este caso), es un factor clave para la preparación de soluciones homogéneas, es muy importante determinar las cargas parciales de las especies intermedias. Al aplicar el modelo de carga parcial se observa que las cargas parciales de (acac^- , iso^- y OAc^-), son negativas en todos los casos, lo cual significa que tienden a permanecer fuertemente unidos al Ti en el orden: $\text{OAc}^- > \text{acac}^- > \text{iso}^-$. Esta misma tendencia se observa en las tablas 4.1 - 4.3 con los tres agentes modificadores enlazados al Si, cabe resaltar que estas uniones son débiles si se les compara cuando están unidos al Ti, ver tablas 4.4 - 4.9.

Al considerar el caso de que el Si fuese quelado con los agentes modificadores, se observa que las cargas parciales son: para el caso $\text{Si}(\text{acac})_2$, $\delta(\text{Si}) = 0.3556$ y $\delta(\text{acac}) = -0.1778$, para el $\text{Si}(\text{iso})_2$, $\delta(\text{Si}) = 0.3418$ y $\delta(\text{iso}) = -0.1709$, y para el $\text{Si}(\text{OAc})_2$, $\delta(\text{Si}) = 0.4181$ y $\delta(\text{OAc}) = -0.2090$. Por lo tanto las cargas parciales siguen el mismo orden $\text{OAc}^- > \text{acac}^- > \text{iso}^-$, pero están débilmente unidos al Si, si se comparan con los valores reportados en las tablas 4.1 - 4.3.

Por otro lado, en las tablas 4.1, 4.2, 4.4, y 4.5 se observa que EtOH cambia su valor de $\delta(\text{OEt}) = (-)$ a $\delta(\text{OEt}) = (+)$. Esto significa que los grupos $\delta(\text{OEt}) = (+)$ son removidos durante la hidrólisis. La funcionalidad de las especies con $\delta(\text{OEt}) = (+)$ es superior que las especies con $\delta(\text{OEt}) = (-)$. La funcionalidad se refiere al número de grupos OR que pueden ser removidos durante la hidrólisis. Comparando $\delta(\text{Ti})$ de las tablas 4.4 - 4.9 con $\delta(\text{Si})$, [$\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\delta(\text{Si}) = +0.3222$ y $\delta(\text{OEt}) = -0.0805$], de la tabla 4.1, se observa que la carga parcial de Ti es aproximadamente el doble de la carga parcial de Si. Estos valores indican indirectamente que la velocidad de hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ es mucho mayor que la velocidad de hidrólisis del $\text{Si}(\text{OEt})_4$. También se observa que en todos los casos el ion OAc^- tiene un elevado valor negativo. Entre más negativo es este valor, más estable es el agente ligante enlazado al ion metálico, indicando que el OAc^- está más fuertemente enlazado al Ti. Al mismo tiempo, los valores de $\delta(\text{OPr}^-)$ y

$\delta(\text{PrOH})$ en Ti quelado con HOAc son más positivos comparándolos con los casos en que los agentes quelantes son isoH y acach.

Comparando las tablas 4.4 - 4.6 vs. 4.7 - 4.9 se encuentra que las cargas δ de los grupos alcóxido son más positivas para (OPr) que para (OEt) en todos los casos. Esto sugiere que cuando se usa Ti(OPr)_4 como reactivo, los grupos alcóxido se pueden sustituir al menos parcialmente por grupos OEt del disolvente o hidrolizarse. En todo caso, puede decirse que el (OPr) es más reactivo.

Con base en los resultados de la carga parcial, se diseñaron las estrategias experimentales: a) prehidrolizar el precursor de Si quelando el precursor de Ti con acach e isoH, separadamente, y b) generar *in situ* el H_2O necesaria para la hidrólisis, mediante una reacción de esterificación, quelando el precursor de Ti con HOAc. De este modo se aseguró en el presente estudio la preparación de soles y geles estables de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Experimentalmente observamos que para obtener soles homogéneos en los cuales utilizamos los agentes estabilizantes acach, isoH y HOAc, para quelar a los precursores de Ti, es conveniente utilizar la relación molar $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 1/10$. En los tres soles sintetizados la concentración total del metal (Si + Ti) fue de 0.73 M.

La alcoholisis no ocurre en su totalidad en nuestro caso, ya que los tiempos de gelación de los soles en que se usa Ti(OEt)_4 son diferentes de los tiempos de gelación de soles de Ti(OPr)_4 , siendo que en ambos casos se usó EtOH como disolvente; ver tabla 6.1.

En la figura 6.1 se observa que el punto de condensación mínima del sistema Si-Ti obtenido a partir de Ti(OEt)_4 es: ($t_G = 60$ h y $\text{pH} = 3.6$), en la figura 6.2 se observa que el punto de condensación mínima del sistema Si-Ti obtenido a partir de Ti(OPr)_4 es: ($t_G = 135$ h y $\text{pH} = 3.9$). Ambos puntos son indicadores de la mayor homogeneidad del sistema; en ambos sistemas se observa que la presencia del Ti produce una diferencia significativa en el valor del pH del punto de condensación mínima con respecto a un sol de Si. El sol

correspondiente a este punto es el que tiene el máximo grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y produce los poros con menor diámetro cuando se obtiene el sólido [235].

La viscosidad es afectada por la longitud de la cadena, la ramificación de los grupos alquilo [236] y por el grado de asociación molecular de los precursores de Ti. Los productos altamente polimerizados son más viscosos comparados con las pequeñas moléculas monoméricas y oligoméricas [76]. A partir de los resultados de viscosidad obtenidos en las tablas 6.2 y 6.3, se observa que al utilizar en un mismo sol dos aditivos químicos acacH y HOAc , el tiempo de gelación tiene un valor similar al del sol que contiene únicamente HOAc como aditivo químico.

Se realizaron estudios de RMN de ^{29}Si para determinar la composición de los soles de Si. Se identificó al $\text{Si}(\text{OEt})_4$ monomérico y a su primero y segundo producto de hidrólisis. Adicionalmente se observan dímeros y especies cíclicas. También se realizaron estudios de RMN de ^{29}Si para los soles Si-Ti obtenidos a partir de los precursores de Ti: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Al comparar el % de condensación de los soles, ver tabla 6.6, se observa que los soles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, contienen una mayor proporción de especies condensadas en comparación con los soles preparados a partir del precursor $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, coincidiendo estos resultados con los tiempos de gelación reportados en la tabla 6.1.

La comparación de los espectros de diferentes soles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, con el mismo tiempo de envejecimiento, muestra que un valor grande de la relación molar $r = \text{HOAc}/(\text{Ti} + \text{Si})$ produce especies cíclicas. Además se comprobó que las especies oligoméricas con mayor número de átomos de Si predomina al aumentar el valor de r .

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de la competencia entre isoH y HOAc como agentes quelantes para estabilizar soles Si-Ti que contienen $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, podemos considerar que una parte del HOAc usado en el sol Si-Ti(OAc) actúa como

agente quelante del Ti (esto ha sido propuesto anteriormente por Sanchez *et. al.* [85], además de ser un reactivo en la reacción de esterificación. Nosotros encontramos resultados similares en el estudio previo del sol Si-Ti(OAc), donde se usaron diferentes relaciones molares ($r = \text{HOAc}/[\text{Ti} + \text{Si}]$), variando de $r = 0.055$ a $r = 0.222$. En este caso, cuando la relación molar fue pequeña (i.e. $r = 0.055$), el espectro inicial no exhibe especies hidrolizadas. Los picos correspondientes a especies hidrolizadas se observaron solamente después de 24 h. Tomando en cuenta este resultado y considerando que en el presente caso se detectaron especies hidrolizadas por RMN de ^{29}Si después de 0.5 días (ver tabla 6.8) solamente para el sol Si-Ti(iso-OAc), esto fue una prueba indirecta de que el Ti fue quelado por el HOAc en el sol Si-Ti(OAc). La cantidad restante de HOAc disponible para la reacción de esterificación fue pequeña en comparación con el sol Si-Ti(iso-OAc), el paso de hidrólisis fue lento en Si-Ti(OAc). Esto explica el porque no se detectaron especies hidrolizadas en ese sol al mismo tiempo.

La reacción de transesterificación entre el PrO^{H} del $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ y grupos EtO^- enlazados al Si en $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ocurren, como se mencionó anteriormente, de acuerdo con los resultados de RMN de ^{29}Si , que muestran un pico a -82.68 ppm (ver tabla 6.8) el cual fue detectado en el sol Si-Ti(iso-OAc), y corresponde a $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OPr})_2$ [126] a 0.5 días. Estas condiciones y los iones iso^- enlazados al Ti como un agente quelante cuando se produjeron los oligómeros Ti-O-Si en Si-Ti(iso-OAc) dieron como resultado las diferencias estructurales entre los soles Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc), relacionada con la distribución Q observada a 240 días.

De acuerdo con los resultados de la tabla 6.9, se obtuvo una mayor cantidad de especies Q^4 (33%) en el sol Si-Ti(OAc), en comparación con el sol Si-Ti(iso-OAc) (25%). Estos resultados indican que el isoH juega un papel determinante en la estructura del sol, produciendo estructuras con siloxanos menos condensados debido al impedimento estérico de los iones iso^- enlazados al Ti cuando las especies de Ti son simultáneamente polimerizadas con especies de Si, produciendo enlaces Ti-O-Si.

Por otro lado, en estos sistemas el HOAc parece ser un fuerte agente quelante del

Ti comparado con el isoH, es decir hay menos H₂O producida via la reacción de esterificación comparada con Si-Ti(iso-OAc) al mismo tiempo. La diferencia en la cantidad de H₂O presente en Si-Ti(OAc) comparada con la del Si-Ti(iso-OAc) es significativa porque aún existen especies Q¹ a 240 días (3%) en Si-Ti(OAc), mientras que solamente se encontraron especies Q² - Q⁴ en Si-Ti(iso-OAc).

De acuerdo con los espectros de RMN de ²⁹Si, (ver tabla 6.9), el ligante isoH produce especies poliméricas en que el Si está menos condensado (25% de Q⁴) en comparación con el caso en que se usa HOAc (33% de Q⁴), después de 240 días. Nosotros atribuimos la diferencia al impedimento estérico del ion iso⁻, en oligómeros en que el Si está enlazado al Ti en especies tales como ≡Si-O-Ti(iso)₂.

Se estudió la evolución de los soles de Si-Ti por espectroscopía FTIR. La diferencia entre los soles de Si recién preparados consiste en la relación molar (nH₂O/nTEOS = 1.02, en el sol stock y nH₂O/nTEOS = 2.31 para el sol A2). Este aumento en la cantidad de agua se detectó claramente en el espectro del sol A2 (fig. 6.12b), en donde aparece una banda intensa y aguda a 1654 cm⁻¹. Esta banda se debe a H₂O libre [68,135,136], y apareció como una banda débil en el sol stock (fig. 6.12a). Esta fue la diferencia más importante entre estas muestras. Las diferencias más importantes entre los soles de Si (Stock y A2) y los soles que contienen Ti son las bandas correspondientes a las vibraciones de los agentes quelantes acac⁻, iso⁻ y OAc⁻, así como las bandas de las vibraciones Ti-O-Si y Ti-O-Ti, ver tabla 6.12. Los resultados sugieren que durante las primeras etapas de la polimerización ocurre la formación de los enlaces Si-O-Ti, bandas en las regiones 960 - 950 cm⁻¹ y 760 - 750 cm⁻¹. Esto es debido a la presencia de los agentes quelantes que efectivamente estabilizan al precursor de Ti controlando su funcionalidad química y reduciendo la tendencia a la autocondensación.

En la figura 6.17 las bandas en la región 1600 - 1400 cm⁻¹ son características de grupos acac⁻ enlazados a Ti [94,95]. En la figura 6.18 se intensifica la banda a 1274 cm⁻¹ asignada a la quelación del Ti con isoH. En la figura 6.19 se intensifican las bandas 1715 - 1263, 1715 - 1256 cm⁻¹ atribuidas al ligante acetato. La separación entre las bandas ≈

460 cm^{-1} sugiere que el ligante acetato actúa como un ligante monodentado [102,165]. Todos los espectros indican que la banda en la región 950 - 970 cm^{-1} , asignada a enlaces Ti-O-Si permanece en los soles aún después de varios días. En el caso de la banda a 765 cm^{-1} también asignada a enlaces Ti-O-Si, ésta permanece en los soles Si-Ti(acac), disminuye en intensidad en los soles Si-Ti(iso) y se intensifica en los soles Si-Ti(OAc).

Basándonos en estos resultados, consideramos que al quelar los precursores de Ti con los tres agentes estabilizantes en forma independiente, se logró disminuir la homocondensación del Si y se favoreció la heterocondensación (formación de enlaces Si-O-Ti).

Se estudiaron los soles por espectroscopía UV-Vis. En los espectros correspondientes al sol Si-Ti(acac) aparecieron bandas que asignamos al acac⁻ enlazado a Ti como ligante mono y bidentado. En este estudio encontramos que la congelación de las muestras a 253 K no es suficiente para detener el proceso de hidrólisis. De igual manera asignamos al OAc⁻ enlazado a Ti como ligante mono y bidentado. En los espectros correspondientes al sistema Si-Ti(iso) fue posible asignar al iso⁻ enlazado a Ti como ligante monodentado y como ligante quelato. No se observaron diferencias significativas en los espectros que puedan atribuirse al tipo de precursor de Ti empleando espectroscopía UV-Vis. Mediante este estudio logramos asignar las bandas UV-Vis de los ligantes OAc⁻, acac⁻ e iso⁻ como mono- y bidentados enlazados a Ti^{+3} en grupos cromóforo TiO_6 .

De acuerdo con los resultados de Dimensión Fractal obtenidos del estudio de dispersión de rayos X a ángulos pequeños, se observa que la estructura de los soles es similar, y se puede considerar como estructura de polímeros lineales, cuyo valor teórico de dimensión fractal es 2.0 [237]. El crecimiento de las estructuras coincide con el modelo Cluster-Cluster (racimo-racimo) [238,239]. Harrison [240] reporta que los soles de SiO_2 en solución ácida tienen un modelo cinético de crecimiento limitado por difusión. De acuerdo con los resultados de D_f en los soles Si-Ti preparados con el precursor de Ti oligomérico $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, el modelo cinético de crecimiento es limitado por difusión (valor

teórico: 1.8) [240] para el Si-Ti(acac) y para el Si-Ti(iso). Los soles preparados con el precursor de Ti monomérico $Ti(OPr)_4$, el modelo cinético de crecimiento es: limitado por difusión para el Si-Ti(acac) y para el Si-Ti(iso) y limitado por reacción (valor teórico: 2.09) [240], para el Si-Ti(OAc). Se observa que al utilizar isoH como agente quelante, en sistemas Si-Ti, el modelo cinético de crecimiento es el mismo (limitado por difusión) independientemente del tipo de precursor de Ti utilizado, pero al analizar el sol Ti(iso) y en forma conjunta isoH y HOAc en el sol Si-Ti(iso-OAc) preparado a partir de $Ti(OPr)_4$, el modelo cinético de crecimiento es limitado por reacción, el cual coincide con el modelo de crecimiento del sol Si-Ti(OAc) obtenido a partir del mismo precursor de Ti. Este modelo de crecimiento de las estructuras limitado por reacción, coincide con el reportado por Lebon *et. al.* [241], para geles de TiO_2 preparados a partir de $Ti(OPr)_4$.

Con respecto a los resultados de Radio de Giro al comparar los soles quelados con acacH y HOAc se observa que al utilizar un precursor de Ti monomérico, los valores de R_g son mayores que los de los soles obtenidos a partir de un precursor de Ti oligomérico. Tomando en cuenta que el valor de R_g es la distancia promedio entre los centros de giro de los oligómeros, la interpretación que damos a los valores mayores obtenidos cuando se usa un precursor monomérico ($Ti(OPr)_4$), es que en este caso las cadenas son de menor tamaño, ya que las distancias entre ellas son mayores. En el caso de los soles quelados con isoH no se presenta una diferencia significativa. De acuerdo con los resultados de Radio de Giro se tienen largas cadenas poliméricas en los soles obtenidos con los tres agentes quelantes.

De acuerdo con estos resultados los agentes quelantes utilizados (acacH, isoH y HOAc), tienen influencia directa en el tipo de estructura obtenida en el sistema Si-Ti y en su mecanismo cinético de crecimiento.

La diferencia de tamaño observada en el estudio de distribución del tamaño de partícula de soles recién preparados, puede ser atribuida a la reactividad de las especies de Ti, las cuales son queladas solamente con OAc^- en Si-Ti(OAc) y tanto con iso^- como con OAc^- en Si-Ti(iso-OAc). Adicionalmente, esta diferencia se puede explicar debido al

impedimento estérico del iso⁻ el cual disminuye la reactividad del Ti en Si-Ti(iso-OAc), comparada con Si-Ti(OAc).

Al comparar el % de condensación de los xerogeles secados a 423 K caracterizados por RMN ²⁹Si CP MAS, se observa que los xerogeles obtenidos a partir de soles preparados con Ti(OPr)₄, contienen una mayor proporción de especies condensadas de Si en comparación con los xerogeles obtenidos de los soles preparados a partir del precursor oligomérico, coincidiendo estos resultados con los tiempos de gelación reportados en el la tabla 6.1. Sin embargo, según los resultados de % de condensación, el agente quelante tiene mayor influencia en el proceso de condensación, que el tipo de precursor de Ti utilizado.

La espectroscopía FTIR indica que la hidrólisis ocurre lentamente, tanto que es posible observar las bandas de Ti-O-C de los soles recién preparados. El empleo de los agentes modificadores acacH, isoH y HOAc permitió estabilizar las soluciones durante todo el proceso hasta la gelación. La espectroscopía FTIR nos permitió seguir la evolución de soles, xerogeles y sólidos calcinados a diferentes temperaturas, y la identificación de las vibraciones de los enlaces Ti-O-Si en los sistemas Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc); con esto se comprueba que el procedimiento experimental es adecuado para preparar polímeros homogéneos de Si-Ti. Las vibraciones de los enlaces Ti-O-Si para los tres sistemas preparados a partir de Ti(OEt)₄ fueron detectadas por FTIR en las regiones 960 - 950 cm⁻¹, 790 - 750 cm⁻¹ y 650 cm⁻¹, y para los sistemas preparados a partir de Ti(OPr)₄ solamente en las regiones 960 - 950 cm⁻¹ y 790 - 750 cm⁻¹, los cuales son una prueba de la formación de una red heteroatómica, formada por enlaces Si-O-Ti.

La característica más importante en los espectros del estudio de reflectancia difusa (figuras 7.12 y 7.13), es que el secado afecta dramáticamente la estructura de los xerogeles, aún a la temperatura de 423 K al comparar estos espectros con los de los soles. Adicionalmente, se observa que los agentes quelantes permanecen enlazados a Ti solamente como ligantes monodentados. Este resultado se explica porque conforme el sol se polimerizó, los enlaces quelato desaparecían, según se mencionó anteriormente.

Mediante los análisis termogravimétrico y térmico diferencial fue posible cuantificar las dos pérdidas de masa que sufren los sólidos, la primera en el intervalo 303 - 473 K asociada a un pico endotérmico. La segunda en el intervalo 473 - 1073 K asociada a un pico exotérmico. La diferencia en pérdida de masa y temperatura de pico entre las muestras es debido en parte al diferente peso molecular y diferente estructura de los agentes quelantes utilizados.

La estabilidad térmica de los óxidos finales se comprobó por difracción de rayos X. Con estos análisis se demostró que la incorporación de Ti a la estructura de SiO_2 conduce a la formación de una estructura amorfa aún a la temperatura de 1173 K.

El estudio de distribución de tamaño de partícula permitió determinar que el tamaño de partícula depende de la estrategia experimental empleada en la síntesis de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ya que la prehidrólisis del precursor de Si permitió obtener partículas pequeñas. Además la modificación química de Ti usando dos agentes quelantes también influye sobre el tamaño de las partículas las cuales son pequeñas, en el intervalo 0.1 - 3.6 nm cuando se usa acacH y HOAc, en comparación con partículas en el intervalo 0.1 - 6 nm cuando se usa únicamente el acacH.

Con base en estos resultados podemos decir que la utilización de los agentes quelantes acacH, isoH y HOAc influyen directamente en el tamaño de partícula y en las estructuras finales.

La función de distribución radial se obtuvo e interpretó en términos de las distancias interatómicas. Como esperábamos, aparecen picos bien definidos para distancias radiales menores que 0.5 nm, en cambio, para distancias radiales mayores, los picos se debilitan fuera de este intervalo como se observa en las dos muestras (figuras 7.25b y 7.25c). Estas estructuras tienen un diámetro aproximado de 0.8 a 1.0 nm. Para propósitos comparativos se incluyeron las distancias interatómicas de la sílice (figura 7.25a) [173,189]. Si comparamos la función de distribución radial de las muestras 7.25c

y 7.25b con la distribución radial del SiO_2 , se encuentra que el pico a 0.16 nm en SiO_2 (0.17 nm en ambos) puede ser atribuido a una elongación Si-O [242], o a ambas distancias Si-O y Ti-O. Se observa un pico a 0.22 nm en ambas muestras, pero no en el SiO_2 . Esto se ha atribuido a la presencia del Ti. Además, las distancias 0.28 y 0.33 nm en las figuras 7.25b y 7.25c pueden ser interpretadas en términos de la estructura del SiO_2 como elongaciones en las distancias O-O y Si-Si, respectivamente. Rigden *et. al.* [243] reportan que la distancia de 0.33 nm es una indicación de la posible distancia interatómica entre Si-O-Ti, coincidiendo éstos resultados con los reportados por Rosenthal *et. al.* [187].

Las isotermas de los xerogeles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}')_2(\text{acac})_2$ y $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ son isotermas de Tipo I, utilizando N_2 como adsorbato. Los resultados obtenidos del área superficial nos muestran que los xerogeles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ tienen un área superficial mayor que la de los xerogeles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. En las muestras preparadas a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ el área de Si-Ti(acac) < área de Si-Ti(iso). Cuando se utilizó el CO_2 como adsorbato las isotermas de los xerogeles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ son también isotermas de Tipo I, el área es proporcional al tamaño de las moléculas de los agentes quelantes que se emplearon durante la polimerización; esto es, durante la formación de la red polimérica. Así área de Si-Ti(OAc) < área de Si-Ti(acac) < área de Si-Ti(iso).

A partir de los resultados de microscopía electrónica de barrido se encontró que el agente quelante y el precursor de Ti son determinantes en el tamaño final de las partículas. Así el acachH produjo las partículas más pequeñas (0.2 μm en promedio) cuando se empleó $\text{Ti}(\text{OPr}')_4$ como precursor. Las partículas obtenidas empleando $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ fueron de 7 μm . En este estudio no se observó ningún cambio en el tamaño promedio de las partículas (25 μm) en el caso en que se usó HOAc como agente modificador. Esto se debió a que la etapa de hidrólisis que resulta ser la etapa determinante de la polimerización ocurrió en idénticas condiciones, siendo determinada por la reacción de esterificación. La prehidrólisis del precursor de Si permitió obtener partículas pequeñas. Cuando se empleó únicamente acachH se obtuvieron preferentemente partículas

pequeñas. Estos resultados indican que el acacH es mejor agente quelante que el HOAc.

En las muestras analizadas por microscopía electrónica de transmisión, aún cuando la morfología de los granos varía, los materiales estudiados fueron constituidos por partículas muy pequeñas (alrededor de 0.8 nm; este valor coincide con la estimación de los materiales por difracción de rayos X). Estos racimos de pequeños cristales están homogéneamente en el óxido y determinan su comportamiento microscópico. Además, parece que la morfología de la muestra es determinada por los reactivos iniciales. De aquí que la forma de los granos resulte ser diferente.

Se determinaron los factores de separación de membranas preparadas a partir de: 1) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, 2) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$ y 3) $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Prácticamente no existe diferencia entre utilizar $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$ como precursores de Ti. Se observa que la separación se lleva a cabo por difusión Knudsen en las mezclas $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ y $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}_2$. Por un efecto combinado de flujo viscoso y difusión Knudsen para las mezclas He/N_2 , $\text{He}/\text{C}_3\text{H}_6$ y N_2/CO_2 . Para la mezcla gaseosa He/CO_2 el factor de separación más próximo al experimental es el que considera que la separación se lleva a cabo por la combinación de flujo viscoso, difusión Knudsen y difusión en la superficie. En cambio, al utilizar $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, se observa que para la mezcla gaseosa He/N_2 el factor de separación experimental es menor que el reportado por los mecanismos de transporte, en cambio para las mezclas He/CO_2 y N_2/CO_2 el factor de separación experimental es mayor que el valor de los mecanismos de separación considerados. En todos los casos el valor más próximo al experimental es el que considera que la separación se lleva a cabo, para las tres membranas, por difusión Knudsen.

Los factores de separación de membranas preparadas a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, utilizando los agentes quelantes: acacH, isoH y HOAc, están en un orden $\text{acacH} < \text{HOAc} < \text{isoH}$. De acuerdo con estos resultados, la membrana preparada a partir de Si-Ti(iso) es la más eficiente para separar gases. Este resultado coincide con la distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(iso) (figura 7.35), en que se demostró la existencia de supermicroporos y ultramicroporos.

Independientemente del tipo de precursor de Ti y agente quelante utilizado, se puede decir que el mecanismo de transporte predominante en las membranas de silicato de titanio, es la difusión Knudsen.

CONCLUSIONES

Los resultados de la aplicación del modelo de carga parcial empleando los agentes modificadores acacH , isoH y HOAc mostraron que en los tres casos, los grupos OEt y OPr^i de los precursores de Ti pueden ser sustituidos por los agentes modificadores. El resultado son precursores modificados que conducen a una polimerización más lenta. Las estrategias experimentales diseñadas produjeron soles estables hasta su gelación.

De acuerdo con los espectros de RMN de ^{29}Si y los resultados del % de condensación de los soles Si-Ti, los soles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) producen especies menos condensadas en comparación con el sol Si-Ti(OAc), coincidiendo estos resultados con los tiempos de gelación reportados en la sección 6.1.

La espectroscopía FTIR nos permitió identificar las vibraciones clave; entre ellas la formación de los enlaces Si-O-Ti en los soles Si-Ti, con los tres agentes estabilizantes empleados separadamente. Los resultados se confirmaron con las funciones de distribución radial (FDR) de geles y xerogeles. Además comprobamos la permanencia de dicho enlace a diferentes tiempos durante la polimerización. También se demostró que el Ti fue quelado en los tres casos. Esto es indispensable para incorporar el Ti en la matriz del SiO_2 .

La espectroscopía UV-Vis nos permitió asignar las bandas correspondientes a: acac^- y OAc^- enlazados al Ti como ligantes mono y bidentado. En forma similar se asignaron las bandas para el iso^- enlazado a Ti como ligante monodentado y como ligante quelato. Las asignaciones se hicieron mediante un seguimiento experimental, ya que no se contaba con información sobre el tema en la literatura, antes de este trabajo.

Los estudios de SAXS confirman la obtención de polímeros lineales que se forman mediante el mecanismo de agregación racimo-racimo. Este resultado es congruente con la utilización de un catalizador ácido (HCl) y el exceso de H_2O en la etapa de hidrólisis.

La lenta eliminación de residuos orgánicos, observada en los termogramas de los sólidos obtenidos con los tres agentes quelantes, conduce a estructuras microporosas que dependen del tamaño de las moléculas de dichos agentes.

Todas las muestras analizadas por difracción de rayos X fueron amorfas como se esperaba. El tamaño de partícula depende de la estrategia experimental utilizada y del tipo de agente quelante.

Se demostró por microscopía electrónica de barrido que la utilización de acacH e isoH como agentes quelantes, y el sol prehidrolizado de Si, permiten obtener partículas más pequeñas en comparación con las obtenidas a partir de HOAc y la reacción de esterificación.

Las isothermas de los xerogeles preparados a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, empleando N_2 o CO_2 como adsorbato, son isothermas de Tipo I características de sólidos microporosos. Esto se comprobó con las curvas de distribución del tamaño de poro. Al analizar estas curvas se observa que en todos los casos se tienen sólidos con una distribución estrecha de radio de poro, y en todos los casos predominan los microporos. La diferencia en los valores reportados demuestran que la estructura molecular del precursor de Ti es determinante en la estructura de los óxidos.

No es conveniente utilizar N_2 como adsorbato en la determinación de la distribución del tamaño de poro de muestras microporosas de SiO_2 , la adsorción con CO_2 es mayor y más rápida debido a su temperatura de adsorción que es más alta, y a su tamaño molecular ligeramente menor.

La determinación de los factores de separación en las membranas confirma que: la estrategia experimental empleada, el tipo de agente quelante, el precursor de Ti utilizado, la concentración de sólidos totales en los soles y el porcentaje del tiempo de gelación de los soles en los cuales se introduce el soporte, influyen en la separación de los gases. El mecanismo de transporte predominante mediante el cual se lleva a cabo la

separación en las membranas preparadas, es la difusión Knudsen, sin embargo, es recomendable considerar, de acuerdo a la mezcla gaseosa en estudio, que la separación se lleve a cabo por una combinación de diferentes mecanismos de transporte.

A partir de los resultados de permeancia podemos decir que las membranas ultramicroporosas de Si-Ti obtenidas, pueden ser utilizadas para separar gases.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. M. Asaeda, "Separation of gaseous mixtures by Inorganic Porous Membranes prepared by Sol-Gel Procedures", Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 2-5.
- [2]. R.D. Noble and C.A. Koval, "Facilitated Transport Membrane Systems", Chemical Engineering Progress, March (1989), 58-70.
- [3]. L.C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes", Ceramic Bulletin, Vol. **69**, No. 11, (1990) 1821-1826.
- [4]. R.W. Spillman, W.R. Grace, "Economics of Gas Separation Membranes", Chemical Engineering Progress, January (1989) 41-62.
- [5]. L.C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", Noyes Publications, (1988) 382-385.
- [6]. V.T. Zaspalis, W.V. Praag, K. Keizer, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, "Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes", Journal of Materials Science, **27** (1992) 1023-1035.
- [7]. R.J. Reinier Uhlhorn, "Ceramic Membranes for Gas Separation. Synthesis and Transport Properties", Proefschrift Universiteit Twente Enschede, Netherlands, (1990) 2-8.
- [8]. L. Cot, "Inorganic Membranes: Academic Exercise or Industrial Reality", Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 10-13.
- [9]. R.M. de Vos, "High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation. Synthesis, Transport and Stability", Thesis Enschede, The Netherlands, (1998) 122.
- [10]. J.M. Hofman-Züter, "Chemical and Thermal Stability of (Modified) Mesoporous Ceramic Membranes", Proefschrift Universiteit Twente Enschede, Netherlands, (1995) 10.
- [11]. K.E. Heidrich, L.M. Wagg and J.D. Way, "Ethylene/Ethane Separation in Microporous Silica Membranes", Proceedings of the Fourth International Conference on Inorganic Membranes, Gatlinburg, Tennessee, USA, July 14-18, (1996) 1-10.
- [12]. J.G.A. Bitter, "Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes", Plenum Press, New York and London (1991) 1-2.
- [13]. R.J.R. Uhlhorn and A.J. Burggraaf, in: (6. Gas Separations with Inorganic Membranes), "Inorganic membranes Synthesis, characteristics and applications", R. R. Bhave, Ed., Van Nostrand Reinhold, N. Y. (1991), p. 155-176.
- [14]. Y.-S. Lin and A.J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane", Journal of the American Ceramic Society, **74**(1) (1991) 219-224.
- [15]. J. Zarzycki, "Past and Present of Sol-Gel Science and

- Technology", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**(1997) 17-22.
- [16]. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *"The sol-gel Science; The Physics and Chemistry of sol-gel Processing"*, Academic Press, San Diego CA (1990) 839-870.
- [17]. R.S.A. de Lange, *"Microporous Sol-Gel Derived Ceramic Membranes for Gas Separation. Synthesis, Gas Transport and Separation Properties"*, Proefschrift Universiteit Twente Enschede, Netherlands, (1993) 96.
- [18]. J. Méndez Vivar, *"Aplicaciones de las Membranas Inorgánicas"*, *ContactoS*, **14** (1996) 14-19.
- [19]. J. Gillot, in: (1. The Developing Use of Inorganic Membranes: A Historical Perspective), *"Inorganic membranes Synthesis, characteristics and applications"*, R. R. Bhave, Ed., Van Nostrand Reinhold, N. Y. (1991), p. 1-9.
- [20]. Ref. [10]. p. 1-7.
- [21]. H.P. Hsieh, R.R. Bhave and H.L.Fleming, *"Microporous Alumina Membranes"*, *Journal of Membrane Science*, **39** (1988) 221-241.
- [22]. B. McCool, G. Xomeritakis and Y.S. Lin, *"Sputter deposition Synthesis and Properties of Ultrathin Metallic Membranes"*, *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 78-81.*
- [23]. S.-T. Hwang and K. Kammermeyer, *"Surface Diffusion in Microporous Media"*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, April(1996) 82-89.
- [24]. Ref. [13]. p. 219-224.
- [25]. T.A. Centeno and A.B. Fuertes, *"Preparation of Carbon Molecular Sieve Composite membranes"*, *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 90-93.*
- [26]. A.J. Burggraaf and K. Keiser, (2. Synthesis of Inorganic Membranes), in: *"Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics, and Applications"*, R.R. Bhave, Ed. Van Nostrand Reinhold, N. Y. (1991), p. 10-63.
- [27]. A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson and S.M. George, *"Modification of Porous Alumina Membranes Using Al₂O₃ Atomic Layer Controlled Deposition"*, *Chem. Mater.*, Vol. 9, No. 3 (1997) 707-714.
- [28]. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai and Sh. Saito, *"Properties of Porous Anodic Aluminum Oxide Films as Membranes"*, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. **17**, No. 5, (1984) 514-520.
- [29]. T. Inada, T. Fukui and H. Yanagida, *"Development of Anodic Alumina Membrane with Sub-Nanometers Pore size by using Pulse Voltage"*, *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 148-151.*
- [30]. Y. Saito, T. Motohashi, Sh. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, *"High thermal resistance of γ -Al₂O₃ prepared by the selective leaching of calcined kaolin minerals"*, *Journal of*

- Materials Chemistry, **7**(8) (1997) 1615-1621.
- [31]. T. Bein, "Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes", Chem. Mater., Vol. **8**, No. 8 (1996) 1636-1653.
- [32]. G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price and S.W. Carr, "Synthesis of a Zeolite NaA Membrane", Journal of Materials Chemistry, **2**(10) (1992) 1103-1104.
- [33]. E. Piera, M.A. Salomon, J. Coronas, M. Menéndez and J. Santamaría, "Preparation of hydrophilic zeolite tubular membranes for the separation of water/alcohol/O₂ mixtures", Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 50-53.
- [34]. Ref. [9]. p. 1-14.
- [35]. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition, Academic Press Inc., (1982), p. 25.
- [36]. S. Lowell, J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", third Edition, Ed. B. Scarlett, Chapman & Hall, (1991), p. 72.
- [37]. C. Lastoskie, K.E. Gubbins and N. Quirke, "Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach", The Journal of Physical Chemistry, Vol. **97**, No. 18, (1993) 4786-4796.
- [38]. D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", Chemistry of Solid State Materials 1, Eds. A.R. West and H. Baxter, Cambridge University Press, (1989), p. 33-57.
- [39]. Ref. [38]. p. 58-88.
- [40]. Ref. [9]. p. 21-22.
- [41]. A.F.M. Leenaars, K. Keiser, A.J. Burggraaf, "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores, Part 1. Microstructural investigations on non-supported membranes", Journal of Materials Science, **19**(1984) 1077-1088.
- [42]. Ref. [10]. p. 69-97.
- [43]. Ref. [7]. p. 9-32.
- [44]. H. Richter, G. Tomandl, C. Siewert and A. Piorra, "Ceramic Nanofiltration Membranes made of ZrO₂ and TiO₂", Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 30-33.
- [45]. K-N.P. Kumar, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Textural Evolution and Phase Transformation in Titania Membranes: Part 1. -Unsupported Membranes", Journal of Materials Chemistry, **3**(11) (1993) 1141-1149.
- [46]. K-N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo and H. Nagamoto, "Textural Evolution and Phase Transformation in Titania Membranes: Part 2. -Supported Membranes", Journal of Materials Chemistry, **3**(11) (1993) 1151-1159.
- [47]. D.L. Wildman, R.A. Peterson, M.A. Anderson and C.G. Hill, "Investigation of Titania Membranes for Nanofiltration", Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes, Worcester, Massachusetts, USA, July 10-14, (1994) 111-117.

- [48]. Ref. [9]. p. 33-52.
- [49]. J.D. Way, D.L. Roberts, "Hollow Fiber Inorganic Membranes for Gas Separations", *Separation Science and Technology*, **27**(1) (1992) 29-41.
- [50]. S. Tudyka, K. Pflanz, F. Aldinger and H. Brunner, "Porous Systems for Nanofiltration prepared by the Sol-Gel Technique", *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes*, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 26-29.
- [51]. M. Asaeda and L.D. Du, "Separation of Alcohol/Water gaseous mixtures by thin Ceramic Membrane", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. **19**, No. 1 (1986) 72-77.
- [52]. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of Microporous Sol-Gel derived ceramic membranes for gas separation applications", in: *Better Ceramics Through Chemistry V*, vol. **271**, M.J. Hampden-Smith, W.G. Klemperer and C.J. Brinker (Eds.), MRS Pittsburgh, PA, 1992, p. 505-510.
- [53]. M. Asaeda, P. Uchytil, T. Tsure, T. Yoshioka, M. Ootani and N. Nakamura, "Pervaporation of Methanol/MTBE by porous Silica-Zirconia (10 %) Membranes", *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes*, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 322-325.
- [54]. T. Takebayashi, T. Inada, M. Sato, T. Fukui and Y. Kubo, "Pore-structure changes of Silica-Zirconia Multilayer Membrane under Hydrothermal conditions", *Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes*, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 116-119.
- [55]. Ref. [7]. p. 99-124.
- [56]. T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito, "Preparation of titania-silica glasses by the gel method", *Journal of Materials Science*, **18**(1983) 3137-3142.
- [57]. I.M. Miranda Salvado, F.M.A. Margaça and J. Teixeira, "A SANS study of $x\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ gels with low titania content", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **163**(1993) 115-124.
- [58]. Ref. [5]. p. 2-5.
- [59]. K. Kamiya, S. Sakka, "TiO₂-SiO₂ glasses prepared from metal alkoxides", *Journal of Materials Science*, **15**(1980) 2937-2939.
- [60]. J.K. Walters, J.S. Rigden, P.J. Dirken, M.E. Smith, W.S. Howells, R.J. Newport, "An atomic-scale study of the role of titanium in TiO₂:SiO₂ sol-gel materials", *Chemical Physics Letters*, **264**(1997) 539-544.
- [61]. J.B. Miller and E.I. Ko, "Acidic Properties of Silica-Containing Mixed Oxide Aerogels: Preparation and Characterization of Zirconia-Silica and Comparison to Titania-Silica", *Journal of Catalysis*, **159**(1996) 58-68.
- [62]. Z. Liu, G.M. Crumbaugh, R.J. Davis, "Effect of Structure and Composition on Epoxidation of Hexene Catalyzed by Microporous and Mesoporous Ti-Si Mixed Oxides", *Journal of Catalysis*, **159**(1996) 83-89.

- [63]. D.C.M. Dutoit, M. Schneider, and A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides, I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties", *Journal Of Catalysis*, **153**(1995) 165-176.
- [64]. R. Hutter, T. Mallat, and A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides, II. Catalytic Behaviour in Olefin Epoxidation", *Journal of Catalysis*, **153**(1995) 177-189.
- [65]. X. Gao and I.E. Wachs, "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties", *Catalysis Today*, **51** (1999) 233-254.
- [66]. D. Hoebbel, T. Reinert and H. Schmidt, "²⁹Si and ¹⁷O NMR Investigations on Si-O-Ti Bonds in Solutions of Diphenylsilanediol and Titanium-Tetra-Isopropoxide", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6**(1996) 139-149.
- [67]. Y. Lirong and Y. Guoxing, "TiO₂-SiO₂ Monolithic Glass Formation from Sol-Gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 309-315.
- [68]. A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort and J.P. Pirard, "Synthesis of SiO₂-TiO₂ Xerogels by Sol-Gel Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **4**(1995) 179-185.
- [69]. M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B.E. Handy and A. Baiker, "Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **143**(1992) 93-111.
- [70]. M. Aizawa, Y. Nosaka and N. Fujii, "FT-IR liquid attenuated total reflection study of TiO₂-SiO₂ sol-gel reaction", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **128**(1991) 77-85.
- [71]. M. Guglielmi, P. Colombo, G. Battaglin, P. Mazzoldi, A. De Polo, A. Boscolo-Boscoletto and G. Granozzi, "Nitrification of SiO₂-TiO₂ sol-gel coatings by ammonolysis and ion implantation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147 & 148**(1992) 451-456.
- [72]. L. Armelao, P. Colombo, G. Granozzi and M. Guglielmi, "SiO₂-TiO₂ sol-gel coatings: a surface study by X-ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **139**(1992) 198-204.
- [73]. S.M. Mukhopadhyay and S.H. Garofalini, "Surface studies of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **126**(1990) 202-208.
- [74]. Z. Deng, E. Breval and C.G. Pantano, "Colloidal Sol/Gel Processing of Ultra-Low Expansion TiO₂/SiO₂ Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 364-370.
- [75]. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", Edited and Published by The American Ceramic Society, Inc., (1964), p. 69, Fig. 113.
- [76]. M. Guglielmi and G. Carturan, "Precursors for Sol-Gel

- Preparations", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 16-30.
- [77]. C.J. Brinker, "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 31-50.
- [78]. R.C. Mehrotra, "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 1-15.
- [79]. H. Schmidt, "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 51-64.
- [80]. K.C. Chen, T. Tsuchiya and J.D. Mackenzie. "Sol-Gel Processing of Silica" I. The Role of the Starting Compounds, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **81**(1986) 227-237.
- [81]. M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, "Chemical Modification of metal alkoxides by Solvents: A way to Control Sol-Gel Chemistry", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **121**(1990) 31-34.
- [82]. E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie. "Sol-Gel Processing of Silica" II. The Role of the Catalyst, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **87**(1986) 185-198.
- [83]. J.D. Mackenzie, "Applications of the Sol-Gel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 162-168.
- [84]. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, "Structure of Soluble Silicates", in: *Better Ceramics Through Chemistry*, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. 1984) **32**, 1-14.
- [85]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 65-76.
- [86]. P.J. Dirken, M.E. Smith and H.J. Whitfield, "¹⁷O and ²⁹Si Solid State NMR Study of Atomic Scale Structure in Sol-Gel prepared TiO₂-SiO₂ Materials", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. **99**, No. 1, (1995) 395-401.
- [87]. M. Henry, J.P. Jolivet and J. Livage, "Role of Complexation in the Sol-Gel Chemistry of Metal Oxides", *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Edited by D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc. (1992) 23-45.
- [88]. J. Livage and M. Henry. "A Predictive Model for Inorganic Polymerization Reactions", *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons Inc. (1988) 183-195.
- [89]. R.T. Sanderson, "An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds", *Science*, **114**(1951) 670-672.
- [90]. R.T. Sanderson, "Electronegativity and Bonding of Transitional Elements", *Inorganic Chemistry*, Vol. **25**, No. 19, (1986) 3518-3522.
- [91]. E.J. Little, and M.M. Jones, "A Complete Table of Electronegativities", *Journal of Chemical Education*, V. **37**, N. 5, May (1960) 231-233.

- [92]. A. Campero, R. Arroyo, C. Sanchez and J. Livage, "Chemical Modification of TEOS with Acetic Acid", *Ultrastructure processing of Advanced Ceramics*, Edited by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc. (1988) 327-332.
- [93]. Ref. [16]. p. 99.
- [94]. A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides $Ti(OR)_4$ ($OR = OPr^i, OEt$) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification", *Chemistry of Materials*, Vol. **1**, No. 2, (1989) 240-247.
- [95]. A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides $Ti(OR)_4$ ($OR = OPr^i, OEt$) Modified by Acetylacetone. 2. From the Modified Precursors to the Colloids", *Chemistry of Materials*, Vol. **1**, No. 2, (1989) 248-252.
- [96]. A. Yamamoto and S. Kambara, "Structures of the Reaction Products of Tetraalkoxytitanium with Acetylacetone and Ethyl Acetoacetate", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **79**, Aug. 20, (1957) 4344-4348.
- [97]. D.M. Puri, K.C. Pande and R.C. Mehrotra, "Derivatives of Titanium with Compounds Having Bidentate Ligands. III. Reactions of titanium alkoxides with Acetylacetone", *Journal of the Less-Common Metals*, **4**(1962) 393-398.
- [98]. F. Babonneau, A. Léaustic and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of a Modified Titanium alkoxide", in: *Better Ceramics Through Chemistry III*, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh, PA 1988) **121**, 317-322.
- [99]. C. Barglik-Chory, U. Schubert, "Organically Substituted Titanium Alkoxides with Unsaturated Organic Groups", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **5**(1995) 135-142.
- [100]. Ref. [16]. p. 47-49.
- [101]. F. Babonneau, S. Doeuff, A. Léaustic, C. Sanchez, C. Cartier, and M. Verdager, "XANES and EXAFS Study of Titanium Alkoxides", *Inorganic Chemistry*, Vol. **27**, No. 18, (1988) 3166-3172.
- [102]. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, "Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **89**(1987) 206-216.
- [103]. W. Beier, A.A. Göktas and G.H. Frischat, "Thin SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 films from Alkoxide Solutions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 531-537.
- [104]. C. Ji-Jian and W. Doug-Wei, "Structural Transformation of the TiO_2 - SiO_2 System Gel during Heat-Treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 288-291.
- [105]. J. Méndez-Vivar, C.J. Brinker, "Development of Two

- Approaches for preparation of Zirconium Silicate Systems at Low Temperature*", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2**(1994) 393-397.
- [106]. R.C. Mehrotra, "Chemistry of Alkoxide Precursors", Journal of Non-Crystalline Solids, **121**(1990) 1-6.
- [107]. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press Inc. (London) LTD. (1978) 27-28.
- [108]. Ref. [16]. p. 226-227.
- [109]. R. Jabra, J. Phalippou and J. Zarzycki, "Synthesis of Binary Glass-Forming Oxide Glasses by Hot-Pressing of Gels", Journal of Non-Crystalline Solids, **42**(1980) 489-498.
- [110]. I.M. Miranda Salvado, J.M. Fernandez Navarro, "TiO₂-SiO₂ glasses prepared by the alkoxide route", Journal of Non-Crystalline Solids, **147 & 148**(1992) 256-261.
- [111]. Ref. [16]. p. 103-104.
- [112]. J.D. Basil and C.C. Lin, "Chemistry of Multicomponent Alkoxide Precursors to Ultrastructure Processes", in: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics ed. by J.F. Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley, NY (1988), p. 783-794.
- [113]. L. Malier, F. Devreux, F. Chaput and J.P. Boilot, "Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance of Sol-Gel Transformation in first steps and after gel time", Chemical Processing of Advanced Materials, Edited by L.L. Hench and J.K. West, John Wiley and Sons, Inc. (1992) 59-67.
- [114]. Ch. Wies, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, W. Beier, A.A. Göktas and G.H. Frischat, "²⁹Si High Resolution NMR of the Sol-Gel Chemistry Forming SiO₂-TiO₂-ZrO₂ Glasses from Alkoxides", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **92**(1988) 689-696.
- [115]. C.C. Lin and J.D. Basil, "²⁹Si NMR, SEC and FTIR studies of the Hydrolysis and Condensation of Si(OC₂H₅)₄ and Si₂O(OC₂H₅)₆", in: Better Ceramics Through Chemistry II, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1986) **73**, p. 585-590.
- [116]. S. Prabakar and R.A. Assink, "Hydrolysis and condensation kinetics of two component organically modified silica sols", Journal of Non-Crystalline Solids, **211**(1997) 39-48.
- [117]. J.C. Pouxviel and J.P. Boilot, "Kinetics Study of the Acidic Catalyzed Polymerization of Tetraethoxysilane by ²⁹Si NMR", in: Better Ceramics Through Chemistry III, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1988) **121**, p. 37-42.
- [118]. Ref. [16]. p. 166.
- [119]. Y. Hoshino and J.D. Mackenzie, "Viscosity and Structure of Ormosil Solutions", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **5**(1995) 83-92.
- [120] R.J. Hook, "A ²⁹Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes", Journal of Non-Crystalline Solids, **195**(1996) 1-15.
- [121] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand,

- "NMR Study of the Sol-Gel Polymerization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **89**(1987) 345-360.
- [122]. M.N. Logan, S. Prabakar and C.J. Brinker, "Sol-Gel-Derived silica films with tailored Microstructures for applications requiring organic dyes", in: *Better Ceramics Through Chemistry VI*, editado por A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney, C. Sanchez (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1994) **346**, p. 115-120.
- [123]. J.D. Basil and C.C. Lin, "NMR Characterization of Precursors to chemically derived ceramics", in: *Better Ceramics Through Chemistry III*, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1988) **121**, p. 49-55.
- [124]. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman and C.J. Brinker, "Cross-Condensation Reactions in an Organically Modified Silica Sol-Gel", in: *Better Ceramics Through Chemistry VI*, editado por A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney and C. Sanchez (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh, PA 1994) **346**, p. 979-984.
- [125]. L.W. Kelts and N.J. Armstrong, "Molecular Building Blocks in Low pH Silicon Sol-Gels: a Silicon-29 NMR Study", in: *Better Ceramics Through Chemistry III*, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1988) **121**, p. 519-522.
- [126]. S. Diré, F. Babonneau, "Sol-gel precursors: a spectroscopic study of transesterification reactions between silicon and titanium alkoxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **167**(1994) 29-36.
- [127]. E.M. Boulou, K.R. Carduner, R.O. Carter III and M.F. Best, "Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicon Ethoxide and Titanium Ethoxide Sols: Resonance Assignments and Solution Stability", in: *Better Ceramics Through Chemistry III*, editado por C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Symp, Proc. Pittsburgh, PA 1988) **121**, p. 531-535.
- [128]. L. Delattre, Ph. D. Thesis. "Caracterisation structurale des etapes d'elaboration par voie sol-gel de materiaux hybrides organiques-inorganiques". Universite Paris 6, (1996) 51.
- [129]. A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, "Structural Considerations about SiO₂ Glasses prepared by Sol-Gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **82**(1986) 69-77.
- [130]. R.K. Iler, "The Chemistry of Silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties, and Biochemistry", A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons., (1979), p. 639.
- [131]. C.J. Pouchert, (Ed.) *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Edition III, ed., Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, (1981), p. 66.
- [132]. Uvasol, Disolventes para Espectroscopia, Reactivos Merck, p.

91.

- [133]. K. Nakanishi, P.H. Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy", second edition, Holden-Day, (1977), p. 2.
- [134]. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound", fourth edition, John Wiley & Sons, USA (1986), p. 473.
- [135]. J. Méndez-Vivar, A. Campero, J. Livage and C. Sánchez, "The Sol-Gel Route to Molybdenum Oxides", Journal of Non-Crystalline Solids, **121**(1990) 26-30.
- [136]. Ref. [134]. p. 478.
- [137]. Ref. [16]. p. 544.
- [138]. Ref. [131]. p. 1536.
- [139]. K. Matsui, M. Tominaga, Y. Arai, H. Satoh, M. Kyoto, "Fluorescence of pyrene in sol-gel silica derived from triethoxysilane", Journal of Non-Crystalline Solids, **169**(1994) 295-300.
- [140]. T. López, J. Méndez, T. Zamudio and M. Villa, "Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions", Materials Chemistry and Physics, **30**(1992) 161-167.
- [141]. Ref. [134]. p. 474.
- [142]. Ref. [16]. p. 541-543.
- [143]. D. P. Partlow and B. E. Yoldas, "Colloidal versus Polymer Gels and Monolithic Transformation in Glass-Forming Systems", Journal of Non-Crystalline Solids, **46**(1981) 153-161.
- [144]. C. Sánchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leautic, "Chemical Modifications of Titanium Alkoxide Precursors", in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley (1988), p. 77-87.
- [145]. Ref. [131] p. 252.
- [146]. C. F. Bell, Principles and applications of metal chelation. (Oxford University Press, UK 1977). p. 120.
- [147]. Ref. [131] p. 239.
- [148]. Ref. [131] p. 656.
- [149]. Ref. [131] p. 284.
- [150]. G. Yi and M. Sayer, "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II: Formation of a Water Based Solution", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **6**(1996) 75-82.
- [151]. Ref [16]. p. 598.
- [152]. D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt and E. Arpac, "On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide Complexes", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **10**(1997) 115-126.
- [153]. M. Sedlar and M. Sayer, "Reactivity of Titanium Isopropoxide, Zirconium Propoxide and Niobium Ethoxide in the System of 2-Methoxyethanol, 2,4-Pentanedione and Water", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **5**(1995) 27-40.
- [154]. M. Aizawa, Y. Nosaka, N. Fujii, "Preparation of TiO₂-SiO₂ glass via sol-gel process containing a large amount of chlorine", Journal of Non-Crystalline Solids, **168**(1994) 49-55.

- [155]. Z. Liu and R.J. Davis, "Investigation of the Structure of Microporous Ti-Si Mixed Oxides by X-ray, UV Reflectance, FT-Raman, and FT-IR Spectroscopies", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. **98**, No. 4, (1994), 1253-1261.
- [156]. M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Palladino and M.F. Pirini, "Structural investigation of the silica-titania gel/glass transition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **145**(1992) 175-179.
- [157]. W.C. LaCourse, S. Kim, "Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Materials", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **8**(1987) 1128-1134.
- [158]. Ref. [134]. p. 263.
- [159]. Ref. [131]. p. 559.
- [160]. Ref. [101]. p. 146.
- [161]. R.T. Conley, "Espectroscopia Infrarroja", Editorial Alhambra, S. A., Primera edición española, (1979), p. 152.
- [162]. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley and J.G. Grasseli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, Inc. San Diego CA, USA, (1991), p. 139.
- [163]. Ref. [131]. p. 1.
- [164]. Ref. [134]. p. 232.
- [165]. K.H. von Thiele and M. Panse, "Darstellung von Titanacetaten aus Tetramethyl- und Tetrabenzyltitan", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **441** (1978) 23-28.
- [166]. Ref. [107]. p. 118.
- [167]. Ref. [146]. p. 13.
- [168]. M. Alonso y E.J. Finn, "Física Vol. II Campos y Ondas", Fondo Educativo Interamericano, S. A., Primera edición en español, (1967), p. 792.
- [169]. D. Sutton, "Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición", Editorial Reverté, S. A., Primera edición española, (1975), p. 1-19.
- [170]. C.J. Ballhausen in: "Introduction to Ligand Field Theory" (Mc Graw-Hill, USA 1962), p. 227.
- [171]. O. Glatter, "Data Evaluation in Small Angle Scattering: Calculation of the Radial Electron Density Distribution by Means of Indirect Fourier Transformation", *Acta Physica Austriaca*, **47**(1977) 83-102.
- [172]. O. Glatter, "A New Method for the Evaluation of Small-Angle Scattering Data", *Journal of Applied Crystallography*, **10**(1977) 415-421.
- [173]. H.P. Klug, and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons. NY, segunda edición (1974) p. 837-839.
- [174]. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keiser, A.J. Burggraaf, "Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **191**(1995) 1-16.

- [175]. M. Ramirez-del-Solar, L. Esquivias, A.F. Craievich and J. Zarzycki, "Ultrastructural evolution during gelation of TiO_2 - SiO_2 sols", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147&148**(1992) 206-212.
- [176]. F. Babonneau, " ^{29}Si , ^{17}O Liquid NMR and ^{29}Si CP-MAS NMR Characterization of Siloxane-Oxide Materials, $[(CH_3)_2SiO/TiO_2, (CH_3)_2SiO/ZrO_2]$ ", in: *Better Ceramics Through Chemistry VI*, vol. **346**, A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney and C. Sanchez (Eds.), MRS Pittsburgh, PA, 1994, p. 949-960.
- [177]. K.L. Walther, A. Wokaum, B.E. Handy and A. Baiker, " TiO_2/SiO_2 mixed oxide catalysts prepared by sol-gel techniques. Characterization by solid state CP/MAS spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **134**(1991) 47-57.
- [178]. Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou and J. Klinowski, "Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum", *Journal Of Physical Chemistry*, Vol. **99**, No. 3, (1995) 1018-1024.
- [179]. T. Gunji, T. Kasahara and Y. Abe, "Crystallization Behavior of SiO_2 - TiO_2 Ceramics Derived from Titanosiloxanes on Pyrolysis", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**(1998) 975-979.
- [180]. M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, "Effect of the Method of Preparation on the Texture of TiO_2 - SiO_2 Gels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **121**(1990) 84-89.
- [181]. Ref. [146]. p. 258.
- [182]. P.F. James, "The Gel to Glass Transition: Chemical and Microstructural Evolution", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**(1988) 93-114.
- [183]. Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS) files. Cards Number: 16-380 (SiO_2), 21-1272 (TiO_2 anatase) y 14-534 (ZrO_2).
- [184]. R.D. Bonetto, H.R. Viturro and A.G. Alvarez, "XTL-SIZE: a computer program for crystal-size-distribution calculation from X-ray diffraction line broadening", *Journal of Applied Crystallograph*, **23**(1990) 136-137.
- [185]. S. Diré, F. Babonneau, G. Carturan and J. Livage, "Synthesis and characterization of siloxane-titania materials", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147&148**(1992) 62-66.
- [186]. H. Morikawa, T. Osuka, F. Marumo, A. Yasumoru, M. Yamane and M. Momura, "Changes in Ti Coordination number during pyrolysis of SiO_2 - TiO_2 gel. Section II. Structure.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **82**(1986) 97-102.
- [187]. A.B. Rosenthal and S.H. Garofalini, "Molecular Dynamics study of Amorphous Titanium Silicate", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **107**(1988) 65-72.
- [188]. X.M. Du and R.M. Almeida, "Effects of Thermal Treatment on the Structure and Properties of SiO_2 - TiO_2 Gel Films on Silicon Substrates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**(1997) 377-380.

- [189] M. Magini, A. Cabrini, "Programme en FORTRAN IV pour l'Analyse des Données Expérimentales Relatives à la Diffusion des Rayons X par des Substances Liquides, Amorphes et Microcristallisées", *Journal of Applied Crystallography*, **5**(1972) 14-18.
- [190] H. Yoneyama, S. Haga and S. Yamanaka, "Photocatalytic Activities of Microcrystalline TiO_2 Incorporated in Sheet Silicates of Clay", *The Journal of Physical Chemistry*, **93**, No. 12, (1989) 4833-4837.
- [191] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **60**, Feb. (1938) 309-319.
- [192] J. Koresh and A. Soffer, "Study of Molecular Sieve Carbons, Part 1.- Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, **76**(1980) 2457-2471.
- [193] S. Brunauer, R.S.H. Mikhail and E.E. Bodor, "Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model", *Journal of Colloid and Interface Science*, **24**(1967) 451-463.
- [194] Quantachrome Corporation, Autosorb 1, Gas Sorption Systems, Manual 5/97, AS-1, P/N 05061, p. II-8.
- [195] D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", *Chemistry of Solid State Materials 1*, Eds. A.R. West and H. Baxter, Cambridge University Press, (1989), p. 149.
- [196] Ref. [35]. p. 37.
- [197] R.J.R. Uhlhorn, K. Keiser and A.J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes", *Journal of Membrane Science*, **66**(1992) 271-287.
- [198] Ref. [16]. p. 618.
- [199] G. Horvát and K. Kawazoe, "Method for the calculation of effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon" *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **16**, (1983) 470-475.
- [200] E.J. Bottani, V. Bakaev and W. Steele, "A Simulation/Experimental Study of the Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide on Graphite", *Chemical Engineering Science*, Vol. **49**, No. 17, (1994) 2931-2939.
- [201] Ref. [35], p. 82.
- [202] K.G. Sharp, "A Two-Component, Non-Aqueous Route to Silica Gel", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**(1994) 35-41.
- [203] B.N. Nair, J.W. Elferink, K. Keizer and H. Verweij, "Preparation and Structure of Microporous Silica Membranes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**(1997) 471-475.
- [204] W.C. Ackerman, D.M. Smith, J.C. Huling, Y.-W. Kim, J.K. Bailey and C.J. Brinker, "Gas/Vapor Adsorption in Imogolite: A Microporous Tubular Aluminosilicate", *Langmuir*, **9**(1993) 1051-1057.

- [205]. T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru and M. Asaeda, "Permeation Mechanism of Inorganic Gases in Ultra-Microporous Silica Membranes", Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, June 22-26, (1998) 120-123.
- [206]. Ref. [36]. p. 41.
- [207]. C.J. Brinker, T.L. Ward, R. Sehgal, N.K. Raman, S.L. Hietala, D.M. Smith, D.-W. Hua and T.J. Headley, "'Ultramicroporous' silica-based supported inorganic membranes", Journal of Membrane Science, **77**(1993) 165-179.
- [208]. C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, and C.S. Ashley, "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials", Journal of Membrane Science, **94**, (1994) 85-102. Ref. [137].
- [209]. R.J. Reinier Uhlhorn, "Ceramic Membranes for Gas Separation. Synthesis and Transport Properties", Proefschrift Universiteit Twente Enschede, Netherlands, (1990) 102-108.
- [210]. L. Delattre, "Caracterisation Structurale Des Etapes D'Elaboration Par Voie Sol-Gel De Materiaux Hybrides Organiques-Inorganiques", These De Doctorat De L'Universite Paris 6, Mars (1996), p. 166-167, 172-173.
- [211]. T. Okui, Y. Saito, T. Okubo and M. Sadakata, "Gas Permeation of Porous Organic/Inorganic Hybrid Membranes", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **5**(1995) 127-134.
- [212]. Ref. [9]. p. 63.
- [213]. Y. Plevaya, J. Samuel, M. Ottolenghi and D. Avnir, "Apparent Low Surface Areas in Microporous SiO₂-Xerogels", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **5**(1995) 65-70.
- [214]. Ref. [10]. p. 12.
- [215]. W.T. Minehan, M.R. Schaefer and G.L. Messing, "Sintering of titania-silica powder compacts with a bimodal pore-size distribution", Journal of Non-Crystalline Solids **147&148**(1992) 582-587.
- [216]. B.E. Yoldas, "Introduction and Effect of Structural Variations in Inorganic Polymers and Glass Networks", Journal of Non-Crystalline Solids, **51**(1982) 105-121.
- [217]. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters", Journal of Materials Science, **21**(1986) 1087-1092.
- [218]. C.P. Scherer and C.G. Pantano, "Titania-Silica Glasses using a Colloidal Sol-Gel Process", Journal of Non-Crystalline Solids, **82**(1986) 246-255.
- [219]. N.K. Raman, "Materials Processing Issues in Organic/Inorganic Sol-Gel Systems", Ph. D., Dissertation, Albuquerque, New Mexico, December (1996), p. 55-76.
- [220]. Ref. [9]. p. 22-25.
- [221]. Ref. [36] p. 48.
- [222]. Ref. [16]. p. 803.
- [223]. G.Z. Cao, Y.F. Lu, G.P. Lopez, and C.J. Brinker,

- "Microporous silica membranes with controlled porosity and pore size using an organic template sol-gel approach", Inorganic Membranes, ICIM₄-96 Proceedings of the Fourth international Conference on Inorganic Membranes, Edited by Douglas E. Fain (1996) 21-29.
- [224]. A. Ziehfrend and W.F. Maier, "Preparation of Ultrathin Supported Solid Electrolyte Membranes for Oxygen Separation", Chem. Mater., **8**(1996) 2721-2729.
- [225]. D. W. BreeK, "Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1974, p. 636.
- [226]. A. Nijmeijer, C. Huiskes, N.G.M. Sibelt, H. Kruidhof and H. Verweij, "Centrifugal Casting of Tubular Membrane Supports", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. **77**, No. 4, April (1998) 95-98.
- [227]. Ref. [16]. p. 788-789.
- [228]. Ref. [16]. p. 868-870.
- [229]. Ref. [17]. p. 20-21.
- [230]. H. Schroeder in: "Physics of thin Films", ed. G. Hass, 5 (Academic Press, New York, 1969) p. 87-141.
- [231]. Ref. [16]. p. 845.
- [232]. Ref. [58]. p. 57.
- [233]. S.L. Matson and J. López and J.A. Quinn, "Separation of Gases with Synthetic Membranes", Review Article Number 13, Chemical Engineering Science, Vol. **18**, No. 4, (1983) 503-524.
- [234]. K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van Vuren and A.J. Burggraaf, "Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Al₂O₃ Membranes", Journal of Membrane Science, **39**, (1988) 285-300.
- [235]. Ref. [16]. p. 103-106.
- [236]. J.-p. Zhong and D.E. Clark, "Interaction between colloidal particles in SiO₂ and TiO₂ sols", Journal of Non-Crystalline Solids, **160**(1993) 247-254.
- [237]. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, "Fractals in Physics, Structure of Random Silicates: Polymers, Colloids, and Porous Solids", (Eds. L. Pietronero and E. Tosatti, Elsevier Science Publishers B.V., 1986) p. 39-45.
- [238]. Ref. [16] p. 191-203.
- [239]. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, "Fractal Aspects of Ceramic Synthesis", in: Better Ceramics Through Chemistry II, Materials Research Society Symposia, Proceedings, V. 73, MRS, Pittsburgh, Ed. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, (1986), p. 277-288.
- [240]. A. Harrison, "Fractals in Chemistry", (Oxford University press, 1995) p. 26-31.
- [241]. S. Lebon, J. Marignan and J. Appell, "Titania gels: aggregation and gelation kinetics", Journal of Non-Crystalline Solids, **147&148**(1992) 92-96.
- [242]. P. Bosch, T. López, M. Asomoza, R. Gómez, M.A. Cauqui, and J.M. Rodríguez-Izquierdo, "Pt/SiO₂ Sonogels: Synthesis and

- Characterization*", *Langmuir*, **11**(1995) 4328-4332.
- [243]. J.S. Rigden, J.K. Walters, P.J. Dirken, M.E. Smith, G. Bushnell-Wye, W.S. Howells and R.J. Newport, "The role of titanium in $TiO_2:SiO_2$ mixed sol-gels: an X-ray and neutron diffraction study", *Journal of Physical: Condensed Matter*, **9**(1997) 4001-4016.
- [244]. F.J. Baltá-Calleja and C.G.Vonk, "X-Ray Scattering of Synthetic Polymers", *Polymer Science Library* 8, Ed. A.D. Jenkins, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1989), p. 84-86.

A P E N D I C E I

N O M E N C L A T U R A

acacH	2,4-pentanodiona	Acetilacetona
isoH	2-metoxi-4-propenilfenol	Isoeugenol
OAcH		Acido acético
EtOH		Etanol
PrOH		Isopropanol
OMe	OCH ₃	Metoxi
OEt	OCH ₂ CH ₃	Etoxi
OPr ⁱ	OCH(CH ₃) ₂	/so-propoxi
OBu	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butoxi
Me	CH ₃	Metil
Et	CH ₂ CH ₃	Etil
Pr ⁱ	CH(CH ₃) ₂	Iso-propil
Bu	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butil
M(OR) _n		Alcóxido metálico
Si(OEt) ₄	TEOS	Tetraetóxido de Silicio
Ti(OEt) ₄	TET	Tetraetóxido de Titanio
Ti(OPr ⁱ) ₄		Isopropóxido de Titanio
Ti(OPr ⁱ) ₂ (acac) ₂		Diisopropóxido de bis 2,4-pentadionato de Titanio
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		Caolín
Si(OMe) ₄	TMS	Tetrametilsilano
δ	Carga Parcial	
t _G	Tiempo de gelación	
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	
SAXS	Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños	
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido	
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión	

F_V	Permeancia viscosa
ε	Porosidad
τ	Tortuosidad
r	Radio de poro
L	Espesor de la membrana
P_m	Presión media
R	Constante de los gases
T	Temperatura
η	Viscosidad del gas
F_K	Permeancia Knudsen
α_{Kn}	Factor de separación teórico Knudsen
Kn	Número de Knudsen
λ	Trayectoria libre media de una molécula
M	Peso molecular
F_S	Permeancia en la Superficie
A	Parámetro Knudsen
B	Coefficiente de flujo en la superficie
Δ	Medida de la energía de interacción gas-sólido
σ	Diámetro cinético

APENDICE II

TABLAS

2.1. Aplicaciones de las Membranas Inorgánicas.	5
2.2. Tipos de Membranas de acuerdo a su tamaño de poro.	9
4.1. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a acacH.	29
4.2. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a isoH.	29
4.3. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas y monodentadas de Si (IV) enlazado a HOAc.	29
4.4. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con acacH.	30
4.5. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con isoH.	30
4.6. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OEt)_4$ quelado con HOAc.	30
4.7. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con acacH.	31
4.8. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con isoH.	31
4.9. Valores de Carga Parcial (δ) de especies bidentadas de Ti (VI) a partir de $Ti(OPr)_4$ quelado con HOAc.	31
4.10. Valores de Carga Parcial obtenidos para Si y referidos a especies en sitios A, B, C, o D de la estructura (4.15).	33
4.11. Valores de Carga Parcial obtenidos para Ti y referidos a especies en sitios A, B, C, o D de la estructura (4.15).	33
5.1. Precursores de Ti y Agentes Estabilizantes.	34
5.2. Tiempo de Gelación del sol A2 a temperatura ambiente (298 K) y a 343 K, a diferentes concentraciones de catalizador.	36
5.3. Valores de Carga Parcial (δ) de Grupos Alcóxido.	37
5.4. Valores de Carga Parcial (δ) de acacH, isoH, HOAc y grupos etóxido e isopropóxido.	38
5.5. Estudios del sistema SiO_2-TiO_2 con diferentes relaciones molares.	39
6.1. Tiempo de Gelación de soles de Si-Ti.	42

6.2. Viscosidad de soles preparados a partir de $Ti(OEt)_4$ hasta su gelación, a temperatura ambiente (298 K).	44
6.3. Viscosidad de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$ hasta su gelación, a temperatura ambiente (298 K).	45
6.4. Desplazamientos químicos de RMN de ^{29}Si del sol Stock.	48
6.5. Resultados de la Deconvolución de Espectros de RMN de ^{29}Si del sol A2 recién preparado.	49
6.6. Resultados de la Deconvolución de Espectros de RMN de ^{29}Si de soles recién preparados de Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso).	49
6.7. Desplazamientos Químicos de RMN de ^{29}Si de los soles Si-Ti(OAc) preparados con $Ti(OEt)_4$ y $Ti(OPr)_4$.	50
6.8. Señales de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc).	56
6.9. Resultados de la deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti(OAc) y Si-Ti(iso-OAc) después de 153 y 240 días.	57
6.10. Espectros FTIR de soles de Si recién preparados.	59
6.11. Espectros FTIR de los agentes quelantes.	61
6.12. Espectros FTIR de soles recién preparados.	66
6.13. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac).	75
6.14. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc).	79
6.15. Espectro UV-Vis del sol Ti(iso).	85
6.16. Radios de Giro (R_g) en Å y valor absoluto de la Dimensión Fractal (D_f).	86
7.1. Resultados de la Deconvolución de Espectros de RMN de ^{29}Si CP MAS del xerogel A2.	91
7.2. Resultados de la Deconvolución de Espectros de RMN de ^{29}Si CP MAS de xerogeles de Si-Ti(acac), Si-Ti(iso) y Si-Ti(OAc).	91
7.3. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K.	94
7.4. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 873 K.	98
7.5. Resultados de TGA y DTA para xerogeles calcinados en aire hasta 1273 K.	107
7.6. Area Superficial BET (S_a), constante C y volumen de poro (V_p), valores para xerogeles de Si-Ti secados a 423 K.	120
7.7. Resultados de Area Superficial medida en N_2 a 77 K de óxidos calcinados a 573 K.	120
7.8. Area Superficial BET (S_a), constante C y volumen de poro (V_p), valores para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.	124
7.9. Area Superficial Langmuir, volumen de poro (V_p), y radio de poro, valores para	124

el xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K.

7.10. Area Superficial BET (S_a), constante C y volumen de poro (V_p), valores para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.	128
7.11. Porcentajes de microporos y mesoporos para xerogeles de Si-Ti calcinados a 773 K.	130
8.1. Mecanismo de transporte en membranas porosas a partir del tamaño de poro.	141
8.2. Factores de separación teóricos Knudsen (α_{Kn}).	144
8.3. Trayectoria libre media (λ) de los gases utilizados.	145
8.4. Número de Knudsen (Kn) para los gases puros (N_2 como adsorbato).	146
8.5. Número de Knudsen (Kn) para los gases puros (CO_2 como adsorbato).	146
8.6. Factores de separación Ideales por difusión en la superficie.	147
8.7. Fracción de difusión en la superficie.	147
8.8. Diámetros cinéticos (σ) de los gases utilizados.	148
8.9. Relación (r/σ_{KA}) para los gases puros (N_2 como adsorbato).	150
8.10. Relación (r/σ_{KA}) para los gases puros (CO_2 como adsorbato).	150
8.11. Relación (r/σ_{KA}) para las mezclas binarias (N_2 como adsorbato).	150
8.12. Relación (r/σ_{KA}) para las mezclas binarias (CO_2 como adsorbato).	150
8.13. Películas delgadas de Si-Ti depositadas sobre obleas de Si después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).	152
8.14. Membranas de Si-Ti depositadas sobre soportes de $\alpha-Al_2O_3$ después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).	152
8.15. Mediciones de Elipsometría de películas delgadas de Si-Ti depositadas sobre obleas de Si después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).	155
8.16. Membranas de Si-Ti depositadas sobre soportes de $\alpha-Al_2O_3$ después de ser calcinadas a 773 K durante 10 min. (velocidad de calentamiento y enfriamiento 1 K/min).	155
8.17. Permeancia en los soportes ($cm^3/cm^2\text{-seg-cm Hg}$) $\times 10^{-4}$ (valores promedio).	156
8.18. Permeancia en Membranas de SiO_2-TiO_2 ($cm^3/cm^2\text{-seg-cm Hg}$) $\times 10^{-4}$ (valores promedio).	156
8.19. Factores de Separación (α) de soportes (valores promedio).	157
8.20. Factores de Separación (α) de membranas de SiO_2-TiO_2 (valores promedio).	157
8.21. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	158
8.22. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	159

8.23. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	159
8.24. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	160
8.25. Tiempo de Gelación de soles con 8 % en masa de SiO ₂ -TiO ₂ .	160
8.26. Permeancia en los soportes cm ³ /cm ² -seg-cm Hg, (valores promedio).	161
8.27. Permeancia en Membranas de SiO ₂ -TiO ₂ (cm ³ /cm ² -seg-cm Hg), (valores promedio).	161
8.28. Factores de Separación (α) de soportes (valores promedio).	161
8.29. Factores de Separación (α) de membranas de SiO ₂ -TiO ₂ (valores promedio).	162
8.30. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	162
8.31. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	163
8.32. Factores de Separación (α) considerando diversos mecanismos de transporte.	163

APENDICE III

FIGURAS

2.1. Esquema de las rutas sol-gel. Ruta de gel coloidal y ruta del gel polimérico.	10
2.2. Resumen del proceso sol-gel coloidal.	11
2.3. Resumen del proceso sol-gel polimérico.	12
5.1. Preparación de Soles de Si: Sol Stock y Sol A2.	36
5.2. Soles de Si-Ti con acach. Los precursores de Ti fueron $Ti(OEt)_4$ y $Ti(OPr)_4$.	40
5.3. Soles de Si-Ti con HOAc. Los precursores de Ti fueron $Ti(OEt)_4$ y $Ti(OPr)_4$.	41
6.1. Tiempo de gelación a 343 K del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con acach, contra pH.	43
6.2. Tiempo de gelación a 343 K del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con acach, contra pH.	44
6.3. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con acach.	45
6.4. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con HOAc.	46
6.5. Viscosidad a temperatura ambiente del sol Si-Ti obtenido a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$ con HOAc.	46
6.6. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si recién preparados, a) Sol Stock y b) Sol A2.	47
6.7. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti con $Ti(OEt)_4$ recién preparados, a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	50
6.8. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti con $Ti(OPr)_4$ recién preparados, a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	50
6.9. Espectros de RMN de ^{29}Si de los soles: a) TEOS + TET, b) Si-Ti(OAc) ($r = 0.222$).	51
6.10. Espectros de RMN de ^{29}Si de soles después de 24 h a Temperatura Ambiente a) TEOS + TET, y Si-Ti(OAc): b) $r = 0.055$ y c) $r = 0.111$, d) $r = 0.166$ y e) $r = 0.222$.	53
6.11. Espectros de RMN de ^{29}Si de los soles a diferentes tiempos de reacción, para el Si-Ti(iso-OAc), a) 2.3 días, b) 15.0 días, c) 98.0 días y para el sol Si-Ti(OAc); d) 2.3 días, e) 15.0 días y f) 98.0 días.	55
6.12. Espectros FTIR de soles de Si recién preparados, a) Sol Stock y b) Sol A2.	58
6.13. Espectros FTIR de los precursores de Ti: a) $Ti(OEt)_4$ y b) $Ti(OPr)_4$.	60
6.14. Espectros FTIR de los agentes quelantes: a) acach, b) isoH y c) HOAc.	62

6.15. Espectros FTIR de soles recién preparados con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	63
6.16. Espectros FTIR de soles recién preparados con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	64
6.17. Espectros FTIR de soles Si-Ti(acac) con $Ti(OPr)_4$ como precursor a diferentes tiempos: a) 15 días y b) 30 días.	68
6.18. Espectros FTIR de soles Si-Ti(iso) con $Ti(OPr)_4$ como precursor a diferentes tiempos: a) 4 días y b) 8 días.	69
6.19. Espectros FTIR de soles Si-Ti(OAc) con $Ti(OPr)_4$ como precursor a diferentes tiempos: a) 60 días y b) 90 días.	70
6.20. acacH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelato.	72
6.21. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) recién preparados con $Ti(OEt)_4$: a) 1.5%, b) 4.5% y c) 9.0% mol de Ti.	73
6.22. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) a partir de $Ti(OEt)_4$ con 43 días de reacción: a) 1.5% y b) 9.0% mol de Ti.	73
6.23. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) recién preparados con $Ti(OPr)_4$: a) 1.5%, y b) 9.0% mol de Ti.	74
6.24. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(acac) con 9.0% mol de Ti, a partir de $Ti(OPr)_4$ con 40 días de reacción: a) Temperatura ambiente (298 K) y b) 253 K..	74
6.25. HOAc enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado, quelato, o puente.	76
6.26. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) recién preparados con $Ti(OEt)_4$: a) 1.5%, b) 4.5% y c) 9.0% mol de Ti.	77
6.27. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $Ti(OEt)_4$ con 43 días de reacción: a) 1.5% y b) 9.0% mol de Ti.	77
6.28. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $Ti(OPr)_4$ con 9.0% mol de Ti con: a) 9 y b) 220 días de reacción a 298 K.	78
6.29. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(OAc) a partir de $Ti(OPr)_2(acac)_2$, a) 1.5% mol de Ti y con 9.0% mol de Ti: b) recién preparado y c) 91 días de reacción a 298 K.	78
6.30. isoH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelato.	80
6.31. Espectros UV-Vis a 298 K de: a) isoH y soles recién preparados a partir de $Ti(OEt)_4$, b) Ti(iso) y c) Si-Ti(iso) con 9.0% mol de Ti.	81
6.32. Espectros UV-Vis de soles Ti(iso) preparados a partir de $Ti(OPr)_4$: a) 1 día y b) 71 días de reacción a 298 K.	81
6.33. Espectros UV-Vis de soles Si-Ti(iso) preparados a partir de $Ti(OPr)_4$: a) 1 día y b) 24 días de reacción a 298 K.	82
6.34. Espectros UV-Vis de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, polimerizados 70 días	83

a 298 K: a) Si-Ti(OAc) y b) Si-Ti(iso-OAc).	
6.35. Espectros UV-Vis de soles preparados a partir de $Ti(OPr)_4$, polymerizados 240 días a 298 K: a) Si-Ti(OAc) y b) Si-Ti(iso-OAc).	83
6.36. Distribución del Tamaño de Partícula de soles recién preparados: a) Ti(iso), b) Si-Ti(OAc) y c) Si-Ti(OAc-iso), ambos preparados a partir de $Ti(OPr)_4$.	88
7.1. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS del xerogel A2.	89
7.2. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS de xerogeles con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	89
7.3. Espectros de RMN ^{29}Si CP MAS de xerogeles con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	90
7.4. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	92
7.5. Espectros FTIR de xerogeles secados a 423 K con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	93
7.6. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 573 K con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	95
7.7. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 573 K con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	96
7.8. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 873 K con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	97
7.9. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 873 K con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	98
7.10. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 1173 K con $Ti(OEt)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	99
7.11. Espectros FTIR de xerogeles calcinados a 1173 K con $Ti(OPr)_4$ como precursor de Ti: a) Si-Ti(acac), b) Si-Ti(iso) y c) Si-Ti(OAc).	100
7.12. Espectro UV-Vis de xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OEt)_4$ secados a 423 K.	101
7.13. Espectro UV-Vis de xerogeles obtenidos a partir de $Ti(OPr)_4$ secados a 423 K.	101
7.14. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con acacH.	104
7.15. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con isoH.	104
7.16. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OEt)_4$ con HOAc.	105
7.17. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con acacH.	105
7.18. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con isoH.	106
7.19. TGA y DTA del SiO_2-TiO_2 obtenido a partir de $Ti(OPr)_4$ con HOAc.	106

7.20. Difractograma de las muestras Si-Ti(iso) calcinadas a 873 K durante 24 h en aire, preparadas con: a) Ti(OPr') ₄ , b) Ti(OEt) ₄ .	108
7.21. Difractogramas de las muestras Si-Ti(OAc) preparadas con: a) Ti(OPr') ₄ , b) Ti(OEt) ₄ , y muestras Si-Ti(acac) preparadas con: c) Ti(OPr') ₄ y d) Ti(OEt) ₄ , todas las muestras fueron calcinadas a 1173 K durante 6 h en aire.	109
7.22. Distribución del Tamaño de Partícula Si-Ti(acac-OAc) a partir de Ti(OPr') ₄ : a) 573 K, b) 873 K y c) 1173 K. Distribución del Tamaño de Partícula Si-Ti(acac) a partir de Ti(OPr') ₄ : d) 573 K, e) 873 K y f) 1173 K.	111
7.23. Comparación de las funciones de distribución radial de: a) SiO ₂ y del gel Si-Ti(iso-OAc) a temperatura ambiente a b) 0 h, c) 4 h, d) 24 h, e) 48 h y, f) xerogel secado a 343 K por 24 h en aire.	113
7.24. Comparación de las funciones de distribución radial de: a) SiO ₂ , y del gel de Si-Ti(OAc) a temperatura ambiente a: b) 0 h, c) 4 h, d) 24 h, e) 48 h, y f) xerogel secado a 343 K por 24 h en aire.	114
7.25. Comparación de las funciones de distribución radial de xerogeles: (a) SiO ₂ , (b) Si-Ti(acac) a partir de Ti(OPr') ₄ y (c) Si-Ti(acac) a partir de Ti(OEt) ₄ ambas a 423 K.	115
7.26. Comparación de las funciones de distribución radial de xerogeles: (a) SiO ₂ , (b) Si-Ti(acac), c) Si-Ti(iso) y d) Si-Ti(OAc) a partir de Ti(OPr') ₄ , todas a temperatura ambiente y e) TiO ₂ .	116
7.27. Tipos de Isotermas de Adsorción.	118
7.28. Isotermas de adsorción de N ₂ (77 K) de xerogeles secados a 423 K: a) Si-Ti(OAc), b) Si-Ti(IP)(OAc), c) Si-Ti(acac) y, d) Si-Ti(IP)(acac).	119
7.29. Isotermas de Adsorción de N ₂ (77 K) para xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) calcinados a 773 K, preparados con Ti(OPr') ₄ .	122
7.30. Isoterma de Adsorción de N ₂ (77 K) para el xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K, preparado con Ti(OPr') ₄ .	122
7.31. Isotermas de Adsorción de N ₂ (77 K) para xerogeles Si-Ti(acac) y Si-Ti(iso) calcinados a 773 K, preparados con Ti(OEt) ₄ .	123
7.32. Isoterma de Adsorción de N ₂ (77 K) para el xerogel Si-Ti(OAc), calcinado a 773 K, preparado con Ti(OEt) ₄ .	123
7.33. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(acac), preparado con Ti(OPr') ₄ .	125
7.34. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(iso), preparado con Ti(OPr') ₄ .	125
7.35. Distribución del tamaño de poro a partir del modelo de Horváth-Kawazoe, del xerogel Si-Ti(iso) preparado con Ti(OPr') ₄ .	126
7.36. Isotermas de Adsorción de CO ₂ (273 K) para xerogeles calcinados a 773 K, preparados con Ti(OPr') ₄ .	128
7.37. Isotermas de Adsorción de CO ₂ (273 K) para xerogeles calcinados a 773 K, preparados con Ti(OEt) ₄ .	129

7.38. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(acac), preparado con Ti(OPr) ₄ .	131
7.39. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(iso), preparado con Ti(OPr) ₄ .	131
7.40. Distribución del tamaño de poro del xerogel Si-Ti(OAc), preparado con Ti(OPr) ₄ .	132
7.41. Tipos de poros.	132
7.42. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OEt) ₄ .	134
7.43. Micrografía del xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OEt) ₄ .	134
7.44. Micrografía del xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OEt) ₄ .	134
7.45. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OPr) ₄ .	135
7.46. Micrografía del xerogel Si-Ti(iso) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OPr) ₄ .	135
7.47. Micrografía del xerogel Si-Ti(OAc) calcinado a 773 K obtenido a partir de Ti(OPr) ₄ .	135
7.48. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 573 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	136
7.49. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 573 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	136
7.50. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	137
7.51. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 873 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	137
7.52. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 1173 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	138
7.53. Micrografía del xerogel Si-Ti(acac-OAc) calcinado a 1173 K en aire, obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	138
7.54. MET del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K obtenido a partir de Ti(OEt) ₄ .	139
7.55. MET del xerogel Si-Ti(acac) calcinado a 873 K obtenido a partir de Ti(OPr) ₂ (acac) ₂ .	139
8.1. Mecanismos de transporte en membranas inorgánicas empleadas en la separación de gases.	141
8.2. Situaciones típicas en el mecanismo de Difusión en microporos.	149
8.3. Diagrama de la desgasificación del soporte y determinación de la permeancia.	153
8.4. Etapas de la deposición de la Membrana.	153
8.5. Membrana Si-Ti(acac) calcinada a 773 K, preparada a partir de Ti(OPr) ₄ .	154
8.6. Membrana Si-Ti(iso) calcinada a 773 K, preparada a partir de Ti(OPr) ₄ .	154
8.7. Membrana Si-Ti(OAc) calcinada a 773 K, preparada a partir de Ti(OPr) ₄ .	154

APENDICE IV

INSTRUMENTACION

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN) DE ^{29}Si

Los estudios de RMN de ^{29}Si de muestras líquidas se obtuvieron usando un espectrómetro Bruker DMX-500. Se usó como referencia externa Tetrametilsilano (TMS) y el solvente fue CDCl_3 . La concentración de Si en el solvente fue 1.6 M. Se adicionó Acetilacetato de cromo(III) ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 15.7 mM) como un agente de relajación paramagnética. Se usó una secuencia de pulsos para suprimir la señal del tubo de Si que contenía la muestra. Todos los reactivos se adquirieron de la compañía Aldrich Chemical. La frecuencia de resonancia del Si fue 99.3617 MHz. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (293 K).

Los estudios de RMN de ^{29}Si de soles de Si-Ti(OAc) en que la modificación molecular del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se hizo usando HOAc como agente estabilizante, se obtuvieron usando un equipo Varian 300 en un intervalo de 0- -200 ppm. Se usó como referencia externa Tetrametilsilano (TMS) en C_6D_6 a 0 ppm. Para lograr la relajación del núcleo se uso un tiempo de espera de 2 seg. ($D_1 = 0$) y 30 mg. de acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$).

Para las muestras sólidas, se usó un espectrómetro ASX-300. En este caso el estudio de ^{29}Si CPMAS se hizo a 3.5 kHz de velocidad de rotación. La frecuencia de resonancia fue 59.6300 MHz. Se usó un tubo de ZrO_2 y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600 usando placas de NaCl.

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro Perkin Elmer $\lambda 2$ en un intervalo de 200 - 600 nm usando celdas de cuarzo. El estudio de Reflectancia Difusa de los xerogeles secados a 423 K en un intervalo de 800 - 200 nm se realizó utilizando un espectrofotómetro Cary 1.

DISPERSION DE RAYOS X A ANGULOS PEQUEÑOS (SAXS)

Las mediciones de dispersión de rayos X a ángulos pequeños se realizaron en un equipo compuesto de una cámara Kratky [244], acoplada con un ánodo tubular de cobre. Se emplearon filtros de Níquel para proporcionar una selección de la longitud de onda la cual consistió en una banda estrecha alrededor de la línea Cu K α . Las curvas de rayos X a ángulos pequeños se registraron con un contador de posición proporcional.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) Y ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Los estudios se realizaron simultáneamente en un equipo NETZSCH STA 409 EP en aire usando 40 mg de muestra y ZrO₂ como referencia. La velocidad de calentamiento fue 10 K/min y el intervalo de calentamiento fue de 303 - 1273 K.

DIFRACCION DE RAYOS X

Las Funciones de Distribución Radial (FDR) Y los Patrones de Difracción de Rayos X (XRD), se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D 500 acoplado con un ánodo tubular de molibdeno. Se seleccionó la radiación Mo K α con un filtro de Zr. Se alcanzaron los valores grandes recomendados del parámetro angular $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de difracción y λ es la longitud de onda de radiación. Se determinaron los valores de intensidad, a intervalos $\Delta 2\theta = 1/8$ grados, de $2 < 2\theta < 120$ grados, donde los datos de

entrada fueron los del software de Magini y Cabrini [186]. Las Funciones de Distribución del Tamaño de Partícula se determinaron a partir de un estudio de difracción de rayos X en un difractor Siemens D500 acoplado con un ánodo tubular de Cu.

AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Las isothermas de adsorción de N_2 de las muestras secadas a 423 K fueron obtenidas a 77 K en un ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA) después de desgasificarlos a 423 K por 12 h a 0.01 Torr. Las isothermas de adsorción de N_2 de los xerogeles calcinados a 773 K en aire atmosférico, se obtuvieron en un equipo ASAP 200 V. 3.0 (Micromeritics) después de desgasificarlos a 473 K por 12 h. Para los seis xerogeles calcinados a 773 K se obtuvieron isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K en un equipo ACCUSORB 2100 E (Micromeritics), después de desgasificarlos a 473 K por 12 h.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

Los resultados de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron usando un Microscopio de Barrido Zeiss Digital DSM 940A. La preparación de las muestras incluyó la deposición de una gota de una suspensión sónica preparada usando EtOH para suspender el xerogel, sobre una cinta de carbón, se dejó secar a temperatura ambiente. La cinta fue recubierta con oro por chisporroteo (sputtering), se le hizo un recubrimiento adicional para asegurar fueran conductoras eléctricamente y estables durante el análisis y se dejó durante la noche.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET)

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron usando un Zeiss EM910. La preparación de las muestras incluyó la deposición de 1.0% de solución formvar en una película de dicloruro de etileno (electron microscopy science®) sobre rejillas de Cu. Las rejillas fueron recubiertas con oro por chisporroteo. Se vertió una gota de una

suspensión sónica preparada usando EtOH para suspender el xerogel lentamente sobre una rejilla recubierta y se dejó durante la noche. Se hizo un recubrimiento adicional con oro para asegurar que las muestras fueran conductoras eléctricamente y estables durante el análisis.