

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

ESTUDIO Y CARACTERIZACION DEL VIDRIO DE SILICE - POTASA – ALUMINA
MEDIANTE EL INDICE DE POLIMERIZACION.

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

JUAN ANDRES MEDINA CERVANTES

ASESOR:

Dra. MARIA ILYA ESPITIA CABRERA

ASESOR EXTERNO:

DR. JUAN SERRATO RODRIGUEZ

NOVIEMBRE 2010

INDICE DE LA TESIS

	PAGINA
TITULO Y RESUMEN	1
I. INTRODUCCION	2
I.I Antecedentes	5
I.II Justificación	7
I.III Objetivo (s)	7
I.IV Generalidades	8
I.IV.I El proceso sol-gel	8
I.IV.II Precursores	11
I.IV.III Química de la formación de vidrios vía sol-gel	12
I.IV.IV Factores que influyen en los procesos de hidrólisis y condensación	12
II. METODOLOGIA	14
II.I Materiales, Equipo Y Reactivos Utilizados	15
II.II Proceso De Adición E Hidrólisis	17
II.III Proceso de secado y prensado	18
II.IV Tratamiento térmico y pruebas finales	18
III. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	20
III.I Resultados del proceso de adición e hidrólisis, secado y prensado	20
III.II Resultados del tratamiento térmico	21
III.III Resultados de la caracterización mediante espectroscopia del infrarrojo (IR)	22
III.IV Resultados de la caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)	44

IV. CONCLUSIONES46

IV.I Recomendaciones

47

IV.II Referencias bibliográficas

48

INDICE DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
Tabla 1. Características de las materias primas	16
Tabla 2. Cantidades de materias primas	16
Tabla 3. Bandas IR analizadas	22
Tabla 4. Intensidad y área analizadas de barras a 1170 cm ⁻¹ y a 1300°C	24
Tabla 5. Intensidad y área analizadas de barras a 1130 cm ⁻¹ y a 1300°C	25
Tabla 6. Intensidad y área analizadas de barras a 1070 cm ⁻¹ y a 1300°C	25
Tabla 7. Intensidad y área analizadas de barras a 1040 cm ⁻¹ y a 1300°C	25
Tabla 8. Intensidad y área analizadas de barras a 1004 cm ⁻¹ y a 1300°C	26
Tabla 9. Intensidad y área analizadas de barras a 980 cm ⁻¹ y a 1300°C	26
Tabla 10. Intensidad y área analizadas de barras a 800 cm ⁻¹ y a 1300°C	26
Tabla 11. Intensidad y área analizadas de barras a 780 cm ⁻¹ y a 1300°C	27
Tabla 12. Intensidad y área analizadas de barras a 715 cm ⁻¹ y a 1300°C	27
Tabla 13. Relación de intensidades vs conc. K ₂ O a 1300°C	31
Tabla 14. Relación de áreas vs conc. K ₂ O a 1300°C	31
Tabla 15. Intensidad y área analizadas de barras a 1170 cm ⁻¹ y a 1350°C	34
Tabla 16. Intensidad y área analizadas de barras a 1130 cm ⁻¹ y a 1350°C	34
Tabla 17. Intensidad y área analizadas de barras a 1070 cm ⁻¹ y a 1350°C	35
Tabla 18. Intensidad y área analizadas de barras a 1040 cm ⁻¹ y a 1350°C	35
Tabla 19. Intensidad y área analizadas de barras a 1004 cm ⁻¹ y a 1350°C	35
Tabla 20. Intensidad y área analizadas de barras a 980 cm ⁻¹ 1350°C	36
Tabla 21. Intensidad y área analizadas de barras a 800 cm ⁻¹ y a 1350°C	36
Tabla 22. Intensidad y área analizadas de barras a 780 cm ⁻¹ y a 1350°C	36

Tabla 23. Intensidad y área analizadas de barras a 715 cm⁻¹ y a 1350°C³⁷

Tabla 24. Relación de intensidades vs conc. K₂O a 1350°C⁴³

Tabla 25. Relación de intensidades vs conc. K₂O a 1350°C⁴³

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura1. Diagrama de fases ternaria TEOS, EtOH y agua	16
Figura 2. Perfil de baja temperatura para el proceso de tratamiento térmico	18
Figura 3. Diagrama de Bloques de la metodología general	19
Figura 4. Monolitos de SiO ₂	20
Figura 5. Barras a 650°C	21
Figura 6. Barras a 1300°C y 1350°C	21
Figura 7. Espectro de barras a 1300°C	23
Figura 8. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K ₂ O)	28
Figura 9.1 Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K ₂ O)	29
Figura 9.2 Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K ₂ O)	30
Figura 10 Índice de polimerización vs conc. K ₂ O 1300°C	32
Figura 11 Espectro de barras a 1350°C	33
Figura 12 Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K ₂ O)	38
Figura 13 Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K ₂ O)	40
Figura 14 Modificación de la red de sílice por adición de un óxido modificador	42
Figura 15 Retículo distorsionado del vidrio de sílice modificado por la incorporación de K ₂ O	42
Figura 16 Índice de polimerización vs conc. K ₂ O 1350°C	44
Figura 17 Morfología de las barras	45

RESUMEN

El presente estudio describe el proceso de obtención de un vidrio de alta pureza mediante el proceso sol-gel. La síntesis se lleva a cabo partiendo del tetraetilortosilicato (TEOS) y del alcohol etílico (EtOH) con una relación de 1 a 4 molar, los cuales se colocan a reflujo constante durante 3 horas. Con el fin de formar un vidrio de aluminio-silicio con variaciones de álcali, posteriormente se le agrega a la solución de TEOS – EtOH, una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y K_2CO_3 y se continua con el reflujo constante por 3 horas más.

La síntesis se lleva a cabo con 5 diferentes concentraciones de álcali, y manteniendo una relación molar de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 0.37096. Al término de las 3 horas se da la formación del gel, el cual se coloca en cajas petri, para su secado a temperatura ambiente durante 14 días. Al término de este ciclo se observa que los monolitos de aluminio-silicio son transparentes y libres de fracturas. Posteriormente, los monolitos son pulverizados y prensados para la obtención de barras, que son sometidas a un ciclo de quemado de baja temperatura hasta 650°C ; después de alcanzar esta temperatura el calentamiento es más rápido hasta llegar a temperaturas de 1300 a 1350°C . La caracterización de estas barras es mediante espectroscopia del infrarrojo (IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). En los espectros IR se observa el grado de despolimerización que ocurre en el vidrio obtenido. Esta despolimerización se debe a rupturas en los enlaces del óxido de sílice por la incorporación de un óxido modificador.

Por cada molécula de óxido modificador que se añada a la sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para que se pueda incorporar el oxígeno adicional. A causa de esto la red se rompe lo que debilita su cohesión, disminuyen su estabilidad y consecuentemente rebajan su temperatura de fusión. La red incorpora cantidades crecientes de óxidos modificadores hasta una determinada proporción que ocasiona la desvitrificación.

La finalidad del presente trabajo estriba en el diseño experimental de un sistema para la fabricación de un modelo vítreo, que permita trabajar con alta pureza de manera que se observe la influencia creciente de las adiciones de K_2O , usado en la fabricación de materiales vítreos de alta pureza, donde se sigue el rompimiento de la red polimérica vítrea ocasionado por adiciones de K_2O , utilizando espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido. Este modelo servirá como marco para entender el efecto de las impurezas en vidrios obtenidos.

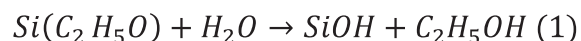
I. INTRODUCCION.

El índice de polimerización es un indicativo del grado de polimerización el cual se define como la cantidad de monómeros que se repiten en un polímero. Colomban [1], analizando más de 25 vidrios obtenidos en épocas diferentes, propuso utilizar el índice de polimerización (IP) como una medida adecuada para determinar el grado de despolimerización que tiene lugar en la estructura. Este índice corresponde a la relación entre las intensidades o la relación entre las áreas de las dos regiones que aparecen en los espectros Raman o IR, las de las vibraciones de deformación y las de tensión.

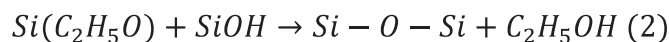
El proceso sol-gel es una técnica muy utilizada para la producción de diversos materiales como: fibras, recubrimientos, nano esferas, películas porosas, monolitos, polvos y partículas granulares por mencionar algunos [2], con propiedades muy controladas, las cuales entre otras son la alta pureza, la homogeneidad, área superficial, etc. Una característica muy importante que presenta este proceso es que se puede trabajar a temperaturas muy bajas obteniendo materiales puros con un alto grado de homogeneidad. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano [3]. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros (10^{-9} m).

Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ($<10^{-6}$ m), que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro [4].

El proceso sol-gel está basado en reacciones de hidrólisis y condensación. La reacción de hidrólisis, ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente mutuo generalmente alcohol etílico, para dar como producto un hidroximetil tal como se muestra en la Ecuación 1



La reacción de condensación permite la formación de una red polimérica tridimensional de un metal u óxido de silicio, obteniendo como subproductos moléculas de agua y alcohol, como se muestra en las Ecuaciones 2 y 3.



Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados (aglomerados), que se enlazan hasta formar un agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel existen muchos aglomerados en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente y así se forma una red que puede ser controlada por la compleja interacción de las reacciones de hidrólisis y condensación [5].

El proceso sol-gel es utilizado actualmente para la preparación de vidrios y óxidos inorgánicos por métodos químicos, donde los compuestos precursores pueden ser compuestos metal orgánicos. Para el estudio de esta tesis se utiliza este método para obtener monolitos de SiO_2 con variaciones de alcali, los cuales se pulverizan y se prensan para luego someterlos a un ciclo de quemado utilizando un perfil de baja temperatura, para evitar agrietamiento, después de alcanzar esta temperatura el calentamiento es más rápido hasta llegar a temperaturas de 1300 a 1350°C.

El vidrio de dióxido de silicio (SiO_2), presenta una estructura amorfa o cristalina, según su tratamiento térmico. En el vidrio, el silicio es parte de la materia prima; el vidrio de silica pura es más duro y más difícil de trabajar. Tiene una gran estabilidad y su temperatura de reblandecimiento es del orden de los 1500°C. Soporta temperaturas hasta de 900°C durante tiempo prolongado [6].

El tipo de vidrio que se quiere formar pertenece a los vidrios de sílice vítrea del tipo potásicos los cuales son muy duros, brillantes, resisten mejor las variaciones de temperatura y son muy resistentes a la acción del agua y de los ácidos, ejemplos de ellos son los vidrios de óptica.

La elaboración de estos monolitos se realiza variando la concentración de álcali (K_2O), lo que ocasiona que la red vítrea de los monolitos se modifique.

Para llevar a cabo el estudio de la caracterización del material obtenido se utiliza la espectroscopia de infrarrojo (IR), el cual se utiliza para analizar las vibraciones moleculares presentes en una muestra y poder determinar las rupturas parciales que ocurren en la red al añadirle óxidos modificadores. Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se suministra mediante luz infrarroja y se puede utilizar para identificar compuestos e investigar la composición de la muestra. Pero cabe mencionar que una molécula no es una estructura rígida, los átomos que la forman oscilan o vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. El registro gráfico de porcentaje de la radiación absorbido o transmitido por una muestra, en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro de infrarrojo y está íntimamente relacionada con las vibraciones moleculares. La región del espectro en que aparece una absorción se llama banda de absorción. La frecuencia de la banda, y la intensidad son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

El espectro de absorción en el infrarrojo de la mayoría de los compuestos, presenta una serie de bandas definidas de absorción que pueden correlacionarse con las vibraciones asimétricas de átomos y grupos atómicos.

Las bandas en la región más baja de longitud de onda (de 2 a 10 μ) se consideran debidas principalmente a las vibraciones de estiramiento y de encorvamiento de los enlaces individuales y así son características de las unidades estructurales diatómicas de los grupos funcionales. Las bandas en las regiones de más alta longitud de onda (de 7 a 15 μ) parecen deberse a vibraciones más complejas de unidades poliatómicas y de la molécula en conjunto. Las vibraciones fundamentales son:

Vibraciones de estiramiento o tensión (stretching).

Los átomos unidos oscilan de manera uniforme. La distancia entre los átomos varía pero el ángulo de enlace y eje del mismo permanecen constantes. Estas vibraciones pueden ser aisladas o acopladas, estas últimas a su vez se subdividen en simétricas y asimétricas.

Vibraciones de enroscamiento o torsión (twisting).

En este caso, la unidad estructural gira alrededor del enlace que une al resto de la molécula. Surgen cuando dos átomos, que no están unidos directamente, se acercan y se alejan entre sí.

Vibraciones de plegamiento o deformación (bending).

Se caracteriza porque el ángulo entre dos enlaces varía en forma continua requiere de menor energía que las de estiramiento.

Vibraciones de estiramiento o tambaleo (waging).

Se presenta cuando una unidad triatómica no lineal oscila en el plano de equilibrio formado por átomos y sus enlaces.

Vibraciones de balanceo (rocking).

Se manifiesta cuando la unidad triatómica no lineal oscila fuera del plano de equilibrio.

Otra técnica que se utiliza para la caracterización de muestras es la microscopia electrónica de barrido (MEB), la cual se utiliza cuando se requiere una evaluación rápida de un material. Esta técnica se utiliza con el objeto de observar la morfología y las irregularidades de la superficie, así como la forma y tamaño de los cristales que constituyen los sólidos que se estudian.

Los sistemas de microscopia pueden usarse para formar una imagen en distintos modos de operación; seleccionando un detector para cada caso: reflexivo, transmisivo, absortivo, rayos x, emisivo, cátodo – luminiscencia, conductividad inducida por el haz. Se debe enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra (aprox $100 \text{ \AA}^2$), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por el detector apropiado, en general estas son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente hasta (10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente por un generador de barrido que deflece tanto el haz incidente como el haz del TRC sincrónicamente, de manera que a cada punto de área barrida de la muestra le corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

I.I Antecedentes.

La estructura de un vidrio puede considerarse formada principalmente por voluminosos iones de oxígeno dispuestos en coordinaciones predominantemente tetraédricas o triangulares, unidas entre sí por pequeños iones formadores (Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , etc), aportados por los óxidos formadores. El conjunto constituye una red distorsionada entre cuyos huecos se sitúan los iones modificadores alcalinos o alcalinotérreos [7].

Por otra parte, se sabe que la materia prima básica para la formación de un vidrio es la arena de cuarzo. Cuando a esta materia se le agregan distintos compuestos químicos se obtienen diferentes tipos de vidrio. Algunos de ellos se mencionaran a continuación.

Vidrio sódico-cálcico.

Está formado por sílice, sodio y calcio principalmente. La sílice es parte de la materia prima básica, el sodio le da cierta facilidad de fusión y el calcio la provee de estabilidad química. Sin el calcio el vidrio sería soluble hasta en agua y prácticamente no serviría para nada. Este tipo de vidrio es el que se funde con mayor facilidad y es el más barato. Las ventanas de los edificios, desde la más grande hasta la más pequeña están hechas con este vidrio. Lo único que cambia de una diminuta ventana a un ventanal de enormes dimensiones es el espesor. Está tan estudiado el grosor en relación con el tamaño, que hay una clasificación y una reglamentación para el tipo de vidrio que se debe usar en cada construcción.

Vidrio de plomo.

En este vidrio se sustituye el óxido de calcio por óxido de plomo. Es igual de transparente que el vidrio sódico-cálcico, pero mucho más denso, con lo cual tiene mayor poder de refracción y de dispersión. Se puede trabajar mejor que aquél porque funde a temperaturas más bajas. Su coeficiente de dilatación calorífica es muy elevado, lo cual quiere decir que se expande mucho cuando se aumenta la temperatura y por lo tanto no tiene gran resistencia al choque térmico. Posee excelentes propiedades aislantes, que se aprovechan cuando se emplea en la construcción de los radares y en el radio. Absorbe considerablemente los rayos ultravioletas y los rayos X, y por eso se utiliza en forma de láminas para ventanas o escudos protectores y materiales de ornamental como el cristal cortado.

Es un vidrio blando a baja temperatura que permanece con cierta plasticidad en un rango de temperatura, lo cual permite trabajarlo y grabarlo con facilidad. Las piezas del material conocido como cristal cortado están hechas con este vidrio. Asimismo, se utiliza en la elaboración de vidrios ópticos, para lo cual se añade óxido de lantano. Estos vidrios dispersan la luz de todos los colores. Son excelentes para fabricar lentes para cámaras fotográficas porque con una corrección mínima dan luz de todos los colores y la enfocan de manera uniforme en el plano de la película. Si no fuera así, unos colores serían más intensos que otros en una fotografía, y no se lograrían imágenes tan reales.

Vidrio de borosilicato.

Se produjo por primera vez en 1912. Después de la sílice, su principal componente es el óxido de boro. Es prácticamente inerte, más difícil de fundir y de trabajar. Los átomos de boro se incorporan a la estructura como Si-O-B. Tiene alta resistencia a cambios bruscos de temperatura, pero no tan alta como la del vidrio de sílice puro, pues aun cuando presenta el mismo tipo de vibración, la longitud de los enlaces varía más cuando está presente el boro y el material tiene un coeficiente de dilatación mayor. El valor de este coeficiente es 0.000005 centímetros por grado centígrado. Esto quiere decir que por cada grado centígrado que aumenta la temperatura, el vidrio se agranda 0.000005 centímetros.

Por eso se utiliza en la elaboración de utensilios de cocina para el horno y de material de laboratorio, pues es muy resistente al calor y a los cambios bruscos de temperatura. Estos objetos no se hacen de vidrio de sílice puro porque su manufactura es complicada, ya que tienen que alcanzar temperaturas de 1650°C para hacerlo.

Muchos vidrios inorgánicos están basados en el óxido de silicio, SiO_2 , como formador de vidrio. La unidad fundamental en los vidrios de sílice es el tetraedro SiO_4^{-4} , en donde un átomo de silicio (Si^{4+}) se encuentra covalentemente enlazado a cuatro átomos de oxígeno. En las variedades de sílice cristalina, los tetraedros de SiO_4^{-4} se encuentran unidos compartiendo vértices en una disposición regular, produciendo una red en el espacio con un orden de largo alcance. A altas temperaturas, estas cadenas se deslizan fácilmente entre sí debido a las vibraciones térmicas.

Sin embargo a medida que se va enfriando, la estructura se vuelve rígida.

En un vidrio corriente de sílice, los tetraedros están unidos por sus vértices formando una red dispersa sin orden de largo alcance. Este tipo de vidrio de silicato se utiliza para la formación de monolitos de SiO_2 .

I.II Justificación.

Los vidrios fabricados por el método sol-gel ofrecen grandes ventajas debido a que poseen gran homogeneidad, esto significa que el gel presenta un sistema formado por una sola fase, es decir que tiene igual valor de propiedades intensivas en todos sus puntos o de una mezcla de varias sustancias que da como resultado una sustancia de estructura y composición uniforme.

El proceso sol-gel es utilizado además debido a que los materiales se pueden diseñar basándose en las características deseadas del material final. Así es posible obtener materiales porosos o densos, cristales o, sólidos amorfos, brillantes u opacos, etc.

Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear, dándole tantas formas y usos como la imaginación y las necesidades lo requieran. Se han obtenido películas, membranas (películas porosas), fibras, monolitos (sólidos), polvos y partículas granulares.

La caracterización de vidrios de sílice vítrea se puede estudiar mediante la espectroscopia del infrarrojo (IR) utilizando la técnica de reflexión total atenuada (ATR). Ya que partiendo de los espectros obtenidos para diferentes concentraciones de álcali se han podido calcular las áreas de las bandas que aparecen en cada espectro. Se ha utilizado el índice de polimerización (IP) el cual es indicativo del grado de despolimerización que se produce en la red vítrea con la concentración. Dicho IP sirve para compararlo con el que se obtiene mediante el proceso de molienda.

I.III Objetivos.

General.

Obtener vidrios de alta pureza por el proceso sol-gel, posterior densificación y caracterización, partiendo de que el estudio del proceso de vitrificación en dichos vidrios, está en función de la composición, temperatura y tiempo de quemado.

Específicos.

- Obtener monolitos de SiO_2 con variaciones de alcali mediante el proceso sol-gel que sean transparentes y libres de fracturas.
- Fabricar barras a partir de los monolitos
- Caracterizar las barras mediante espectroscopia del infrarrojo (IR) y mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Estudiar el grado de despolimerización en la red tetraédrica variando la concentración de álcali.

I.IV Generalidades.

I.IV.IEl proceso sol-gel.

El proceso sol-gel es utilizado para describir la preparación de vidrios y óxidos inorgánicos por métodos químicos donde los compuestos precursores pueden ser sales inorgánicas o compuestos metal-orgánicos [8].

La palabra “sol” describe la dispersión de coloides en líquidos. Los coloides pueden ser descritos como partículas sólidas de diámetros comprendidos entre 20 y 2000 Å cada una de las cuales contienen entre 1000 y 10^9 átomos [9]. Cuando aumenta suficientemente la viscosidad de un sol, normalmente a través de la pérdida parcial de la fase líquida, éste se hace rígido. Este material rígido es denominado “gel”.

Probablemente, los geles inorgánicos más ampliamente estudiados sean los geles de sílice y silicatos. Thomas Graham realizó en 1864 amplias investigaciones del gel de sílice.

En 1679, se obtuvo un vidrio uniforme de color rubí oro que puede ser considerado como el primer material realizado mediante el proceso sol-gel, dispersión de coloides en un vidrio [10]. Los primeros productos comerciales aparecieron en el mercado hacia el año 1953.

Un ejemplo de estos primeros productos fue la comercialización a gran escala de espejos de automóviles ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) en 1959 y continuó con la producción de recubrimientos anti reflexión ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$) en 1964. A partir de entonces, la comercialización de nuevos productos ha aumentado notablemente.

El principal motivo para el desarrollo de este proceso es debido a que muchos de los vidrios obtenidos poseen una composición química idéntica con respecto a los vidrios obtenidos convencionalmente, es decir, mediante la fusión de los óxidos respectivos y posterior enfriamiento.

El proceso sol-gel no involucra la fusión de mezclas de materiales en crudo sino que se produce la mezcla de soluciones líquidas, generalmente a temperatura ambiente, las cuales reaccionan vía hidrólisis polimerización posterior deshidratación originando el gel sólido. El gel se libera de la mayor parte de los constituyentes orgánicos e hidroxilos para densificar y dar lugar al vidrio. Frecuentemente, la temperatura que se necesita para conversión del gel en vidrio no excede de la temperatura de transición vítrea. Así, es de interés científico investigar si la estructura y micro estructura de los vidrios obtenidos mediante el proceso sol-gel es similar a los vidrios obtenidos por fusión. Tecnológicamente, es también importante hacer comparaciones entre los dos procesos de preparación de vidrios con la misma composición química.

Antes de poder comparar el método sol-gel y el método de fusión para la preparación de vidrios, es esencial que se comprenda el mecanismo de la formación del vidrio. Normalmente, si se quiere obtener un vidrio común de silicato sódico cálcico, deben mezclarse íntimamente arena (cristales de cuarzo), cristales de carbonato de sodio y carbonato de calcio y otros productos en menor cantidad.

Cuando la mezcla se calienta a temperaturas superiores a 1000°C, el carbonato de sodio y el carbonato de calcio reaccionan con el cuarzo originando un silicato fundido y viscoso desprendiéndose CO₂. Los pequeños cristales de cuarzo se rompen aumentando la velocidad de la reacción. Cuando se completa la reacción, hay a alta temperatura, un líquido iónico que consta de aniones silicato y cationes sodio y calcio [11].

La estructura superficial de los aniones silicato depende de la composición y de la temperatura [12]. Sin embargo, la estructura detallada del material es todavía incierta. Probablemente, hay una mezcla de grupos Si-O formados mediante la polimerización de tetraedros de SiO₄. Los tamaños de estos grupos son mucho menores que los de los cristales de cuarzo.

Además, si los cristales pequeños de cuarzo tienen solamente oxígenos “puente”, los productos de la reacción de los aniones silicato estarán compuestos por oxígenos “puente y no puente”. A altas temperaturas, si se mantienen durante un largo período de tiempo el proceso de fusión, hay una homogeneización indiscutible en el estado líquido. Posteriormente, el líquido es enfriado uniforme y lentamente resultando un vidrio que es homogéneo.

Un término especial relativo a los vidrios obtenidos por fusión es la pureza. La pureza puede ser mejorada si las materias primas de partida son lo suficientemente puras. La pureza de los vidrios es, afectada adversamente, por las reacciones entre el silicato fundido y los materiales refractarios utilizados como contenedores debido a las elevadas temperaturas utilizadas. Particularmente, no son deseables óxidos de refractarios. Para evitar este problema, es aconsejable la utilización de contenedores de platino, ahora bien, dicha utilización vendrá afectada por los costos.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso sol-gel no involucra una fusión de las materias primas sino que la obtención del vidrio se realiza mediante hidrólisis, polimerización y condensación generalmente a temperatura ambiente y posterior consolidación del vidrio a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea.

- Algunas de las ventajas del proceso sol-gel frente al método convencional de fusión de óxidos son las siguientes [9,10]:

- 1.- Gran homogeneidad
- 2.- Gran pureza
- 3.- Menor temperatura de preparación lo que implica;
 - a) Ahorro energético
 - b) Minimización de las pérdidas por evaporación
 - c) Minimización de la contaminación ambiental
 - d) Se eliminan reacciones con el horno de reacción
 - e) Se elimina la separación de fases
 - f) Se elimina la cristalización
- 4.- Nuevos sólidos no cristalinos distintos a los que se pueden conseguir por fusión de vidrios normales.
- 5.- Nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.
- 6.- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del gel.

Otra de las ventajas importantes es la polución ambiental. La producción industrial de vidrios necesita inevitablemente la utilización de gas para alcanzar las temperaturas necesarias para la fusión. A estas altas temperaturas, se forman sulfatos y, además, óxidos de nitrógeno produciendo con el tiempo la degradación del medio ambiente.

La ventaja más prometedora respecto al método sol-gel posiblemente sea la posibilidad de obtención de nuevos sólidos no cristalinos con propiedades mejoradas.

La preparación de fibras resistentes al ataque alcalino mediante la introducción en la fibra de altas concentraciones de óxidos de zirconio es un ejemplo de esta ventaja. En el campo de los vidrios metálicos, pueden prepararse nuevas fases cristalinas a partir de la rápida cristalización de metales líquidos.

Pero en el proceso sol-gel no todo son ventajas como es de esperar.

Existen una serie de desventajas como por ejemplo el alto costo de las materias primas de partida debido a que dicha obtención se realiza mediante síntesis complejas y posterior purificación de las mismas mediante destilación.

Otras desventajas del proceso son la existencia de poros, hidroxilos que origina problemas para ciertas aplicaciones de los vidrios resultantes, así como los largos períodos necesarios para la formación del vidrio [13].

I.IV.II Precursores.

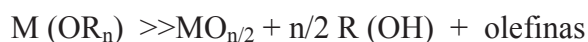
Antes de explicar las características fundamentales y factores que afectan a la obtención de vidrios por el método sol-gel se deben conocer que tipos de precursores existen. Los precursores utilizados en la preparación de materiales vítreos o cerámicos son compuestos metal-orgánicos, estos se diferencian de los organometálicos en la unión de la cadena orgánica al átomo metálico. En los compuestos metal-orgánicos los grupos orgánicos están unidos al metal por medio de los átomos de oxígeno mientras que en los compuestos organometálicos, esta unión se realiza mediante el átomo de carbono.

Los compuestos de especial interés para el método sol-gel son los denominados alcoxidos metálicos de fórmula $M(OR)_n$ formiatos, $M(HCOO)_n$ donde M es un metal de valencia n y R es un alquilo C_xH_{2x+1} . Las propiedades de estos compuestos pueden encontrarse en cualquier libro de química o en la literatura científica [14].

Los alcoxidos, $M(OR)_n$, son los compuestos más utilizados para la obtención de materiales vítreos o cerámicos. Los alcoxidos de metales de los grupos III y IV, los cuales constituyen una gran parte de las composiciones de vidrios o cerámicas, son, normalmente, líquidos volátiles que pueden ser fácilmente purificados por destilación. Alcoxidos de silicio, titanio, aluminio y boro, de alta pureza, pueden encontrarse comercialmente a costes relativamente bajos.

La conversión de alcóxido metálico a óxido metálico puede realizarse mediante dos procedimientos:

1.- Degradación térmica.



2.- Hidrólisis seguida de deshidratación.



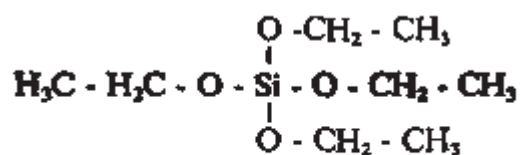
Algunas desventajas de estos compuestos son las de requerir un manejo muy especial debido a que al reaccionar con agua dan lugar al hidróxido correspondiente.

I.IV.III Química de la formación de vidrios vía sol-gel.

Los principales pasos a seguir en el proceso de obtención de vidrios vía sol-gel son:

- 1.- Formación del gel mediante hidrólisis condensación de los compuestos metal-orgánicos.
- 2.- Secado.
- 3.- Consolidación o densificación.

Uno de los compuestos metal-orgánicos más utilizados en la obtención de vidrios es el tetra etil orto silicato o más comúnmente denominado TEOS de fórmula estructural:



O bien $\text{Si}(\text{O}-\text{Et})_4$ y que será en el que nos basemos en la explicación de los tres pasos anteriormente mencionados. Hay que decir que la preparación de vidrios con otros constituyentes sigue una línea similar.

La hidrólisis sucede cuando el TEOS y agua se mezclan en un mismo disolvente, que generalmente es el etanol debido a que el agua y el TEOS no son solubles entre sí apareciendo separación de fases líquida por la diferencia de densidades mientras que si son miscibles las mezclas TEOS+ Etanol y Agua + etanol. En la figura 1 se muestra el diagrama ternario de miscibilidad agua, TEOS, Etanol en el cual puede observarse como la zona de inmiscibilidad es muy reducida.

El objetivo principal en todas las preparaciones de óxidos multicomponentes es la de obtener inicialmente una solución en donde todos los compuestos sean miscibles entre sí. Dicha mezcla puede ser considerada homogénea a nivel molecular y si se mantiene en la subsiguiente conversión a vidrios, se obtendrá un producto de muy alta homogeneidad. En la mayoría de los casos, puede observarse como los vidrios obtenidos de esta forma (baja temperatura) son indistinguibles de aquellos obtenidos por las técnicas convencionales de fusión de la mezcla de los óxidos a alta temperatura [15].

I.IV.IV Factores que influyen en los procesos de hidrólisis y condensación.

El proceso de hidrólisis posterior polimerización y condensación en la obtención de vidrios es un proceso complejo que está influenciado por muchos factores externos. A continuación se comentaran brevemente algunos factores para la mejor comprensión del mecanismo de formación de vidrios.

a) Influencia del precursor.

La elección del precursor es muy importante sobre todo cuando se desea obtener un vidrio multicomponente. Esto es debido a que la velocidad de hidrólisis varía considerablemente en función del alcóxido empleado.

Así, por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del TEOS con respecto al tetra metil orto silicato es muy diferente. Generalmente, cuando se desean obtener vidrios multicomponentes se deben utilizar aquellos alcóxidos que posean una velocidad de hidrólisis muy próxima entre sí para así evitar la formación de zonas ricas en uno u otro componente.

Si los precursores metal-orgánicos poseen una gran diferencia de velocidad de hidrólisis, puede atenuarse la velocidad del más rápido mediante la adición a dicho compuesto de especies acomplejantes (OH^- , NH_3) modificando así su estructura externa para evitar la rápida reacción con el agua [16].

b) La influencia del alcohol.

La utilización de un alcohol en la etapa de hidrólisis viene motivada por el hecho, como se había comentado anteriormente, de que el alcóxido y el agua no son miscibles. De esta forma, se obtiene un gel homogéneo. Normalmente, el alcohol empleado debe coincidir con los radicales orgánicos del compuesto metal-orgánico, es decir, si se utiliza TEOS el alcohol utilizado será el etanol. Si no se utiliza el alcohol correspondiente a los radicales orgánicos se produce el fenómeno denominado reesterificación, es decir, un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal modificando la velocidad de hidrólisis. También tiene importancia la cantidad de alcohol utilizado debido a que como en la hidrólisis se genera alcohol, es posible llegar a inhibir dicha etapa si hay un exceso del mismo [17].

c) Influencia de la cantidad de agua.

En los compuestos metal-orgánicos donde el átomo metálico posee valencia IV, éste se encuentra unido a cuatro radicales orgánicos. La cantidad necesaria para proceder a la hidrólisis sería por tanto de cuatro moles de agua por un mol de alcóxido. De todas formas, es necesario el control del contenido de agua debido a que puede impedir la evolución del proceso de condensación si existiese una cantidad excesiva puesto que en dicho proceso se genera agua. La proporción utilizada normalmente es la de cuatro a dieciséis moles de agua por mol de alcóxido.

Se ha encontrado que la utilización de una gran cantidad de agua favorece la formación de redes tridimensionales, es decir, la formación de geles monolíticos y en consecuencia vidrios monolíticos, mientras que si la cantidad de agua utilizada es pequeña (menor de la estequiometría) se favorece la formación de polímeros lineales [18].

d) Influencia de la temperatura.

La temperatura es otro de los factores importantes que modifican drásticamente la velocidad del proceso. Así, Boonstra y Col pudieron observar que para un sol formado por TEOS, etanol y agua en relación 1:4:2,5y HCl como catalizador, el tiempo de hidrólisis para la temperatura de 50°C disminuía aproximadamente por un factor de 3 con respecto a la temperatura de 25°C.

Existen además otros factores que influyen en el proceso sol-gel pero que son de menor importancia como por ejemplo la realización de proceso en una primera etapa en medio ácido y en una segunda etapa en medio básico, la adición de agentes desecantes, etc., que no se va a entrar en consideración[19].

II. METODOLOGIA.

Como se vio en el primer capítulo, el procesado y obtención de materiales vítreos mediante el proceso sol-gel tiene un gran número de ventajas respecto al procesado mediante las técnicas de fusión convencionales. Este avance es debido a que en el proceso sol-gel los compuestos de partida o materias primas son compuestos líquidos que son totalmente miscibles entre si lo que proporciona una gran homogeneidad en el producto inicial y generalmente en el producto final.

Esta sección que corresponde a la ruta experimental se dividirá en los siguientes puntos:

- MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.
- PROCESO DE ADICION E HIDRÓLISIS
- PROCESO DE SECADO, PULVERIZADO Y FABRICACION DE BARRAS
- TRATAMIENTO TERMICO Y CARACTERIZACIÓN

II.I Materiales, Equipo Y Reactivos Utilizados.

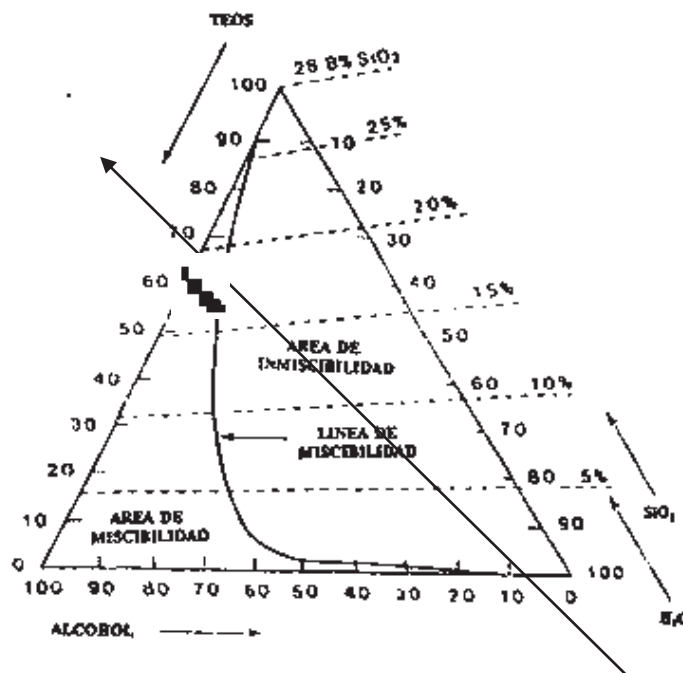
Reactivos

- 1.- TEOS (Tetra Etil Orto Silicato)
- 2.- Alcohol etílico (EtOH) de 70°GL
- 3.- Agua Des ionizada, 0.99 pureza
- 4.- Carbonato de potasio (K_2CO_3)
- 5.- Nitrato de aluminio ($Al(NO_3)*9H_2O$)

Materiales

- 1.- Parrilla eléctrica con magneto
- 2.- Agitador magnético
- 3.- Termómetro de 120°C
- 4.- Dos vasos de precipitados.
- 5.- Soporte universal con pinzas
- 6.- Bureta de 50ml
- 7.- Probeta de 100ml
- 8.- Balanza de laboratorio con protección extra
- 9.- Cajas petri
- 10.- Horno de Secado ELVEC modelo E 963
- 11.- Mortero de Agatha
- 12.- Prensa Japonesa de 5 toneladas de presión
- 13.-Equipo de tamaño de partícula marca Bruker
- 14.- Horno mufla marca thermolyne modelo 47900
- 15.- Horno Kanthal

Se utilizara el diagrama de fases ternario TEOS, EtOH y Agua mostrado en la figura 1, donde se establecen 5 formulaciones en base una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(0.37096)$, moviéndose en el rango de (15-7.5) respecto al oxido modificador, las características y cantidades utilizadas en las cinco formulaciones se muestran en las tablas 1 y 2:



Figural. Diagrama de fases ternaria TEOS, EtOH y agua.

	TEOS	EtOH	Agua des ionizada	K_2CO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
PUREZA	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
FACT.ESTQ	1	4	1	2	2
P.M	208.33	46.07	18	138	312.98
Fact.Esteq	1	4	1	2	2

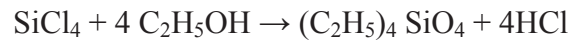
Tabla 1. Características de las materias primas.

			CANTIDADES UTILIZADAS		
PRUEBA	mL TEOS	EtOH(mL)	mL Agua des ionizada	g K_2CO_3	g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1	113.919	455.6796	78.66	18.4462422	69.1895763
2	117.594	470.3789	82.12	15.3718685	71.29534602
3	120.71	482.873	84.36	12.2974948	73.25070361
4	122.61	490.443	86	10.4651681	74.48408301
5	124.025	496.102	82	9.22312109	75.2060612

Tabla 2. Cantidades de materias primas.

II.II Proceso De Adición E Hidrolisis.

Como primera parte, se utilizara una relación molar de TEOS - ETANOL de 1 a 4 de acuerdo a la estequiometria de la reacción de hidrólisis del TEOS que se muestra a continuación:



Posteriormente se montara el equipo en el que se llevara a cabo la síntesis para crear los monolitos de vidrio de sílice, así como los pasos posteriores para la fabricación de las barras de vidrio de sílice. El equipo trabajara durante 3 horas, a reflujo constante, manteniendo una temperatura de entre 60 y 70°C.

En el lapso de las 3 horas además de estar pendiente de que no se incremente la temperatura de la solución debido a que causaría la evaporación del alcohol y afectaría la hidrólisis y por lo tanto el gel obtenido. Se procederá a colocar en uno de los vasos de precipitados una solución del nitrato de aluminio con agua des ionizada con las cantidades de acuerdo a las tablas que están al principio del capítulo. Esto se realizara también para el carbonato de potasio en el otro vaso de precipitados. Estas mezclas se agitaran manualmente con una espátula hasta que el carbonato y nitrato se hayan disuelto en el agua.

Pasadas las 3 horas se colocaran en otro vaso de precipitados de las soluciones de nitrato de aluminio y carbonato de potasio. Esta nueva mezcla se colocara en la bureta y se agregara por goteo a la solución de TEOS + Etanol.

Durante y termino la titulación se continuara con la agitación y el calentamiento durante 3 hrs, esto se hará hasta que se empiece a formar el gel. En ese momento se retirara la agitación con el calentamiento y el gel se colocara en cajas petri.

II.III Proceso de secado y prensado.

Al término de esto se procederá al secado, el cual se llevara a cabo en un horno secador marca ELVEC modelo E 963 a una temperatura de 40°C por 14 días. Esto se hará para evaporar el agua y alcohol de los monolitos. Después de esto se pulverizan y prensan los monolitos.

II.IV Tratamiento térmico y pruebas finales.

Al término de la fabricación de las barras estas se colocaran en un horno mufla marca Thermolyne modelo 47900 de dos etapas para su quemado utilizando un perfil de temperatura baja, el cual se muestra en la figura 2 hasta una temperatura de 650°C.

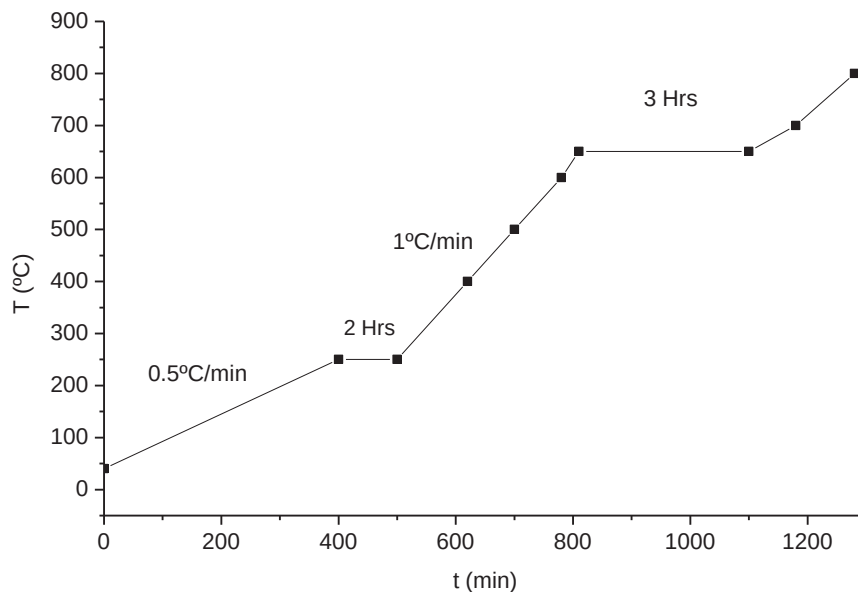


Figura 2. Perfil de baja temperatura para el proceso de tratamiento térmico.

Se utiliza este perfil de baja temperatura para poder retirar el agua y alcohol que aun puedan contener las barras, así como evitar fracturas en los rangos de temperatura donde pueden producirse tensiones. El calentamiento lento es uno de los caminos para evitar fracturas. Finalmente las barras se colocaran en el horno Kanthal a 1300°C y 1350°C durante 2 Hrs 15 min.

.Las pruebas finales del diseño experimental se dividirán de la siguiente forma:

Variables de Entrada

Son la temperatura, concentración de SiO_2 y K_2O .

Variación de la intensidad y área de las bandas características de los grupos estructurales del vidrio y mullita mediante el uso de la espectroscopia del infrarrojo IR.

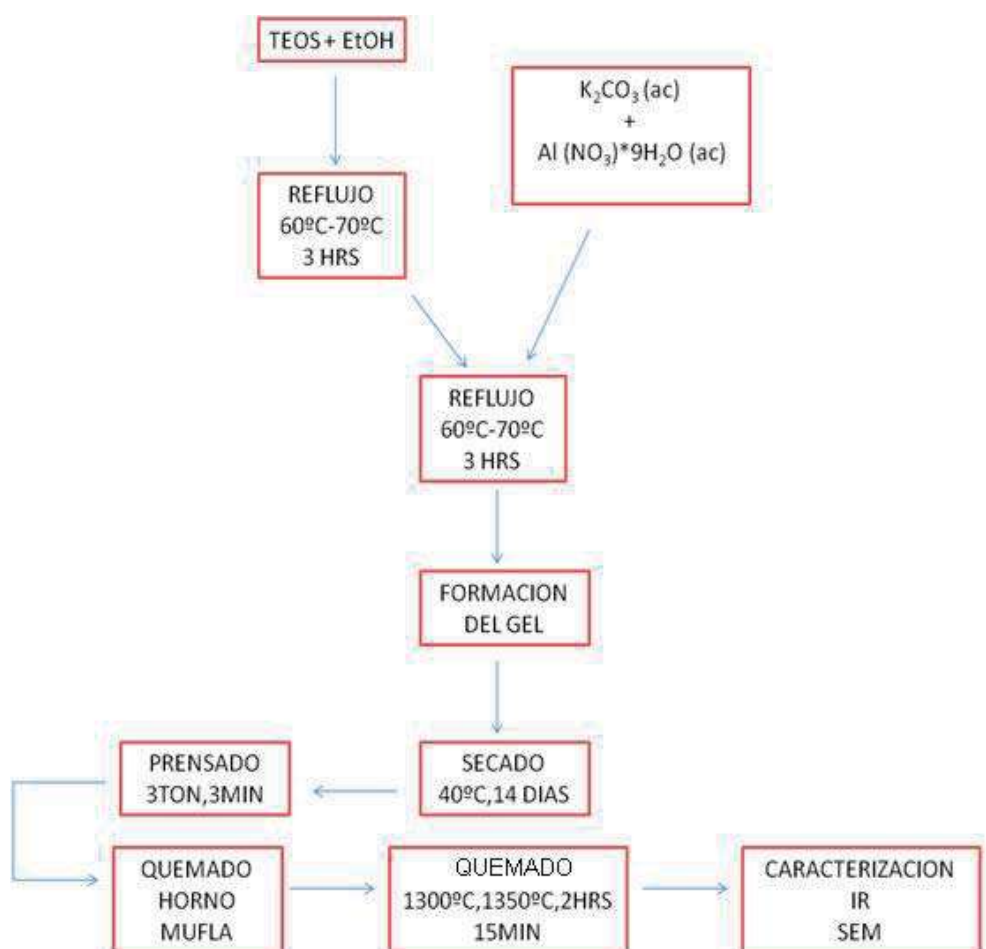


Figura 3. Diagrama de Bloques de la metodología general.

En el diagrama de la figura 3, se muestra la ruta a seguir para llevar a cabo el estudio y caracterización del vidrio de sílice – potasa – alúmina, es este diagrama se muestran las condiciones a las cuales se trabajara para obtener los monolitos de SiO_2 , así como el prensado de los mismos, la fabricación de las barras y el ciclo de quemado a utilizar y las técnicas para llevar a cabo la caracterización y realizar el estudio del correspondiente índice de polimerización.

III. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

Esta sección se dividirá para su estudio de la siguiente manera.

- RESULTADOS DEL PROCESO ADICION E HIDRÓLISIS, PROCESO DE SECADO Y PRENSADO.
- RESULTADOS DE TRATAMIENTO TERMICO Y CARACTERIZACION.

III.I Resultados del proceso de adición e hidrólisis, secado y prensado.

En la siguiente figura se muestra el material de SiO_2 en forma de monolitos, los cuales fueron obtenidos mediante el proceso sol gel y el total fue de 10 monolitos.

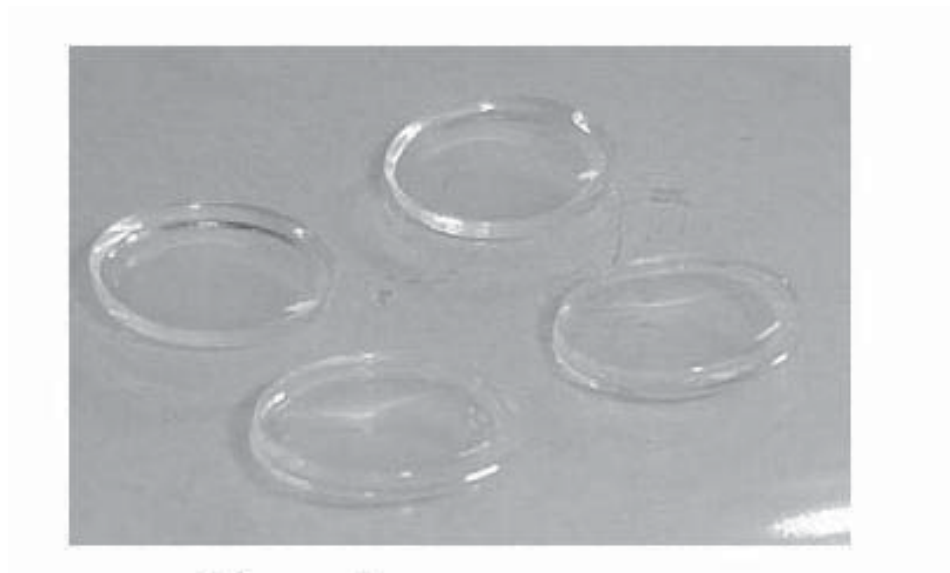


Figura 4. Monolitos de SiO_2 con variaciones de alcali.

El tiempo promedio de gelado fue de 15 días. Una vez que gelaron, estas fueron secadas usando el horno de secado a 40°C durante 14 días. Al término del ciclo de secado se observó que los monolitos presentan una estructura transparente, homogénea y libre de fracturas. Después de esto, los monolitos se pulverizaron y se prensaron en forma de barras. Los monolitos se pulverizaron utilizando un mortero de ágata manual, para posteriormente el polvo de cada monolito ser prensado utilizando una prensa japonesa de 5 toneladas. Las barras se fabricaron utilizando una presión de 3 toneladas durante 3 minutos. Las barras se fabricaron para obtener una pieza con una uniformidad, para enlazar las partículas entre sí.

III.II Resultados del tratamiento térmico.

Estas barras se colocaron en el horno mufla marca thermolyne 47900 usando el ciclo de quemado de la figura No.2.



Figura 5. Barras a 650°C

En la figura No.5 se observa que las barras de las pruebas 1, 2 y 3. Presentan un color blanco, esto se debe a que solo están formadas por material orgánico (potasa, alúmina y sílice), ya que el agua residual que contenían así como el alcohol se evaporaron. Estas barras no presentaron fracturas, presentan una estructura homogénea.

Después de esto, el calentamiento fue más rápido hasta temperaturas de 1300°C y 1350°C durante 2 hrs 15 min en el horno Kanthal.



Figura 6. Barras a 1300°C y 1350°C.

Al término del ciclo de quemado, las barras fueron retiradas y se observó que presentaban color blanco, de textura lisa y uniforme, no presentan fragilidad, ni tampoco fracturas. Se sometieron las barras a estas dos temperaturas porque se observó que el vidrio y la mulita se empezaban a formar a partir de los 1300 °C. De las 10 barras fabricadas 5 fueron quemadas a 1300°C y las otras 5 a 1350°C. Las barras que se muestran son de las pruebas 4 y 5.

Una vez terminada esta parte se procedió a la caracterización de las barras mediante la espectroscopia IR, utilizando un equipo de ATR (Reflexión total Atenuada) modelo tensor 27 y la microscopia electrónica de barrido (MEB).

III.III Resultados de la caracterización mediante espectroscopia del infrarrojo (IR).

La caracterización infrarroja se hizo por la técnica de reflexión total atenuada, utilizando la porción del espectro infrarrojo medio ya que el rango utilizado está situado en el rango de ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) para el estudio de las vibraciones de las estructuras presentes. Esta técnica se utilizó en conjunto con la espectroscopia infrarroja ya que mediante ella las muestras son examinadas directamente sin preparación alguna.

La forma en que funciona el equipo es en base a un haz de luz IR que pasa a través de una pastilla que usualmente es de ZnSe ya que por ser transparentes a la radiación infrarroja evita que se formen picos en el rango que adquirirá el espectro IR. El haz se refleja al menos una vez en la superficie interna y entra en contacto con la muestra.

Las materias primas utilizadas en esta Tesis fueron compuestos orgánicos. Por una parte los compuestos principales, es decir, TEOS, compuestos metal orgánicos por otra los alcoholes, lo que quiere decir que todos ellos proporcionan espectros infrarrojos bastante claros pero a su vez bastante complejos de interpretar.

Estructura Analizada	Region de absorcion cm^{-1}	Vibracion-asignacion
*Mullita	1170	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O Vs}$
*Mullita	1130	Si-O Vs
*Vidrio	1070	Si-O-Si Vs
*Vidrio	1040	Si-O-Si Vs
*Vidrio	1004	Si-O-Al Vas
*Mullita	980	Si-O Vs
*Vidrio	800	Si-O Vb
*Vidrio	780	Si-O Vs
*Mullita	715	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{IV}} \text{Vb}$

Tabla 3. Bandas IR analizadas.

La caracterización se hizo primero mediante espectroscopia IR/ATR, con el que se analizaron las barras fabricadas y se obtuvieron espectros a 1300°C y 1350°C, las cuales fueron las temperaturas a las que se quemaron las barras.

Para analizar la caracterización mediante IR/ATR se utilizó la tabla 3, ya que en esta tabla aparecen las estructuras del vidrio y mullita, así como los rangos de absorción donde están presentes, y su respectiva vibración[20].

La caracterización se hizo primeramente para el espectro de las barras quemadas a 1300°C, en un intervalo 1400-600 cm^{-1} , el cual se muestra a continuación:

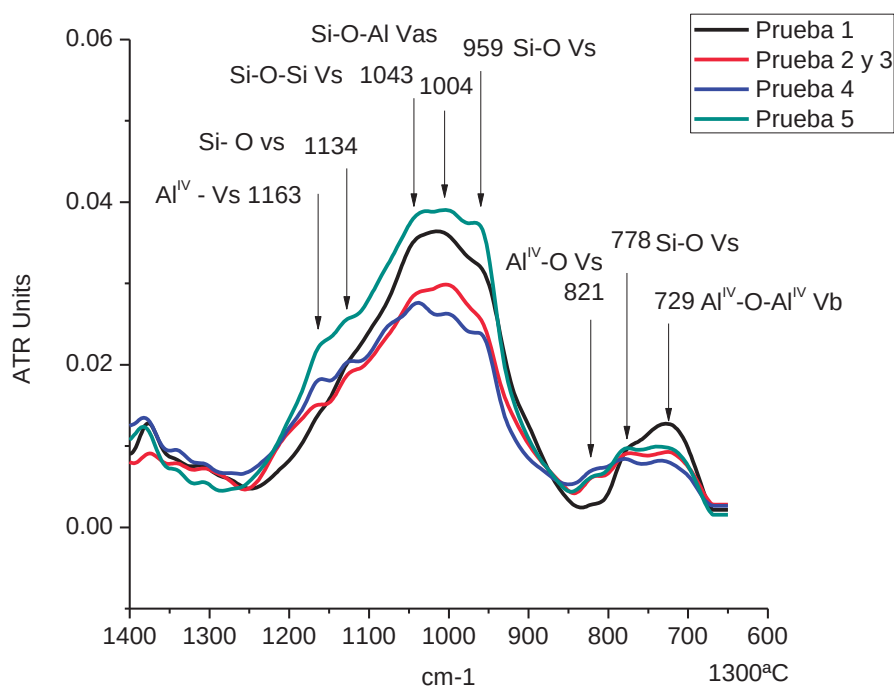


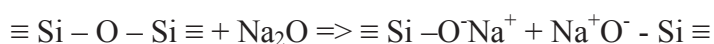
Figura 7. Espectro de barras a 1300°C.

En la figura 7, aparecen las bandas de cada una de las pruebas que se hicieron, de cada prueba que se realizó se obtuvo un monolito de SiO_2 , de cada uno se hizo una barra la cual fue caracterizada mediante las técnicas ya mencionadas. Primeramente se puede observar en el espectro una banda muy ancha a 729 cm^{-1} la cual corresponde a la mullita y es producida por el movimiento de plegamiento de los oxígenos puente relativo al Al^{IV} y puede observarse que ocurre un desplazamiento en esa región producida debido a que en esa región se encuentra la concentración más alta de K_2O y la despolimerización es mayor que para las otras bandas. En el espectro no aparece la banda correspondiente a la barra de la prueba 2, debido a que se traslapa con la de la prueba 3 y no se puede observar correctamente por lo que su comportamiento se asumirá como el de la prueba 3. Puede observarse en el espectro que en tres regiones la intensidad de las bandas es alta debido a que la despolimerización es mayor ahí para el caso de las bandas a 959 cm^{-1} la cual corresponde a la estructura de mullita y es originada por el movimiento simétrico de los oxígenos puente referentes al silicio (Si-O)

Vs. Las bandas a 1004 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} corresponden al vidrio y se originan para la primera banda por el movimiento asimétrico de los oxígenos puente y para la segunda por el movimiento simétrico de los oxígenos puente.

Por último se observa que las bandas a 1134 cm^{-1} y a 1163 cm^{-1} corresponden a la estructura de la mulita, se originan por el movimiento simétrico de los oxígenos puente unidos a los átomos de silicio y aluminio. En estas regiones se observa que la intensidad disminuye debido a que la despolimerización disminuye al incrementar la concentración de K_2O .

El K_2O es un óxido modificador y ocasiona algunas rupturas de la red que debilitan su cohesión, disminuyen la estabilidad y consecuentemente rebajan su temperatura de fusión. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre la red del vidrio. Por ello por cada molécula de óxido modificador que se añada a la sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional. De esta manera los dos silicios vecinos ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes, un ejemplo de esto se muestra a continuación:



En cambio si disminuimos la cantidad del óxido modificador aumentara la formación del vidrio y disminuiría la formación de mulita lo cual se observa en el espectro, debido a que no se produzcan fracturas en la red [21]. Pero se observó en ciertas regiones que esto no ocurre.

De las bandas del espectro de la figura 7, se tabularon los valores de las intensidades y áreas para cada una de las regiones de absorción que aparecen en la tabla 3 para cada una de las barras fabricadas a partir de su respectivo monolito. Esto se realizó para posteriormente graficarlos contra la concentración de óxido modificador y poder analizar el comportamiento de cada una de las bandas en las regiones comprendidas

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1170	12.44	0.1320	0.9988	0.0091
	10.36	0.1099	1.1503	0.0100
	8.295	0.0880	1.2431	0.0111
	7.055	0.0748	1.5748	0.0139
	6.216	0.0659	2.3719	0.0216

Tabla 4. Intensidad y área analizadas de barras a 1170 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1130	12.44	0.1320	1.7566	0.0161
	10.36	0.1099	1.6247	0.0150
	8.295	0.0880	1.6718	0.0150
	7.055	0.0748	1.8157	0.0160
	6.216	0.0659	2.9024	0.0265

Tabla 5. Intensidad y área analizadas de barras a 1130 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentracion	Area	Intensidad
1070	12.44	0.1320	2.7834	0.02554
	10.36	0.1099	2.3526	0.0210
	8.295	0.0880	2.3720	0.0212
	7.055	0.0748	2.4708	0.0218
	6.216	0.0659	3.7761	0.0345

Tabla 6. Intensidad y área analizadas de barras a 1070 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentracion	Area	Intensidad
1040	12.44	0.1320	3.4924	0.0320
	10.36	0.1099	2.7825	0.0251
	8.295	0.0880	2.8293	0.0253
	7.055	0.0748	3.4875	0.0312
	6.216	0.0659	4.3598	0.0398

Tabla 7. Intensidad y área analizadas de barras a 1040 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1004	12.44	0.1320	3.5901	0.0329
	10.36	0.1099	2.8220	0.0257
	8.295	0.0880	2.9579	0.0265
	7.055	0.0748	3.8510	0.0354
	6.216	0.0659	4.4387	0.0405

Tabla 8. Intensidad y área analizadas de barras a 1004 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
980	12.44	0.1320	3.3212	0.0304
	10.36	0.1099	2.6587	0.0234
	8.295	0.0880	2.7578	0.0247
	7.055	0.0748	3.4455	0.0324
	6.216	0.0659	4.2915	0.0392

Tabla 9. Intensidad y área analizadas de barras a 980 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
800	12.44	0.1320	0.1257	0.001153
	10.36	0.1099	0.2258	0.0022
	8.295	0.0880	0.3572	0.0032051
	7.055	0.0748	0.4988	0.004416
	6.216	0.0659	0.9933	0.00908

Tabla 10. Intensidad y área analizadas de barras a 800 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
780	12.44	0.1320	0.6705	0.0061
	10.36	0.1099	0.5487	0.0050
	8.295	0.0880	0.6287	0.0056
	7.055	0.0748	0.7123	0.0065
	6.216	0.0659	1.2622	0.0115

Tabla 11. Intensidad y área analizadas de barras a 780 cm^{-1} y a 1300°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
715	12.44	0.1320	1.0267	0.0094
	10.36	0.1099	0.6500	0.0059
	8.295	0.0880	0.6573	0.0058
	7.055	0.0748	0.7514	0.0071
	6.216	0.0659	1.3287	0.0122

Tabla 12. Intensidad y área analizadas de barras a 715 cm^{-1} y a 1300°C .

Con estos datos se hicieron graficas de la intensidad de banda contra la concentración de K_2O , y de área de banda contra la concentración de K_2O para cada una de las regiones de la figura 12.

Primeramente se colocaran las gráficas correspondientes a las bandas donde aparece la estructura de la mullita y se discutirán para posteriormente hacer lo mismo para las gráficas del vidrio.

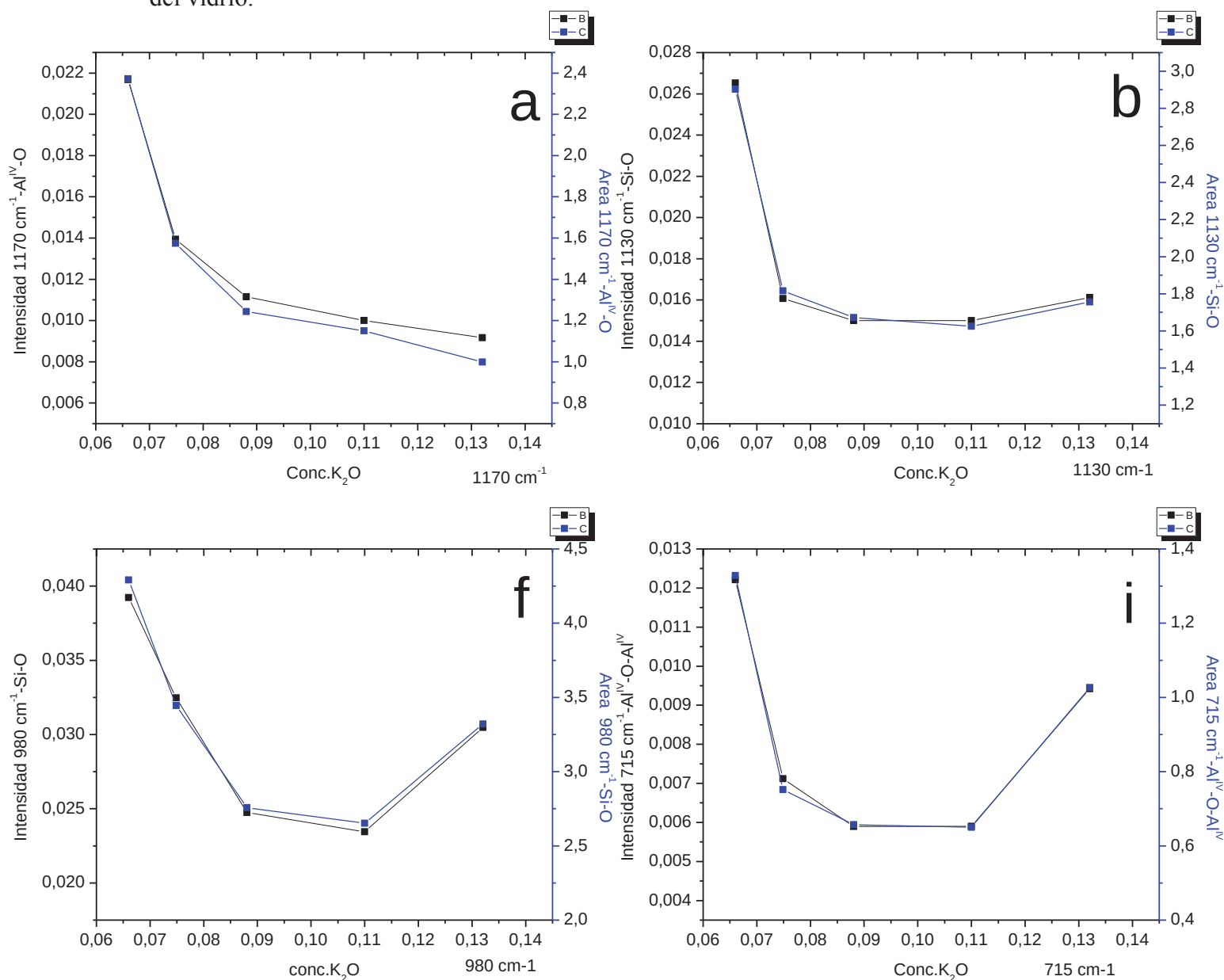


Figura 8. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K_2O).

Las gráficas de la figura 8, se hicieron utilizando los datos de las tablas 4 - 8, para realizar el análisis correspondiente a la formación de la estructura de la mullita en el vidrio de sílice estudiado. Estas graficas se hicieron utilizando los valores de intensidad y área tabuladas con el fin de comprobar si existía una diferencia entre el uso entre utilizar una u otra. Se puede decir con certeza que el comportamiento de las gráficas es el mismo ya que la tendencia de la line es la misma.

La grafica a) de la figura 8 corresponde a la banda a 1170 cm^{-1} y muestra que la intensidad disminuye al incrementar la concentración del K_2O . Esto ocasiona que la despolimerización de la red disminuya. Este comportamiento se puede comprobar analizando la figura 7, ya que ahí se puede observar dicho comportamiento. Este comportamiento se atribuya a que al incrementarse hasta cierto grado la concentración el comportamiento se invierte ocasionando una disminución en intensidad y área de las bandas así como menos formación de mullita y menor despolimerización de la red.

Este comportamiento se observó tanto en la intensidad como en el área de la bandas a 1170 cm^{-1} . La grafica b) de la figura 8 muestra el mismo comportamiento que la gráfica a) y se atribuye a la hipótesis mencionada y se puede decir que no hay ninguna diferencia entre estas dos graficas ya que las dos presentan el mismo comportamiento.

Por el contrario, se puede observar que en la gráfica f) de la figura 8, el comportamiento es distinto pues se observa que al incrementar la concentración de K_2O la despolimerización de la red aumenta debido a que se incrementa la ruptura de los enlaces Si-O-Si.

La grafica i) de la figura 8, muestra que cuanto mayor sea la proporción de K_2O , mayor será el número de puntos de ruptura y más se debilitar la red. Este comportamiento es igual que el de la gráfica f) por lo que no hay diferencia entre ambas. Al irse despolimerizando la red, esta se debilita al incorporar el oxígeno adicional del óxido modificador. Estas graficas muestran que al suceder esto se incrementa la formación de mullita.

Ahora se mostraran las gráficas que corresponden a la formación del vidrio.

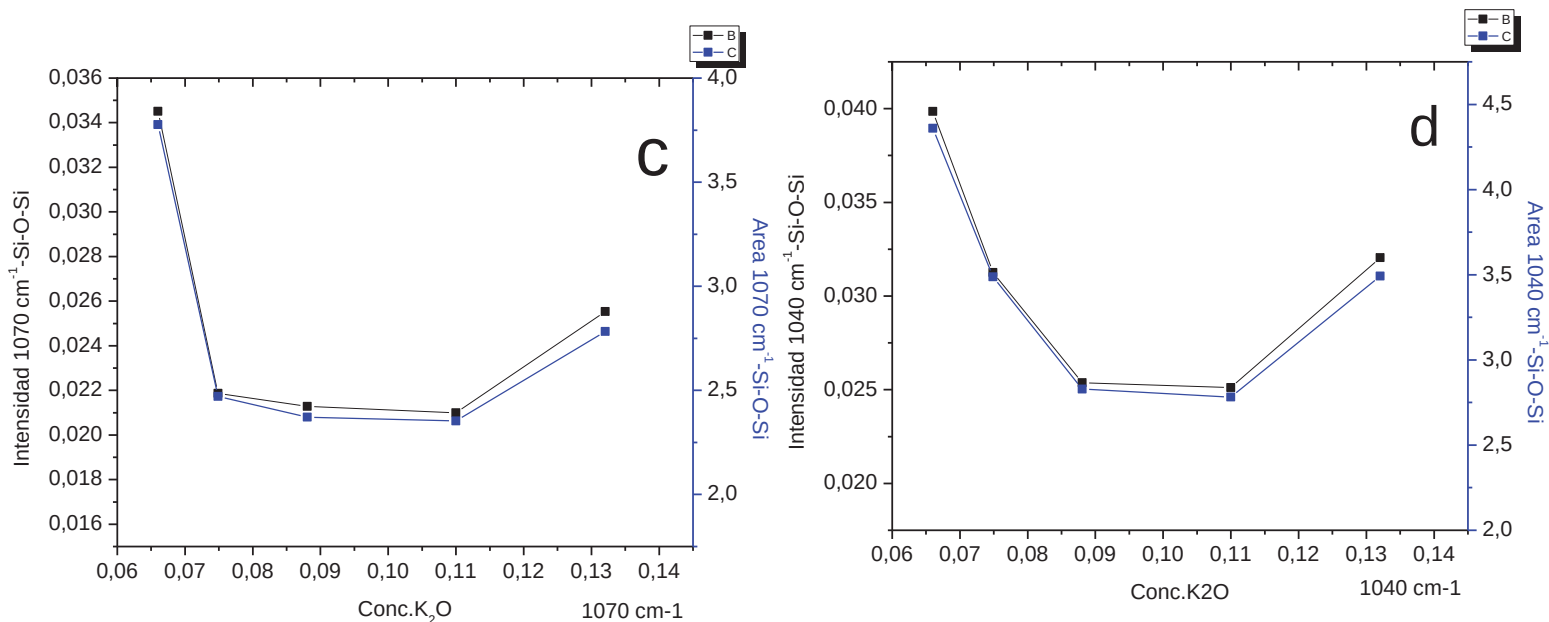


Figura 9.1. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K_2O).

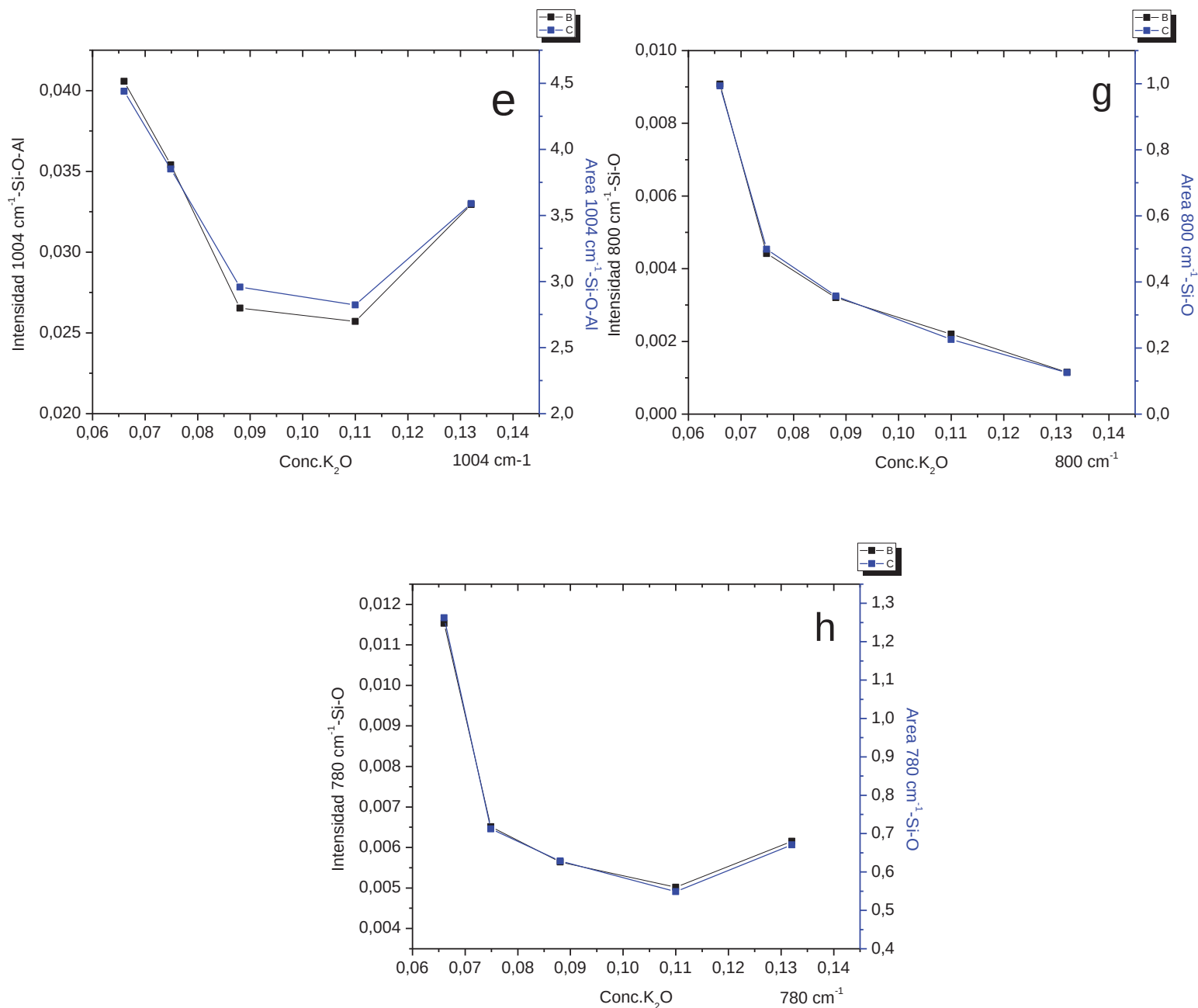


Figura 9.2. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K₂O).

Observando las gráficas de las figuras 9.1 y 9.2 se puede ver que la gráfica c), d), e) y h) presentan el mismo comportamiento ya que no hay diferencia entre ellas. En estas graficas se observa que en las regiones de absorción donde aparecen conformes se incrementa la concentración del K₂O la intensidad y área de las bandas se incrementa. Esto significa que las rupturas en la red disminuyen ocasionando que disminuya de igual manera la despolimerización de la red y aumente la formación de vidrio.

Por el contrario, se observa en la gráfica g) de la figura 9.2 que esto no ocurre. En esta grafica se observa que al incrementar la concentración la intensidad y área disminuyen, lo cual se puede concluir que se debe a al oxido modificador pues en esa región con su incremento la red tiende a despolimerizarse menos, esta grafica se origina por el movimiento de plegamiento de los oxígenos puente relativos a los átomos de silicio.

Después de realizar el análisis anterior, se realizó el estudio del índice de polimerización, para determinar el grado de despolimerización que tiene lugar en la estructura vítrea.

La forma de llevar a cabo esto fue el tabular la concentración de las 5 barras quemadas a 1300°C contra la relación entre las intensidades y la relación entre las áreas de las dos regiones que aparecen en el espectro IR, la de 780 cm⁻¹ entre la de 1070 cm⁻¹.

CONC K₂O	780/1070
0.1320	0.2409
0.1099	0.2265
0.0880	0.2650
0.0748	0.2863
0.0659	0.3341

Tabla 13. Relación de intensidades vs conc. K₂O a 1300°C

CONC K₂O	780/1070
0.13205945	0.2408
0.10997877	0.2285
0.08805732	0.2650
0.07489384	0.2851
0.06598726	0.3342

Tabla 14. Relación de areas vs conc. K₂O a 1300°C

Con estos datos se hizo la siguiente gráfica del índice de polimerización de la red vítrea.

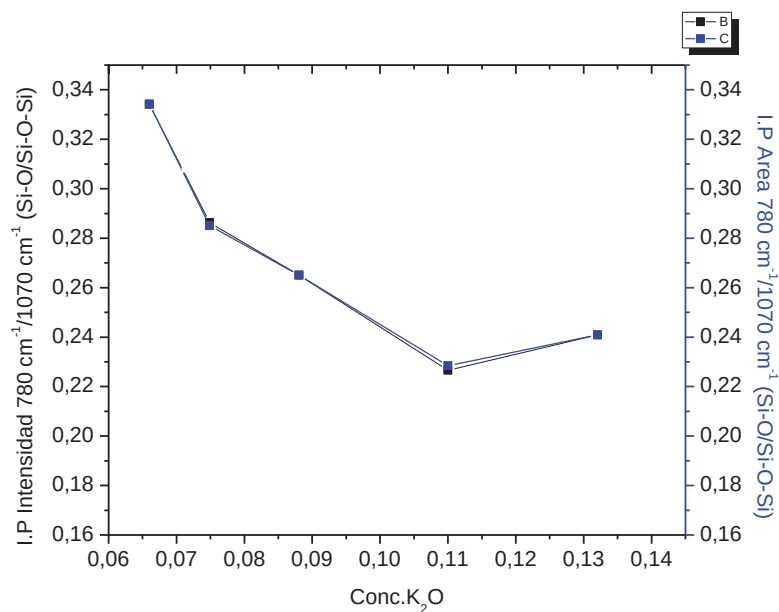


Figura 10. Índice de polimerización vs conc. K₂O a 1300°C

En la figura 10 se muestra la evolución del IP para el vidrio analizado en este trabajo. Se observa que la despolimerización vítrea se produce nada más incorporar K₂O al vidrio y que esta despolimerización va creciendo a medida que disminuye la concentración de Al₂O₃. Este resultado indica que el K₂O añadido a la composición del vidrio es el que destruye la red de sílice para formar oxígenos no puente, y que este K₂O reacciona fundamentalmente con el Al₂O₃ añadido dejando por lo tanto la red de sílice más despolimerizada.

En la siguiente figura se muestra el espectro que se obtuvo a partir de las 5 barras restantes las cuales se sometieron a un ciclo de quemado de 1350°C.

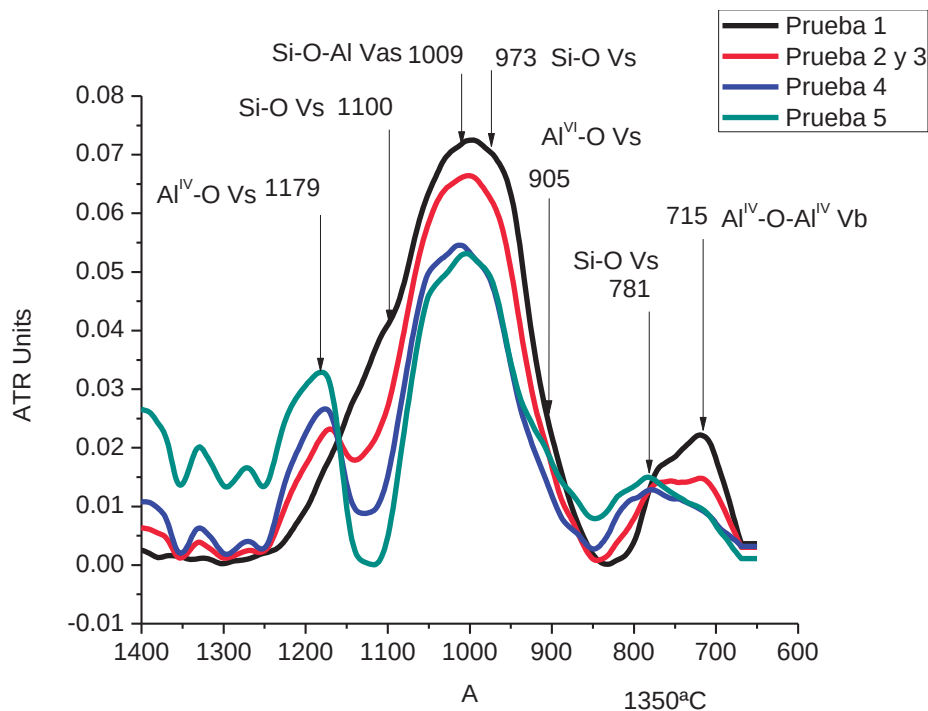


Figura 11. Espectro de barras a 1350°C.

En el espectro que se muestra en la figura 11, podemos ver que la intensidad en los puntos marcados de las bandas presentan una intensidad y área mayor en comparación que los del espectro de la figura 7. Este incremento es debido que al incrementar la temperatura de quemado en esas regiones hay un crecimiento en la formación de vidrio así como de la estructura de mullita.

En el espectro de la figura 11 se ve claramente que aparece una banda a 715 cm^{-1} , la cual corresponde a la estructura de la mullita y la cual aparece también en el espectro de la figura 7, pero se puede observar que la intensidad es mayor en la región de 715 cm^{-1} lo cual significa que en esa región es mayor la formación de mullita en comparación a las otras bandas así como un aumento en la despolimerización de la red. Esta banda es originada por el movimiento de los oxígeno puente en relación a los de aluminio. Puede observarse además en la región de 781 cm^{-1} a medida que aumenta la intensidad y área de las bandas se incrementa la formación de vidrio. Este pico que se produce en las cinco bandas analizadas se origina por el movimiento simétrico de los oxígenos puente relativo a los átomos de silicio. Por otro lado en el espectro se puede observar que la mayor formación de vidrio y mullita es en las regiones de 1009 cm^{-1} para el caso del vidrio y de 973 cm^{-1} para la estructura de mullita ya que en esas regiones las bandas presentan la más alta intensidad para su respectiva estructura.

Se observa además, que pasando estas regiones la formación de vidrio disminuye como se observa a 1100 cm^{-1} , así como se observa que hay una despolimerización de la red a 1179 cm^{-1} .

En base al espectro de la figura anterior, se tabularon los siguientes datos de intensidad y área de las bandas de acuerdo a las regiones de absorción de la tabla 3.

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1170	12.44	0.1320	2.7815	0.0169
	10.36	0.1099	2.7047	0.0187
	8.295	0.0880	2.5119	0.0208
	7.055	0.0748	2.7759	0.0227
	6.216	0.0659	3.2391	0.0269

Tabla 15. Intensidad y área analizadas de barras a 1170 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1130	12.44	0.1320	4.888	0.0297
	10.36	0.1099	2.4086	0.0158
	8.295	0.0880	2.0527	0.0170
	7.055	0.0748	0.821	0.0067
	6.216	0.0659	0.0041	3.44E-05

Tabla 16. Intensidad y área analizadas de barras a 1130 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1070	12.44	0.1320	8.6395	0.0525
	10.36	0.1099	4.9806	0.0332
	8.295	0.0880	5.2939	0.0439
	7.055	0.0748	4.336	0.0355
	6.216	0.0659	3.8175	0.0317

Tabla 17. Intensidad y área analizadas de barras a 1070 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1040	12.44	0.1320	10.8731	0.0661
	10.36	0.1099	6.4342	0.0430
	8.295	0.0880	7.2116	0.0599
	7.055	0.0748	5.9233	0.0485
	6.216	0.0659	5.4602	0.0453

Tabla 18. Intensidad y área analizadas de barras a 1040 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
1004	12.44	0.1320	11.8846	0.0723
	10.36	0.1099	7.0082	0.0474
	8.295	0.0880	7.7518	0.0643
	7.055	0.0748	6.3886	0.0523
	6.216	0.0659	6.0849	0.0505

Tabla 19. Intensidad y área analizadas de barras a 1004 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
980	12.44	0.1320	11.7408	0.0714
	10.36	0.1099	6.8216	0.0455
	8.295	0.0880	7.4007	0.0614
	7.055	0.0748	5.8412	0.0478
	6.216	0.0659	5.6916	0.0473

Tabla 20. Intensidad y área analizadas de barras a 980 cm^{-1} 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
800	12.44	0.1320	0.5057	0.003
	10.36	0.1099	0.4643	0.0024
	8.295	0.0880	0.5402	0.0044
	7.055	0.0748	1.1207	0.0076
	6.216	0.0659	1.3721	0.0114

Tabla 21. Intensidad y área analizadas de barras a 800 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
780	12.44	0.1320	2.3179	0.0141
	10.36	0.1099	1.3694	0.0092
	8.295	0.0880	1.4315	0.0118
	7.055	0.0748	1.2433	0.0101
	6.216	0.0659	1.5501	0.0128

Tabla 22. Intensidad y área analizadas de barras a 780 cm^{-1} y a 1350°C .

Banda(cm^{-1})	g K_2O	Concentración	Área	Intensidad
715	12.44	0.1320	3.3293	0.0202
	10.36	0.1099	1.7430	0.0116
	8.295	0.0880	1.5601	0.0129
	7.055	0.0748	0.9388	0.0076
	6.216	0.0659	0.8791	0.0073

Tabla 23. Intensidad y área analizadas de barras a 715 cm^{-1} y a 1350°C .

Estos datos se tabularon para posteriormente realizar las gráficas de intensidad y área de las bandas vs la concentración de álcali. Las gráficas se hicieron de acuerdo a los rangos de absorción establecidos para el vidrio y para la mullita.

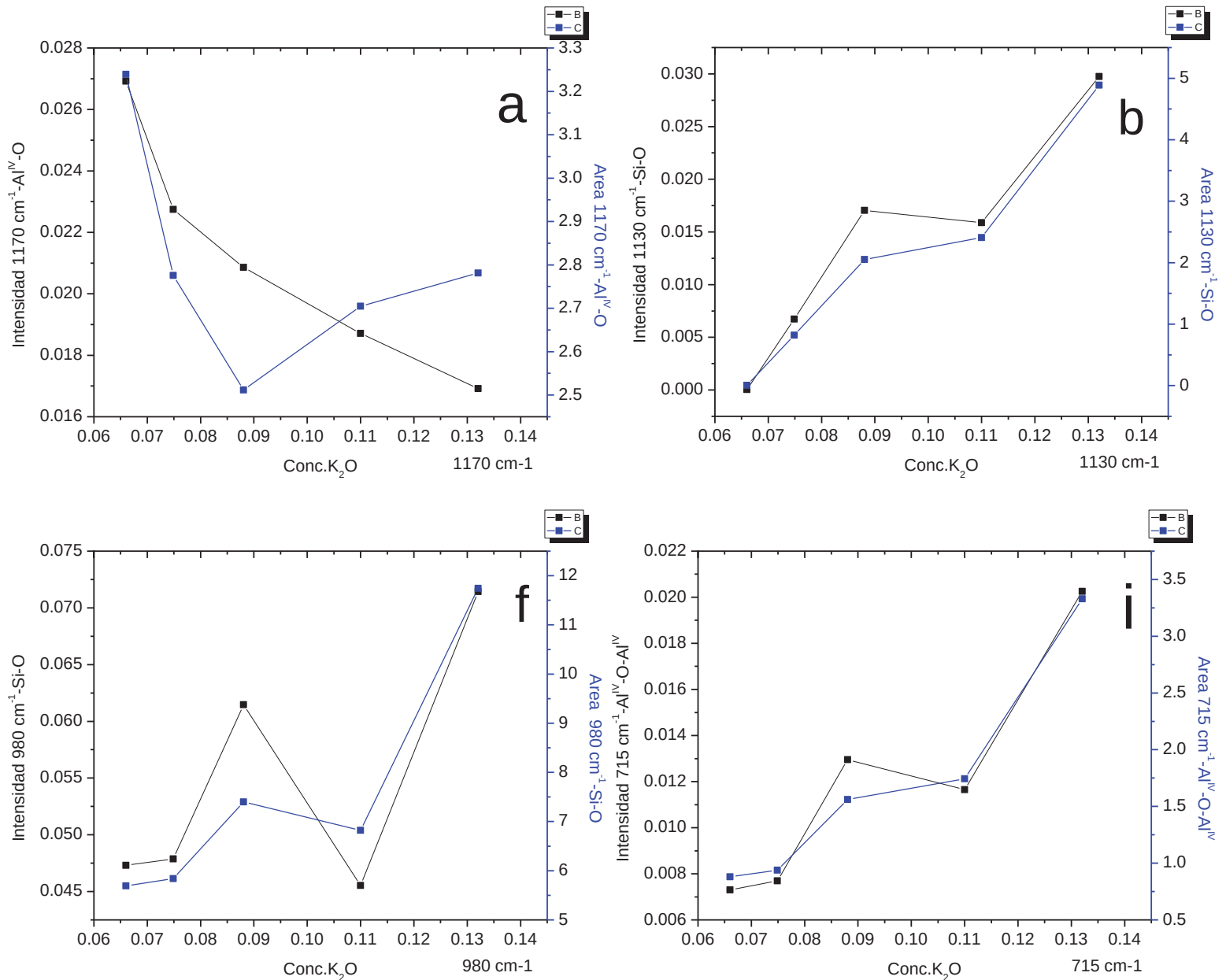


Figura 12. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K_2O).

Las gráficas de la figura 12 se graficaron a partir de los valores de intensidad y área tabulados a partir del espectro de la figura 10. Estas graficas pertenecen a la estructura de la mullita presente en las regiones del espectro ya mencionado. La grafica a) muestra que en la región de 1170 cm^{-1} la intensidad y área de las bandas disminuye con la adición de óxido modificador y es producida por el movimiento simétrico de los oxígeno puente en relación a los átomos de aluminio.

La grafica muestra que con el incremento del óxido modificador el comportamiento se invierte ocasionando que la despolimerización de la red vaya en descenso así como la formación de mullita ya que tanto la intensidad y área disminuyen en función del K_2O . La hipótesis que se tiene al igual que para el caso de la figura a de la figura 8, es que hay una diferencia energética en las reacciones que ahí se llevan a cabo para la formación del vidrio y de la estructura de la mullita debido a que ambos ocupan de átomos de silicio para formarse. Por el contrario este comportamiento se puede ver que no ocurre para la gráfica b) de la figura 12, ya que en ella se observa que va en aumento la despolimerización de la red a medida que crece la concentración de K_2O ya que la intensidad y área en esa región aumentan haciendo que hay un crecimiento en la formación de mullita en la red vítrea. Esta grafica corresponde al movimiento simétrico de los oxígeno puente relativos a los átomos de silicio. Este comportamiento puede deberse a que al incrementar la temperatura y al estar más despolimerizada la red en esa región átomos de silicio se utilicen para formar mullita. En la figura 12 se muestran las gráficas f) e i) las cuales se originan por el movimiento simétrico de los oxígenos puente relativo a los átomos de silicio para la gráfica f) y de aluminio para la gráfica i). La grafica f) muestra que la mayor formación de mullita y donde está más despolimerizada la red es en la región donde esta de 980 cm^{-1} , esto se comprueba analizando la intensidad y área en esa región, ya que de las cuatro graficas que aparecen en la figura 12, la f) es la que muestra mayor despolimerización de la red ya que al irse incrementando la concentración de K_2O la intensidad y area aumentan promoviendo que haya mayor formación de mullita. La grafica i) muestra este mismo comportamiento solo que la formación de mullita es menor en comparación a la f).

De los datos obtenidos del espectro de la figura 11, se graficaron datos de intensidad, área para las regiones de formación de vidrio

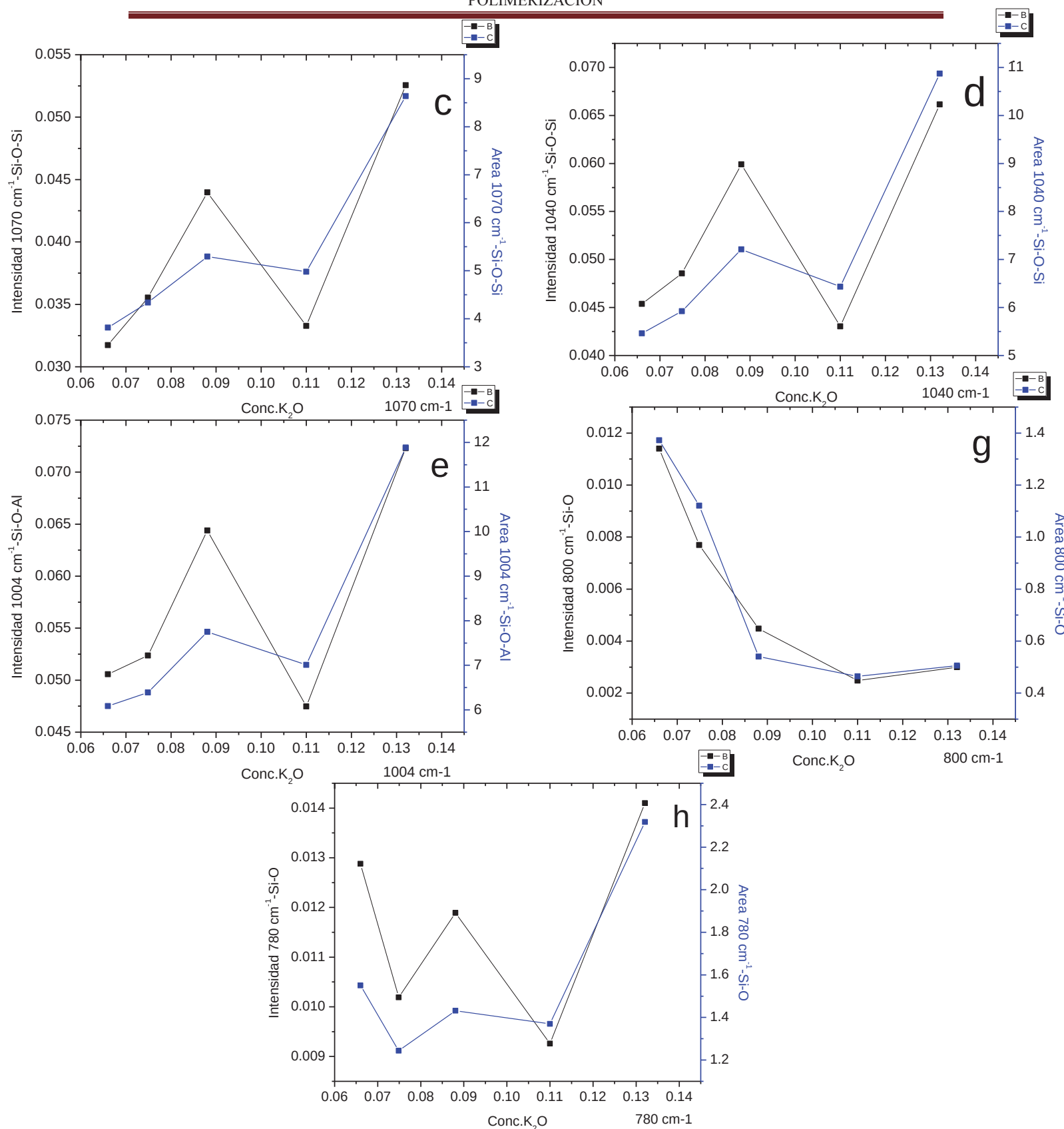


Figura 13. Modificación de la red polimérica vítrea con adiciones alcalinas (K_2O).

En la figura 13 aparecen las gráficas de formación de vidrio de acuerdo a las bandas analizadas que aparecen en la figura 11 y con la tabla 3. Estas graficas señalan muestran como es la formación del vidrio en la red vítrea al ser modificada por la adición del óxido modificador. Lasgráficas c), d) y h) se producen por los movimientos simétricos de los oxígenos puente relativo a los átomos de silicio. Estas graficas muestran un incremento en la formación del vidrio en las regiones donde aparecen, ya que tanto el área de las bandas como la intensidad aumentan con la concentración. Muestran además que no hay diferencia entre ambas, ya que el comportamiento es el mismo.

La grafica e) muestra el mismo comportamiento, pero además muestra que en la región de 1009 cm^{-1} se encuentra la mayor formación de vidrio en la red. Esto puede observarse analizando la intensidad y área de la gráfica ya que ambos se incrementan con la concentración. Esta grafica es producida por el movimiento asimétrico de los oxigeno puente relativos al aluminio y al silicio.

Por el contrario, la gráfica g) muestra que el comportamiento es diferente al de las otras gráficas, pues esta grafica muestra que si se aumenta la concentración la red, tanto la intensidad como el área disminuyen ocasionando que la formación vaya en descenso debido a que se invierte el comportamiento en esa región.

De acuerdo con esto el vidrio de sílice puede incorporar cantidades crecientes de óxido modificador hasta una determinada proporción para la cual la cohesión reticular resulte tan pequeña que se produzca la desvitrificación. Esto ocurre debido a que el oxígeno aportado por los óxidos modificadores representa un exceso sobre la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añada a la sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional.

De esa manera los dos silicios vecinos ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes como se muestra en la figura 14.

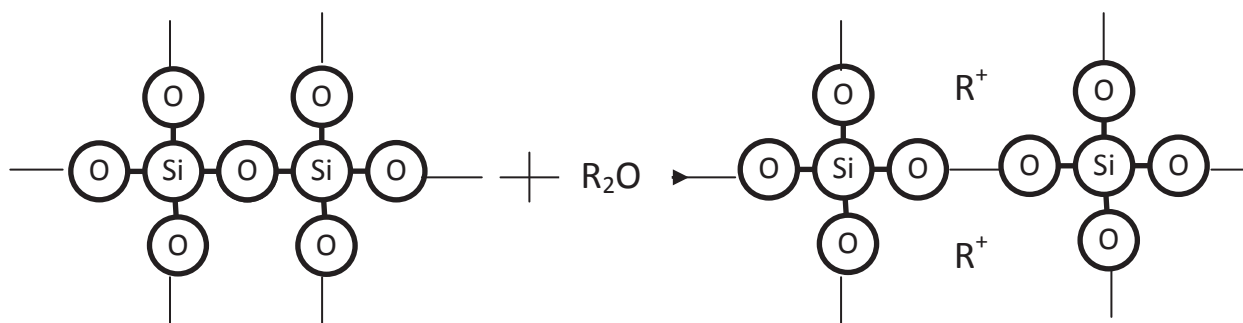


Figura 14. Modificación de la red de sílice por adición de un óxido modificador.

Debido a esto se crean dos oxígenos no puente, que, a su vez, se unen a un solo átomo de silicio, en lugar de dos como los demás, constituyendo puntos de discontinuidad. La carga negativa libre de cada oxígeno no puente se neutraliza con la positiva del catión modificador. Por su parte, los cationes modificadores, tenderán a rodearse, en el interior de los huecos donde se alojen, de tantos oxígenos como determinen sus exigencias de coordinación. Estos cationes no entran en la red, pero permanecen como iones metálicos enlazados iónicamente en intersticios de la red. Esto se observa en la figura 15.

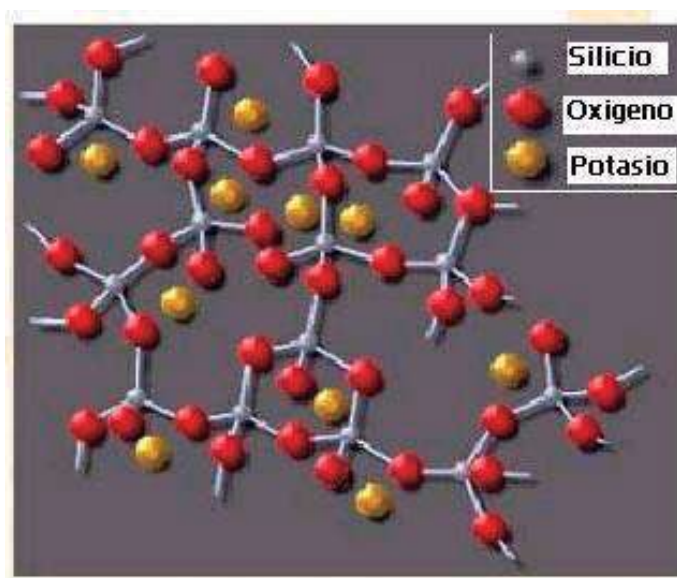


Figura 15. Retículo distorsionado del vidrio de sílice modificado por la incorporación de K_2O . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro (SiO_4) se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

La red vítrea consiste en Q^4 Tetraedros, pero al incorporar los oxígenos del K_2O se rompe la red tridimensional ocasionando que se formen enlaces simples. La adición de un óxido modificador como el K_2O producirá Q^3 hasta que cada tetraedro en la red quede unido por tres oxígenos puente y uno no puente.

Después de haber analizado las gráficas anteriores se tabularon los datos de las relaciones intensidades y áreas para determinar el índice de polimerización al graficarlo contra la concentración de álcali. Para ambas temperaturas se realizó este análisis ya que el grado de despolimerización de la red vítrea en función de la adición del óxido modificador.

CONC K_2O	780/1070
0.1320	0.2682
0.1099	0.1999
0.0880	0.2704
0.0748	0.2867
0.0659	0.4059

Tabla 24. Relación de intensidades vs conc. K_2O a 1350°C.

CONC K_2O	780/1070
0.1320	0.2682
0.1099	0.19988
0.0880	0.2704
0.0748	0.2867
0.0659	0.4060

Tabla 25. Relación de areas vs conc. K_2O a 1350°C.

Con estos datos se hizo una gráfica para analizar el índice de polimerización que ocurre en la red vítrea a una temperatura de 1350°C.

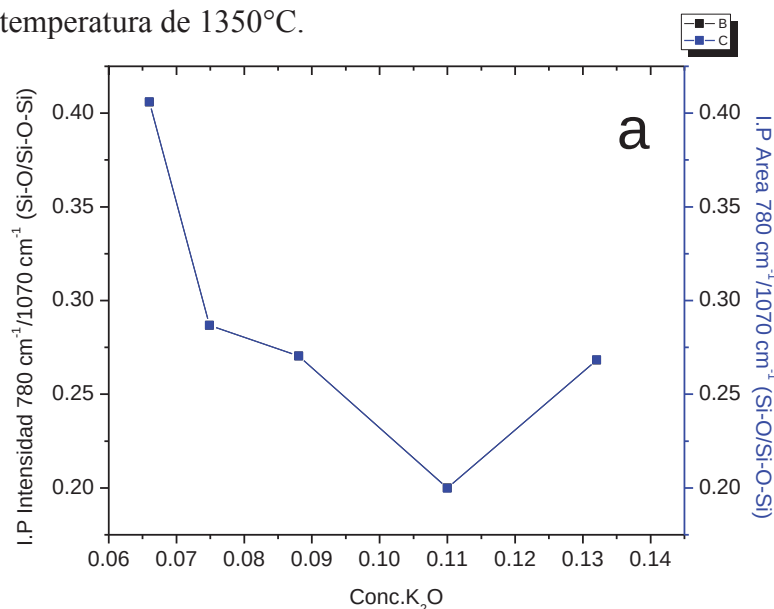


Figura 16. Índice de polimerización vs conc. K₂O.

La grafica de la figura 16 muestra la variación del IP para la sílice vitre. Se puede comprobar cómo dicho índice aumenta con la concentración, lo que indica que la red está cada vez más despolimerizada. La grafica muestra que en comparación con la obtenida a 1300°C, hay una despolimerización mayor a 1350°C, ya que al incrementar la temperatura se promueve que haya una mayor formación de vidrio. Esta grafica se origina por el movimiento simétrico de los oxígenos puente relativo a los átomos de silicio.

Al ocurrir esto se promueve la formación de vidrio debido a que disminuyen las rupturas de los enlaces Si-O-Si haciendo que en la red solo existan tetraedros Q⁴.

III.IV Resultados de la caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Las muestras estudiadas se analizaron a partir de muestras de las barras prensadas colocándolas en un porta muestras que se introduce en una cámara de vacío metalizándose las mismas por deposición de un filamento de cobre. La metalización se llevó a cabo debido a que las muestras utilizadas no son conductoras, realizando la capa de cobre esa función.

Este estudio se hizo para comprobarse que los monolitos prensados no tienen fracturas debido a que el tamaño de poro del gel es pequeño. Además de observar la conformación de la matriz vítrea.

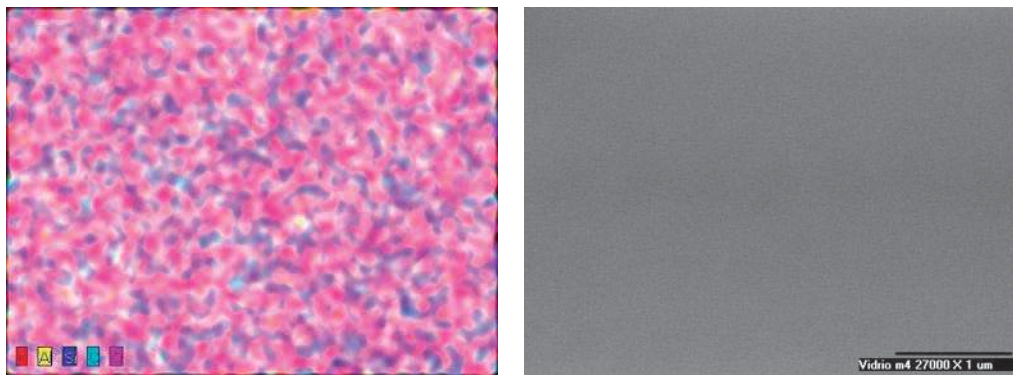


Figura 17. Mapeo de Morfología de las barras a) 2700X y b) a 2700X.

En la imagen a) de la figura 17 se observa la conformación de la matriz vítrea la cual está constituida por K_2O que es el óxido modificador que se varió en la red y es el que a su vez la debilita dando lugar a rupturas en la red. El aluminio el cual está en forma de Al_2O_3 y actúa como formador de red en coordinación tetraédrica reemplazando parcialmente al silicio.

Sin embargo, como la proporción de oxígeno que contiene el Al_2O_3 por cada aluminio es menor que la que corresponde a cada silicio en el SiO_2 , el aluminio tiene que tomar prestados oxígenos no puente de la red para poder completar su configuración tetraédrica.

Por eso, cuando se sustituyen dos moléculas de SiO_2 por una de Al_2O_3 , se produce la pérdida de un oxígeno no puente y se sutura así uno de los puntos de ruptura de la red. Por lo tanto, la incorporación de Al_2O_3 al vidrio aumenta su cohesión reticular y fortalece la estructura. La red contiene SiO_4 que es la unidad fundamental de los vidrios de sílice.

La imagen b) de la figura 14 muestra la superficie de los monolitos prensados y se observa que el tamaño de poro es pequeño de 1 μm , lo cual corresponde a materiales micro y mesoporosos, pero se observa además que no presenta fracturas en la superficie de la matriz polimérica. Los materiales con estas características ofrecen grandes ventajas ya que son materiales inertes y estables a temperaturas elevadas.

IV. CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha presentado un proceso completo, desde la preparación hasta la caracterización de barras de con contenido de SiO_2 , K_2O y Al_2O_3 por la técnica sol-gel, este método puede servir para estudios en la ciencia de materiales. Mediante este proceso se obtuvieron monolitos los cuales no presentaron fracturas, son transparentes y homogéneos.

De los 10 monolitos que se hicieron se fabricaron 10 barras las cuales des pues de someterlas al ciclo de quemado de baja temperatura presentaron un color blanco, debido a que tras el ciclo de quemado solo quedo el material orgánico y se evaporo el agua que contenían los monolitos así como el alcohol. Se observódespues de colocarlas en el horno a 1300°C y 1350°C que presentaban un brillo el cual es debido a la formación de vidrio en ellas, así como una estructura lisa e uniforme La espectroscopia de infrarrojo se utilizó para interpretar cambios estructurales en un vidrio de sílice. Así, la espectroscopia IR mediante la técnica ATR muestra como varían los posiciones relativas entre las bandas atribuidas a las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-O-Si al aumentar la concentración de K_2O . Mediante la espectroscopia de infrarrojo se ha utilizado el parámetro denominado Índice de Polimerización el cual relaciona las zonas atribuidas a las tensiones de vibración respecto a las de deformación, y se ha observado como dicho índice aumenta con la concentración originado una mayor despolimerización en la red.

De los dos espectros obtenidos se observó cambios en las posiciones relativas de las bandas con el incremento de la concentración y de la temperatura, ya que al incrementarse estos parámetros la intensidad y área de las bandas se incrementa. Esto da lugar a que aumente en las regiones estudiadas la formación de vidrio y de la estructura de mullita en el vidrio. Esto se puede comprobar observando las gráficas obtenidas del espectro a 1350°C , ya que las gráficas correspondientes a la formación de mullita en el vidrio muestran una mayor formación a medida que se incrementa la concentración, además de que al incrementar la temperatura los átomos vibran con más intensidad. De estas graficas se observó que la b) la cual está a 1130 cm^{-1} muestra que ahí se encuentra más despolimerizada la red y es donde hay más formación de mullita. Pero se observó que la gráfica a) no mostraba este comportamiento si no el contrario, pues con la concentración la intensidad y área de las bandas disminuyo despolimerizando menos la red. Este comportamiento se observó también en la gráfica a) a 1300°C . Este comportamiento se atribuye a que las reacciones que se llevan a cabo en la región a 1170 cm^{-1} presentan una diferencia de energía que causa esto. Se observó además que en la gráfica e) obtenida del espectro a 1350°C presenta en esa región la mayor formación de vidrio ya que las bandas en esa región presentan la más alta intensidad.

Del estudio mediante la microscopia electrónica se observó de acuerdo a la figura 17 a, la conformación de red vítrea la cual se encuentra conformada por potasio, aluminio, silicio, oxígeno, pero además se observó la presencia de carbono, el cual probablemente se formó a partir del alcohol etílico durante el ciclo de quemado. En general se observó una superficie homogénea y uniforme.

IV.I Recomendaciones.

- 1.- Controlar la temperatura de reflujo en la etapa de hidrólisis, la cual no debe pasar de 70°C debido a que causara que la solución comience a evaporarse y ocasione que la solución gele demasiado rápido y sea frágil, con burbujas atrapadas lo cual es lo que se quiere evitar.
- 2.- En la etapa de caracterización se recomienda utilizar la espectroscopia Raman ya que no hay traslape de las bandas de los grupos funcionales de Si-O y Al-O. Además esta técnica permite detectar los diferentes grupos estructurales existentes en los vidrios tal y como proponen varios autores.
- 3.- Llevar a cabo pruebas de propiedades mecánicas, como dureza, resistencia, tenacidad a la fractura para correlacionarla con el IP obtenido.

IV.II Referencias bibliográficas.

1. - P. Colomban, Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics, *J. Non Crystalline Solids* 323 180 – 187 (2003).
2. - González J., Pérez F., Ruiz F., L y Martínez R. “Vidrios SiO₂ nano compuestos preparados por sol gel”, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío*. 11, 1-16.
3. - Martínez R. 1999. “Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol gel”, *Rev. Mex. De Física*. 472 - 479.
4. - R.K. Iler, 1979. “The Chemistry of silica”. Wiley. New York.
5. - Leigh G.J., Blackwell. 1990. “Nomenclature of inorganic chemistry”.
6. - Klein L.C., 1985. “Sol Gel Processing of Silicates”, *Ann Rev. Mater.Sci.*15, págs.227-248.
7. - Orsel G. J. Phalippou, and L.L. Hench, *J. Non Cryst. 1986. Solids*.
8. - Scherer, G.W., *Yogyo-KyokaiShin*, 95 [1] (1987) 31
9. - Livage, J. y Lemerle J., *Am. Rev. Mater*, 12 (1982), 103
10. - Hench, LL y Ulrich D.R, “Ultra Structure Procesing of ceramics glasses and composites”. Wiley -Interscience. J. Wiley & Sons. N.Y 1984.
11. - Dislich, H., Hinz, P., *J. Non – Cristalline Solids*, 48 (1982) 11.
12. - Brinker, C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Schunk, P.R., *Ceram. Soc.Of Japan Int. Ed.* 99 (1991) 843.
13. - Mackenzie,J.D., *J. Non-Crystalline Solids*, 48 (1982) 1.
14. - Lewis,CR., *J. Non-Crystalline Solids*, 20 (1976) 15.
15. - Kamiya, K., Sakka, S. y Tatemichi, Y., *1 MaLSci.*, 15 (1980) 1765.
16. - Yamane, M., Aso, S., Okano, S., y Sakaino, T. *1 MaLSd*, 14 (1979) 607.
17. - Decottignies, M., Phalippou, J. y Zarzycki, J., *1 Mal. Sci.*, 13 (1978) 2605.
18. - Speer, R.J., *J OrganieC/zem.*, 14 (1949) 655.
19. - Adkins, H., *J. Am. Chem.Soc.*, 60 (1938) 1151.
20. - B. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, F. A. Seifert, Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses, *American Mineralogist*, 67, 686-695 (1982).

21. - M. Lenoir, A. Grandjean, Y. Linard, B. Cochain, D.R. Neuville, The influence of Si,B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and Melts, Chemical Geology 256, 316-325 (2008).