

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**“Preparación y Caracterización de
Recubrimientos Cerámicos Compuestos
Coloreados”**

Tesis que presenta

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Mónica Araceli Vidales Hurtado

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Director: Dr. Juan Francisco Pérez Robles

Santiago de Querétaro, Qro. marzo 2003

CLASIF.: V53 2003
ADQUIS.: SSI - 026
FECHA: 21 - X - 2003
PROCED.: Don. - 2003
\$ _____

DEDICATORIA

A mi pareja, **José Luis**, por su incondicional apoyo y por ser un ejemplo de vida y fortaleza.

A mis hijos, **Luis J. y Felipe**, por sus noches de desvelo junto a mí.

A toda mi familia por su gran apoyo.

A mis compañeros y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo que tan amablemente me fue otorgado durante todo el programa de maestría.

Al CINESTAV Unidad Querétaro por darme la oportunidad de dar un paso más en mi formación profesional.

A J. L. Camacho Martínez por su apoyo incondicional.

A todos mis amigos y compañeros, por hacer más gratos todos los momentos vividos en esta Institución.

A los Doctores de esta unidad por su disponibilidad y compartir sus enseñanzas.

Al Dr. Juan Francisco Pérez Robles por la dirección de esta tesis.

Al Dr. Arturo Mendoza Galván por su invaluable ayuda y valiosos comentarios durante todo el desarrollo de este trabajo.

A los auxiliares de laboratorio: Luz Ma. Avilés Arellano, Joaquín Márquez Marín, Rivelino Flores Farías, Laura Lorena Díaz, por el apoyo técnico proporcionado en el desarrollo de este trabajo.

A Elvia Araujo Gudiño por su amistad y gran apoyo en todos los trámites administrativos durante mis estudios.

A toda la comunidad del Cinvestav Unidad Querétaro por el apoyo proporcionado durante mi estancia en esta Institución.

Contenido

Resumen	iv
Summary	v
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Generalidades	4
1.2.1. Proceso sol-gel	4
1.2.2. Geles obtenidos a partir de alcóxidos	4
1.2.3. Obtención de sílice coloidal	5
1.2.4. Teoría general de la polimerización	6
1.2.5. Geles a partir de soluciones coloidales	11
1.2.5.1. Mecanismo de enlace entre partículas	11
1.2.5.2. Agregación de partículas	12
1.3. Percepción del color	14
1.3.1. Absorción de luz: generación de color en moléculas orgánicas	16
1.3.2. Enlace y color	16
1.3.3. Transiciones electrónicas	17
1.3.4. Cromóforos, cromógenos y auxocromos	20
1.4. Colorantes	20
1.4.1. Tipos de colorantes	20
1.4.2. Clasificación química y propiedades de los colorantes	21
1.4.3. Defectos comunes al usar colorantes FD&C	21
1.4.4. Estabilidad de los colorantes FD&C	22
Capítulo 2. Objetivos	24
Capítulo 3. Técnicas de caracterización	25
3.1. Microscopia de fuerza atómica	25
3.2. Espectroscopia de reflexión-transmisión	27

3.2.1. Reflexión y transmisión por una capa delgada. Interferencia	28
3.3. Calorimetría diferencial de barrido	30
3.3.1 Flujo de calor DSC	32
3.3.2. Compensación de energía DSC	32
3.3.3. Descripción teórica	33
3.3.3.1. Flujo de calor DSC	33
3.3.3.2. Compensación de energía DSC	36
3.4. Difracción de rayos x	37
3.4.1. Difracción de rayos x en polvo	38
Capítulo 4. Desarrollo experimental	40
4.1. Materiales y equipo	40
4.1.1. Propiedades químicas de los materiales	40
4.1.1.1. Sílice coloidal	40
4.1.1.2. Silicato de sodio	41
4.1.1.3. Colorantes empleados	42
4.1.2. Equipos utilizados	43
4.1.2.1. Cámara solar	44
4.1.2.1.1. Degradación con luz visible	44
4.1.2.1.2. Degradación con luz UV	45
4.2. Procedimiento experimental	45
4.2.1. Caracterización de materias primas	47
4.2.2. Análisis del proceso	47
4.2.3. Primera serie experimental (exploratoria)	47
4.2.4. Segunda serie experimental (obtención de recubrimientos)	48
4.2.4.1. Metodología experimental para la preparación de las muestras	49
4.2.4.1.1. Preparación de la solución base	49
4.2.4.1.2. Incorporación de los colorantes	49
4.2.4.1.3. Preparación de los substratos	50
4.2.4.1.4. Obtención de los recubrimientos	50
4.2.5. Tercera serie experimental (pruebas de degradación y	50

disolución)	
4.2.5.1. Metodología experimental para las pruebas de degradación	50
4.2.5.1.1. Degradación térmica	50
4.2.5.1.2. Degradación con luz visible	51
4.2.5.1.3. Degradación con luz ultravioleta	51
4.2.5.2. Pruebas de disolución	51
4.2.6. pH y Viscosidad de las soluciones	51
4.2.7. Caracterización de las películas	52
Capítulo 5. Presentación y análisis de resultados	53
5.1. pH y viscosidad de las soluciones	53
5.2. Difracción de rayos x	54
5.3. Espectroscopia de reflexión-transmisión	56
5.3.1. Degradación con temperatura	56
5.3.2. Degradación con tiempo	63
5.3.3. Pruebas de disolución	64
5.3.4. Degradación con luz ultravioleta	68
5.4. Espectroscopia de absorción	70
5.4.1. Degradación con luz visible	70
5.5. Microscopia de fuerza atómica	72
5.6. Calorimetría Diferencial de barrido	79
Capítulo 6. Conclusiones	83
Bibliografía	85

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos coloreados base sílice, con espesores de aproximadamente una micra, utilizando el *proceso sol-gel inorgánico*. El método sol-gel inorgánico recibe su nombre por no utilizar compuestos orgánicos, haciéndolo diferente en este sentido al método sol-gel tradicionalmente utilizado. Ambos métodos permiten la incorporación de una gran variedad de compuestos en una matriz vítrea. Se investigó el efecto que la matriz vítrea ejerce sobre la estabilidad óptica y térmica de los colorantes. Las muestras obtenidas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos e irradiadas con luz ultravioleta-visible y caracterizadas por técnicas de espectroscopia de reflexión-transmisión, microscopia de fuerza atómica y calorimetría diferencial de barrido. Se observó que la luz en la región visible no tiene efecto notable de degradación en los colorantes cuando están inmersos en la red de sílice y, que los colorantes aumentan su estabilidad solo cuando no son afectados por el pH. Mediante un proceso de disolución se determinó que a 300°C el colorante es encapsulado de una manera efectiva obteniendo películas con buenas propiedades ópticas.

SUMMARY

Colored glass films were obtained in this work using *the inorganic sol-gel process*. The inorganic sol-gel method is named in this form because the process doesn't use organic compounds, making it different in this way of the traditionally used sol-gel method. Both process permit the introduce a variety of chemical compounds in a SiO₂ matrix. Optical and thermal stability of SiO₂ matrix of the embedded dyes were investigated. Coatings on glass slides were annealed at different temperatures, irradiated with UV/vis light and characterized by transmission-reflection spectroscopy, atomic force microscope and differential scanner calorimetry. Visible light has no important effect on dyes stability. In fact, dyes are affected noticeably by UV light when they are affected in solution by pH. By dissolution of non in binding species it was shown that it is necessary an annealing temperature of 300 °C to entrapped the dyes in an effective way. From this last treatment coatings with excellent optical properties were obtained.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El hombre siempre se ha preocupado por la mejora continua de los materiales que le son útiles para su desarrollo. Sin embargo, hace solo algunas décadas que ha incrementado el interés por mejorar las características físicas de los materiales preferentemente en la superficie expuesta, con el fin de mejorar la apariencia y durabilidad de los mismos, así como obtener ciertas propiedades deseables. De esta manera han surgido diversas técnicas y tipos de recubrimientos con propiedades decorativas, ópticas, anticorrosivas, de resistencia al desgaste, a altas temperaturas, etc.

Entre los diferentes tipos de recubrimiento se tienen los enfocados a mejorar las propiedades decorativas de los materiales y una de estas propiedades es principalmente la coloración.

Técnicas de depositación física y química son usadas para hacer películas decorativas duras. Los métodos físicos incluyen “sputtering”, “ion plating”, plasma de arco catódico y depositación electroquímica. También son empleados métodos químicos reactivos y electroquímicos.

Un extenso rango de colores con acabados metálicos puede ser producido por sputtering con elementos como Cr, Ni, Au y Cu, o por depositación de plasma reactivo de sistemas Ti-Al-N, Ti-Zr-N, Ti-Al-Zr-N y Ti-Al-V-N, cada uno con ventajas específicas de resistencia a la corrosión y uso. Lo anterior también se obtiene por depositación electroquímica de metales de transición, metales nobles, aleaciones y compuestos.¹

Estos métodos son poco accesibles por su costo y complejidad, además de que se limitan a utilizar solo compuestos inorgánicos, que son mucho menores en cantidad a los

orgánicos. Sin embargo, se cuenta con técnicas más simples y económicas que pueden ser aplicadas a diferentes tipos de superficies para obtener recubrimientos coloreados. Entre éstas se encuentra el método sol-gel, técnica con la cual se han obtenido recubrimientos delgados con una gran variedad de colores, dependiendo de la especie metálica o la molécula de colorante introducida,^{2,3} ya sea con acabados metálicos o transparentes.

Esta técnica emplea como materiales precursores alcóxidos de metales y soluciones coloidales. En ambos casos se obtiene un gel rígido, por la formación de una red de un óxido del metal base, mediante una serie de reacciones de polimerización.

El proceso basado en alcóxidos (al cual llamaremos *sol-gel orgánico*, debido a que se utilizan compuestos orgánicos en su preparación) ha sido ampliamente utilizado en la elaboración de diversos materiales mediante la incorporación de diferentes compuestos entre los que se encuentran algunos colorantes orgánicos,⁴⁻¹² y entre los más estudiados están las rodaminas.^{6,8-11} Se ha visto que las moléculas de estos pigmentos pueden ser encapsuladas establemente en materiales de sílice por este método.⁶

La ventaja de utilizar colorantes orgánicos es que son superiores a los inorgánicos, desde el punto de vista de la intensidad de absorción de luz, la cual usualmente es mucho mayor, y a la gran diversidad de pigmentos orgánicos disponibles.¹¹ Su limitante es que no resisten temperaturas elevadas. En este sentido una de las grandes ventajas del método sol-gel es que se requieren temperaturas relativamente bajas para densificar la red de sílice. Además se ha visto que la matriz de sílice obtenida, incrementa el tiempo de vida y estabilidad de los pigmentos orgánicos atrapados en ella.¹²

Algunos investigadores han demostrado que la fotoestabilidad de pigmentos orgánicos embebidos en vidrio de sílice es mucho mayor que en solución acuosa.^{10,11} Otros han reportado que la estabilidad térmica de las moléculas de pigmento es también mejorada drásticamente por su encapsulamiento dentro de una red de sílice preparada por el método sol-gel.^{13,14}

En los últimos años Díaz y col.^{5,12,15} incorporaron a la matriz vítrea colorantes orgánicos no tóxicos empleados en la industria de alimentos y cosmética, utilizando como precursores del proceso alcóxidos de metales, obteniendo películas transparentes

de diversos colores. En estos trabajos se probaron las condiciones óptimas para la obtención de recubrimientos coloreados (velocidad de secado, pH, viscosidad y molienda). Se observó que uno de los parámetros que mas afecta la estabilidad de los colorantes es el tiempo de molienda.¹⁵

Los tratamientos de molienda generaron una mejor dispersión del pigmento, trayendo como consecuencia un aumento en la estabilidad óptica y térmica, es decir, la matriz vítrea logró proteger al colorante de la degradación a la luz y a la temperatura.¹⁵

La obtención de recubrimientos vítreos a partir de sílice coloidal, utilizando el método sol-gel (al cual llamaremos *sol-gel inorgánico*, debido a que no se emplean compuestos orgánicos en su preparación) ha sido limitada. En la literatura se reporta el uso de partículas coloidales obtenidas a partir del proceso sol-gel orgánico y el empleo de las mismas para obtener películas. También se reportan el uso de partículas coloidales para reforzar fibras, obtenidas a partir del método sol-gel orgánico; las partículas coloidales se agregan en las primeras etapas del proceso⁴¹. Sin embargo, no existe información que discuta la utilización de formulaciones donde se utilicen partículas de sílice coloidal para la producción de recubrimientos vítreos con las características propuestas en el presente proyecto.

Dado que las propiedades de las soluciones precursoras de ambos métodos presentan diferencias notables, como pH, se propone utilizar el método sol-gel inorgánico, para obtener los recubrimientos coloreados, trabajando en un rango de pH alcalino. Se pretende encapsular a los colorantes en la matriz de sílice para que aumente su estabilidad cuando son expuestos a condiciones adversas.

En el presente proyecto se incorporaron colorantes orgánicos, con el método sol-gel a partir de soluciones coloidales, observándose notables diferencias entre ambos métodos.

1.2. GENERALIDADES

1.2.1. PROCESO SOL-GEL

Proceso sol-gel es el nombre que se le da a un número de procesos que involucran una solución o sol, la cual sufre una transición convirtiéndose en una masa rígida porosa por desestabilización, precipitación o sobresaturación.^{16,17}

Los soles son dispersiones estables de partículas coloidales en un líquido. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm (10^{-9} m). Un gel es una interconexión, una red rígida con poros de dimensiones submicroscópicas (menos de 10^{-6} m) y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro.¹⁶

La transición sol-gel es alcanzada cuando una fase líquida es convertida en dos fases, alcogel, la cual esta formada por sólido mas líquido. El alcogel es un polímero de óxido que se condensa en presencia de un solvente. Alcogel es usado para diferenciar a los geles preparados con alcóxidos de aquellos preparados con soles coloidales. Estos geles son llamados hidrogeles. La transición en alcogel es irreversible y ocurre sin cambio de volumen. Una vez completa la transición, la fase solvente es removida para crear un xerogel por evaporación ordinaria o un aerogel por evaporación hipercrítica. En este punto el gel seco es un óxido microporoso.¹⁷

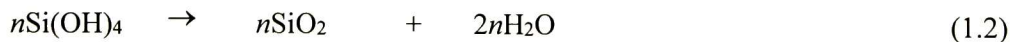
1.2.2. GELES OBTENIDOS A PARTIR DE ALCÓXIDOS

En este proceso se obtiene un alcogel, es decir, un gel obtenido a partir de un alcóxido. El proceso sol-gel puede ser descrito en dos etapas, la hidrólisis y la condensación y/o polimerización. Un ejemplo particular de este proceso involucra el sistema tetraetilortosilicato (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, etanol y agua, cuyas reacciones son:^{10,11}

Hidrólisis

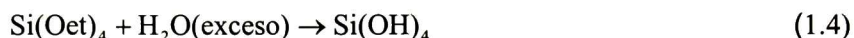
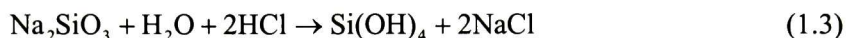


Condensación



1.2.3. OBTENCIÓN DE SÍLICE COLOIDAL

El término de sílice coloidal se refiere a una dispersión estable o sol de partículas discretas de sílice amorfa. El término excluye soluciones de ácido polisilícico en el cual las moléculas poliméricas o partículas son tan pequeñas que no son estables. Tales soluciones son obtenidas por acidificación de soluciones de silicato de sodio, o por hidrólisis de esteres de silicio a temperatura ordinaria de acuerdo a las ecuaciones (1.3) y (1.4) respectivamente.



El ácido silícico polimeriza para formar partículas discretas en el rango de pH 7-10. No ocurre agregación si la concentración de electrolitos es generalmente menor que 0.1-0.2N dependiendo de la concentración de sílice. Debido a la distribución no uniforme del tamaño de partículas, especialmente cuando son menores a 10 nm, ocurre el crecimiento espontáneo. Se ha visto que a temperaturas de 50-100°C las partículas alcanzan 4-8 nm en diámetro, mientras que a 350°C pueden alcanzar hasta 150 nm. Este crecimiento espontáneo es relativamente independiente de la concentración de sílice. El tamaño de partícula en solución acuosa a altas temperaturas es limitado por la conversión de sílice amorfa a cuarzo cristalino.

Los soles concentrados de sílice son estabilizados ya sea por 1) una carga iónica sobre partículas, de tal forma que las partículas se mantienen separadas por repulsión de cargas, o 2) una adsorción, generalmente monomolecular, donde una capa de material inerte separa la superficie de la sílice a una distancia que previene el contacto directo de los grupos silanol. Esto ha sido referido como la estabilización “estéric”.

En el caso de partículas de tamaño apreciable y especialmente a bajo pH donde la formación de enlaces silanol es lenta, los enlaces espontáneos entre partículas usualmente no se observan.¹⁸

1.2.4. TEORÍA GENERAL DE LA POLIMERIZACIÓN¹⁸

El mecanismo de polimerización de soluciones coloidales a base de sílice ha sido ampliamente estudiado desde décadas pasadas, siendo Iler uno de sus principales investigadores.

De acuerdo a Iler la polimerización del Si(OH)_4 se lleva a cabo en tres etapas:

- 1) Polimerización de monómeros para formar partículas
- 2) Crecimiento de partículas
- 3) Unión de partículas en cadenas que forman redes y finalmente se extienden a través del medio líquido espesándolo hasta gelar.

Iler establece que la polimerización involucra la condensación de grupos silanol, de acuerdo a la ecuación (1.5).^{18,19}



La formación y crecimiento de partículas esféricas es una clase de polimerización que toma lugar bajo ciertas condiciones. La agregación de partículas para formar soles viscosos y geles es otra clase de polimerización que ocurre bajo otras condiciones. Ambos tipos de polimerización pueden ocurrir simultáneamente.¹⁸

Los pasos sucesivos en la polimerización de monómeros para formar partículas grandes y geles o polvos se representan esquemáticamente en la Figura 1.1. Esto se aplica a sistemas acuosos, en los cuales la sílice es soluble. Los pasos individuales son los siguientes:

- a) El ácido monosilícico es soluble y estable en agua a 25 °C por largos periodos de tiempo si la concentración es menor a 100 ppm como SiO_2 . Sí se tienen concentraciones mayores a 100-200 ppm, los monómeros se polimerizan por condensación para formar dímeros y especies de ácido silícico de peso molecular más grande.
- b) La polimerización por condensación involucra un mecanismo iónico. Por encima de pH 2 la velocidad es proporcional a la concentración de iones OH^- y por debajo de 2 a la de iones H^+ .
- c) El ácido silícico tiene una fuerte tendencia a polimerizar de tal forma que en el polímero existe un máximo de enlaces silanol (Si-O-Si) y un mínimo de grupos Si(OH) sin condensar. Así se forman rápidamente estructuras en forma de anillos,

por la unión de dímeros para formar tetrámeros a los cuales los monómeros se adicionan, creando partículas tridimensionales. El resultado es una partícula esférica con grupos SiOH expuestos en la superficie.

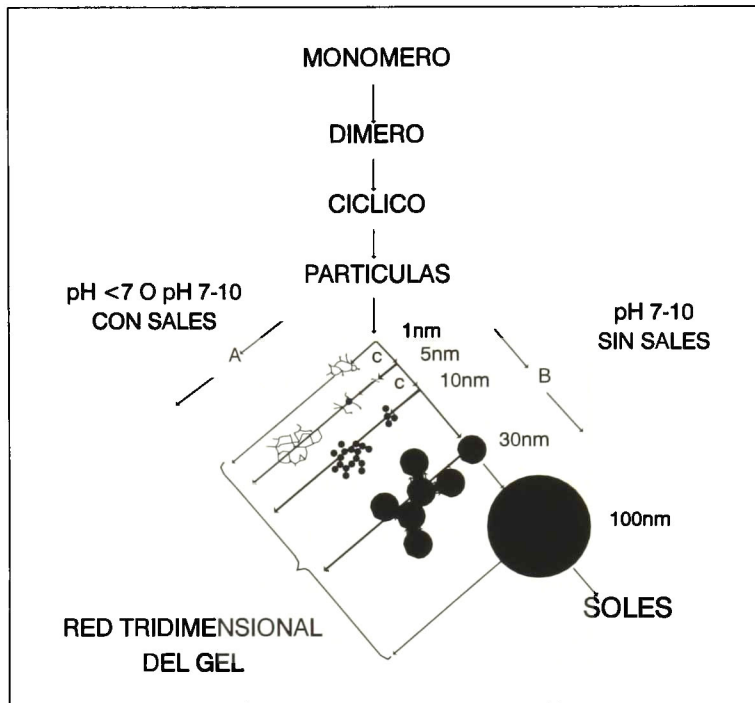


Figura 1.1. Comportamiento de la polimerización de una solución acuosa de sílice. A) En solución ácida o en presencia de sales las partículas se agregan en redes tridimensionales y forman geles. B) En solución básica las partículas crecen en tamaño y decrecen en número.

- d) Las unidades esféricas resultantes son el núcleo que se desarrolla hasta formar partículas grandes. La solubilidad de las partículas muy pequeñas depende del tamaño de partícula, es decir, del radio de curvatura de la superficie.
- e) Las partículas crecen en un tamaño promedio y disminuyen en número conforme las más pequeñas se disuelven y la sílice es depositada sobre las más grandes (“maduración Ostwald). Arriba de pH 7, donde la velocidad de disolución y

deposición de la sílice es alta, el crecimiento de la partícula continúa a temperaturas ordinarias hasta que las partículas tienen de 5 a 120 nm en diámetro, después de esto el crecimiento es lento. A pH bajo donde la velocidad de polimerización es lenta, el crecimiento de la partícula se vuelve despreciable después que un tamaño de 2 a 4 nm es alcanzado. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre las partículas más pequeñas y las más grandes llega a ser solamente de pocas ppm.^{3,4}

- f) Arriba de pH 6 o 7 y hasta 10.5, donde la sílice empieza a disolverse como silicato, las partículas se cargan negativamente y se repelen unas a otras. Forman un coloide, de modo que el crecimiento de partícula continúa sin agregación. Sin embargo, si la sal esta presente a una concentración mayor que 0.2 a 0.3 N, conforme el silicato de sodio es neutralizado con ácido la carga de repulsión se reduce y ocurre la agregación y la gelación.

Es paradójico que bajo las mismas condiciones se prevenga la precipitación o gelación por una elevación en la temperatura. En este rango de pH una solución de sílice al 2-3 % con una concentración de sal en el limite de 0.2 a 0.3 N, gela si es envejecida a una temperatura ordinaria. Sin embargo si la solución primero se calienta entre 80 y 100 °C las partículas crecen en tamaño y decrecen en número, de modo que la agregación y gelación se retardan enormemente o incluso se previenen permanentemente.

- g) A bajo pH las partículas de sílice admiten una pequeña carga iónica y por ello pueden formar coloides y agregarse dentro de cadenas y entonces gelar en redes. Si la concentración de SiO₂ es más del 1% dicha agregación puede iniciar tan pronto como la primera partícula pequeña éste formada. Sin embargo, a concentraciones menores y a pH alrededor de 2 el monómero se convierte ampliamente en partículas discretas antes de que se inicie la agregación. Por otro lado, a pH de 5 a 6, el monómero se convierte rápidamente en partículas las cuales simultáneamente se agregan y gelan de modo que es imposible separar los dos procesos. La velocidad de agregación se incrementa rápidamente con la concentración de modo que en cualquier caso arriba del 1% en sílice, la agregación probablemente involucra no sólo las partículas sino también oligómeros. La Figura 1.2 muestra los efectos del pH en un sistema coloidal sílice-agua.

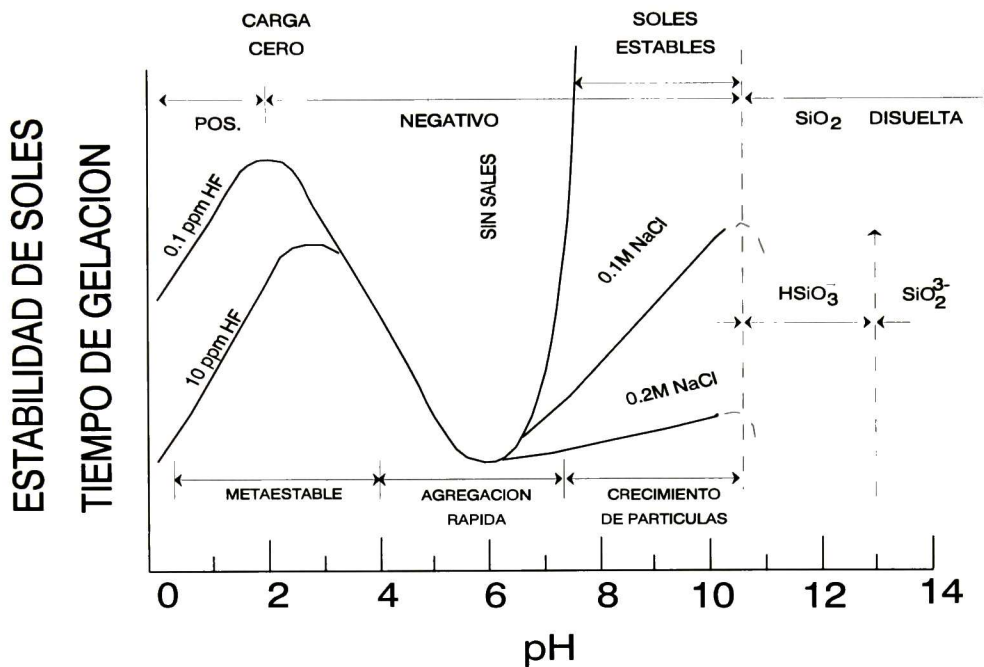
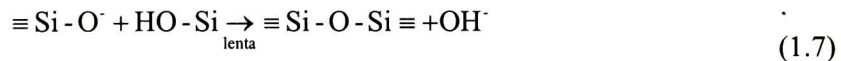
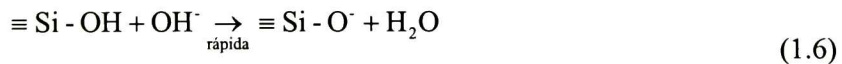


Figura 1.2. Efectos de pH en un sistema coloidal sílice-agua.

Puesto que el tiempo de gelación disminuye constantemente entre pH 2 y pH 6, se asume generalmente que arriba del punto isoeléctrico (PIE) la velocidad de condensación es proporcional a la concentración de iones OH⁻ como se muestra en la siguiente secuencia de reacción



En cualquier distribución de especies de silicato dada, los silanoles más ácidos (y por ello los más factibles a ser desprotonados) de acuerdo a la ecuación (1.6) son aquellos contenidos en las especies más altamente condensadas. Por lo tanto la condensación según la ecuación (1.7) ocurre preferentemente por el ataque de un silanol nucleofílico desprotonado a una especie de sílice neutra. Esto significa que la velocidad

de dimerización es baja, pero una vez formados los dímeros reaccionan preferentemente con monómeros para formar trímeros, los cuales reaccionan con monómeros para formar tetrámeros. Este punto de ciclización es rápido debido a la proximidad del final de la cadena y al agotamiento substancial de la población de monómeros.

Un crecimiento adicional ocurre por adición continua de especies de bajo peso molecular a especies más altamente condensadas y por agregación de especies condensadas para formar cadenas y redes. Cerca del punto isoeléctrico donde no hay repulsión electrostática entre partículas, los procesos de crecimiento y agregación ocurren juntos y pueden ser indistinguibles.¹⁹

Arriba de pH 7 la polimerización ocurre por el mismo mecanismo nucleofílico (ecuaciones 1.6 y 1.7). Sin embargo, debido a que todas las especies condensadas son más susceptibles a ser ionizadas, y por lo tanto a repelerse mutuamente, el crecimiento ocurre en primer lugar por la adición de monómeros a partículas más altamente condensadas más bien que por agregación de partículas. Debido a que el crecimiento ocurre por la disolución de pequeñas partículas y depositación de sílice soluble en partículas grandes, la velocidad de crecimiento depende de la distribución del tamaño de partícula.

En ausencia de sal no ocurre la unión o agregación, porque las partículas son mutuamente repelidas. Los soles estables de partículas de tamaños grandes pueden ser preparados y concentrados para uso industrial.^{18,19}

Engelhardt y colaboradores¹⁹ realizaron mediciones de RMN en Si para investigar la condensación de los silicatos acuosos a alto pH, sus resultados indican que una secuencia típica de productos de condensación es monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico y anillos de alto orden. Los anillos forman el esqueleto básico para la generación de partículas coloidales discretas comúnmente observadas en sistemas acuosos.

1.2.5. GELES A PARTIR DE SOLUCIONES COLOIDALES

El proceso sol-gel también puede darse a partir de un sol o suspensión coloidal. Un ejemplo particular involucra el uso de una suspensión coloidal de partículas nanométricas de sílice amorfa. Debido a que este proceso no involucra el uso de reactivos orgánicos, se le denomina *proceso sol-gel inorgánico*.

Para obtener un gel a partir de un sol estable, este debe ser desestabilizado, ya sea por incremento de temperatura, adición de un electrolito o de una sal. 1) El incremento de temperatura reduce la cantidad de líquido micelar por evaporación e incrementa la agitación térmica que induce colisiones entre las partículas y la consecuente formación de cadenas por condensación de los grupos hidroxilos superficiales. 2) El pH del sol puede ser modificado mediante la adición de un electrolito con la finalidad de reducir la repulsión eléctrica entre partículas lo cual se logra mediante la adición de ácido para bajar el pH e inducir la formación de un gel. 3) La adición de sal disminuye el espesor de la doble capa a un pH dado, reduciendo considerablemente el tiempo de gelación.^{18,20}

El mecanismo de enlace entre partículas involucra la unión de dos partículas SiO₂ vecinas.

1.2.5.1. MECANISMO DE ENLACE ENTRE PARTÍCULAS¹⁸

Cuando hay partículas coloidales se asume que la adhesión puede ocurrir, pero en el caso de las partículas de sílice hay razón para creer que el acoplamiento es a través de formación de enlaces Si-O-Si. Una razón para pensar esto es que los mismos factores que promueve la polimerización de monómeros y bajan el peso molecular de los ácidos silícicos también promueven la conversión de un sol de partículas de sílice coloidal a gel. Así los soles que consisten de partículas esféricas bien definidas forman geles más lentamente a pH casi de 2 y el proceso es acelerado por iones flúor a pH bajo.

Se puede concluir que cuando están presentes partículas coloidales, hay grupos neutros -SiOH, así como grupos ionizados -SiO⁻ en la superficie, los cuales se condensan para formar enlaces Si-O-Si por el mismo mecanismo involucrado en la polimerización de especies de peso molecular bajo. La presencia de sílice soluble o monómeros juegan un papel de cementación adicional de partículas juntas.

Es posible que la presencia de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en el punto de contacto entre partículas colindantes juegue el papel de promover la formación de enlaces iniciales. Cuando dos partículas esféricas entran en contacto el punto de unión presenta un radio de curvatura negativo infinitamente pequeño y la solubilidad es cero. El monómero por lo tanto será instantáneamente depositado alrededor del punto.

1.2.5.2. AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS¹⁸

Algunas veces no se reconoce que existen diferencias básicas entre gelación y coagulación o floculación. Ambos involucran partículas coloidales enlazadas juntas y formando redes tridimensionales. Pero cuando un sol gela primero se vuelve viscoso y luego desarrolla rigidez. Por otra parte, cuando un sol es coagulado o floculado, se forma un precipitado. La diferencia se muestra en la Figura 1.3.

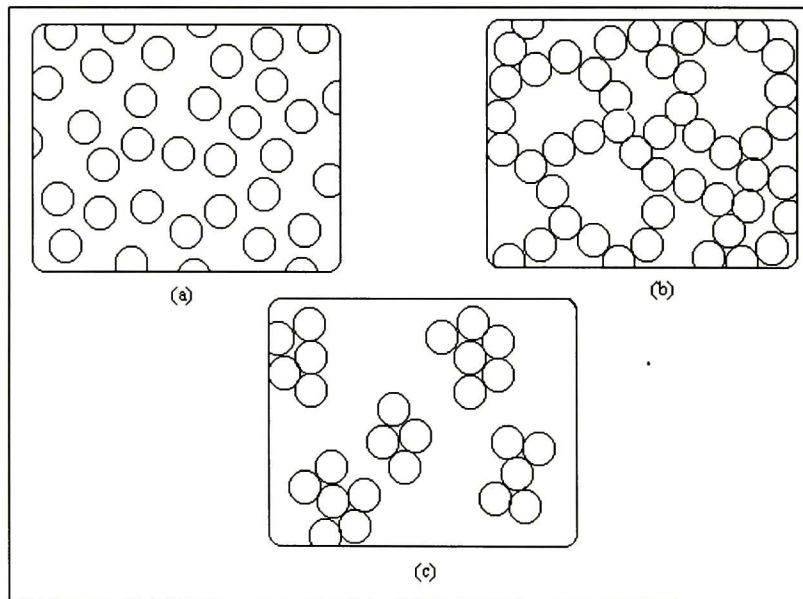


Figura 1.3. Diferencias entre la formación de un gel y un precipitado de sílice. (a) sol; (b) gel; (c) floculado o precipitado.

La Mer y Healy¹⁶ propusieron que el término floculación es usado en casos especiales de coagulación en los que la estructura final es promovida por puentes de moléculas orgánicas o partículas coloidales inorgánicas, formando una red

tridimensional floja con poros que permiten una fácil filtración. Por otro lado el término coagulación es usado para casos donde las últimas partículas son agrupadas en un agregado relativamente denso que se compacta, y por lo tanto, son difíciles de remover por filtración.

La palabra “agregación” es usada para todas las situaciones en las que las partículas coloidales son enlazadas juntas. Estas agregaciones incluyen lo siguiente:

1. Gelación, donde las partículas son enlazadas juntas en cadenas ramificadas que llenan el volumen total del sol así que no hay incremento en la concentración de sílice en ninguna región microscópica en el medio. En cambio, el medio que abarca todo llega a ser viscoso y luego es solidificado por una red coherente de partículas las cuales, por acción capilar, conservan el líquido.
2. Coagulación, donde las partículas vienen juntas dentro de grupos relativamente apretados en los que la sílice es más concentrada que en el sol original, así que el coagulo se establece como un precipitado relativamente denso.
3. Floculación, donde las partículas son enlazadas juntas por puentes del agente floculante, el cual es suficientemente largo, tal que la estructura agregada queda abierta y voluminosa.
4. Coacervación, es un cuarto tipo de agregación, en el que las partículas de sílice son rodeadas por una capa adsorbida de material que hace al precipitado menos hidrofílico, pero no forma puentes entre partículas. Las partículas se agregan como una fase líquida concentrada inmiscible con la fase acuosa.

Si bien los mismos factores son involucrados en la coagulación como en la gelación, los dos fenómenos presentan muchas diferencias. En la gelación el sol se mantiene homogéneo y frecuentemente permanece esencialmente claro mientras que se hace viscoso y solidifica a un gel firme. Por otro lado, durante la coagulación las partículas llegan a concentrarse en agregados que presentan un índice de reflectividad más alto que el medio.

De aquí que la coagulación puede ser seguida notando el incremento en turbidez o decremento en luz transmitida.

El paso básico en la formación del gel es la colisión de dos partículas de sílice con carga lo suficientemente baja en la superficie, que entran en contacto de manera que

los enlaces silanol son formados, manteniendo a las partículas irreversiblemente juntas. La formación de estas uniones requiere la acción catalítica del ion hidroxilo a pH entre 3-5 o bien la adición de sales a elevado pH. En la Figura 1.2 se representa esquemáticamente el incremento en el efecto catalítico de los iones hidroxilo con incremento de pH y el decremento en el número de colisiones efectivas entre partículas con incremento de pH y carga de partículas. El resultado neto de estos dos efectos es un máximo en la velocidad de gelación alrededor de pH 5. La adición de sal a un sol diluido trae coagulación o precipitación, mientras en un sol concentrado la coagulación es rápida e indistinguible de la gelación.

1.3. PERCEPCIÓN DEL COLOR

El color ha desempeñado un importante papel en la sociedad humana desde que el hombre aprendió a teñir su ropa y otros objetos. El color es el resultado de una compleja serie de respuestas fisiológicas y psicológicas a las radiaciones de longitud de onda situadas en el intervalo de 400 a 750 nm, cuando éstas inciden en la retina del ojo.²¹ El ojo humano puede distinguir más de un millón de diferentes colores. Todos estos son el resultado de una mezcla de colores los cuales pueden ser debidos a mezcla aditiva o sustractiva de colores.^{21,22} La mezcla aditiva se presenta cuando dos o más rayos de diferente luz coloreada se combina. Se ha encontrado que la mayoría de los colores pueden ser producidos por mezcla de tres colores aditivos primarios, rojo, verde y azul. Los colores recibidos por el ojo, en el cual la absorción o transmisión selectiva son importantes se dice que son debidos a la mezcla sustractiva de colores. Si el rango de longitud de onda de la luz absorbida es muy pequeño, el color remanente es llamado color complementario al absorbido. En la Tabla 1.1 se encuentran las longitudes de onda del espectro visible con los colores correspondientes y los complementarios.²²

COLORES DEL ESPECTRO VISIBLE		
Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color complementario
400-435	Violeta	Amarillo-verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Verde-azul	Naranja
490-500	Azul-verde	Rojo
500-560	Verde	Magenta
560-580	Amarillo-verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Anaranjado	Verde-azul
605-700	Rojo	Cyan

Tabla 1.1. Longitudes de onda del espectro visible con sus colores correspondientes y complementarios.

La percepción del color se produce como consecuencia de una serie de procesos físicos. La luz de una longitud de onda particular puede llegar al ojo por los siguientes fenómenos: 1) por emisión de luz, producida cuando electrones excitados regresan a orbitales de menor energía; 2) por difracción de luz, causada por un prisma u otro dispositivo semejante, que nos permite observar las radiaciones componentes en forma de arcoiris; 3) por interferencia de luz, cuando está se refleja en las dos superficies de una película muy fina. La luz reflejada por la superficie más alejada se combina en desfase con la reflejada por la superficie más próxima, dando lugar a una interferencia destructiva y a la consiguiente cancelación de algunas longitudes de onda; a causa de ello vemos un solo color neto, en lugar de blanco y 4) por absorción de luz de ciertas longitudes de onda, este cuarto método de generación de color quizás sea el más común de todos. Los compuestos orgánicos con conjugación extensa absorben ciertas longitudes de onda de luz visible a causa de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$: nosotros no observamos el color absorbido sino su complemento, que es reflejado o transmitido.²¹

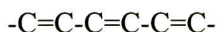
1.3.1. ABSORCIÓN DE LUZ: GENERACIÓN DE COLOR EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Los electrones de una molécula que intervienen en el proceso de absorción electrónica, son solamente aquellos que participan en el enlace o los electrones de alta energía de antienlace.

La absorción de luz en el visible produce color, mientras la absorción de luz en la región ultravioleta puede destruir moléculas debido a su alta energía. La absorción de luz provoca que uno de los electrones sea promovido hacia un nivel de energía el cual está normalmente desocupado. Este nivel es llamado nivel de antienlace. Después de la absorción se dice que la molécula se encuentra en un estado excitado porque la energía electrónica total se ha incrementado. La molécula no permanece durante mucho tiempo en el estado excitado, puede regresar al estado basal teniendo el electrón excitado una caída al nivel de enlace más bajo, liberando el exceso de energía como calor al medio ambiente o como luz en un proceso llamado fluorescencia. Alternativamente, la molécula puede descomponerse en partes en un proceso llamado fotodescomposición debido al debilitamiento del enlace en el estado excitado. Se debe enfatizar que la molécula en su estado electrónico excitado es frecuentemente mucho más reactiva y debe incluso tener una forma claramente diferente que en su estado electrónico basal.²³

1.3.2. ENLACE Y COLOR

Las moléculas constituidas de C, H, N, y O, absorben en la región UV/vis solamente si tienen algún enlace doble o triple. Mientras que el grupo funcional carbonilo (C=O) permitirá a una molécula la absorción en la región UV/Visible, un C=C aislado no. Para que una molécula conteniendo enlaces C=C (o C≡C) absorba en esta región, debe contener enlaces dobles (o triples) conjugados. Esto significa que la molécula debe poseer una serie de enlaces dobles y simples alternados:



Por otra parte, entre más se extienda la conjugación más se mueve la absorción a baja energía o mayor longitud de onda. En consecuencia, las moléculas que absorben al final del visible generalmente poseen sistemas conjugados extensos. Todos los compuestos aromáticos absorben en la región UV/vis.

Cuando una muestra absorbe en la región visible se colorea. El color que tome depende de donde ocurre la absorción en esta región.²³

1.3.3. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

La absorción de radiación UV o visible corresponde a la excitación de los electrones exteriores, existen tres tipos de transiciones electrónicas que pueden ser consideradas:^{11,12}

- 1) Transiciones que involucran electrones π , σ y n
- 2) Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga
- 3) Transiciones que involucran electrones d y f

- 1) Especies absorbentes conteniendo electrones π , σ y n

La absorción de radiación UV/vis en moléculas orgánicas esta restringida a ciertos grupos funcionales llamados cromóforos, que contienen electrones de valencia de baja energía de excitación. El espectro de una molécula conteniendo estos cromóforos es complejo. Esto es debido a que la superposición de transiciones rotacionales y vibracionales en las transiciones electrónicas resultan en una combinación de líneas traslapadas. Estas aparecen como una banda de absorción continua.

Las transiciones electrónicas posibles de electrones π , σ , y n son mostradas en la Figura 1.4.

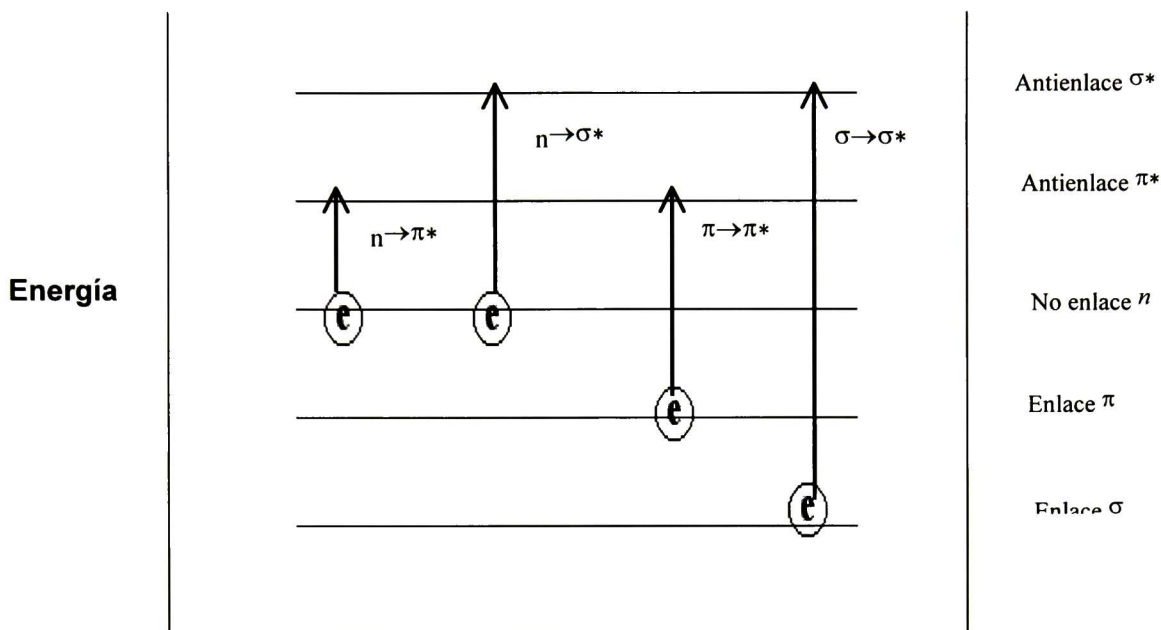


Figura 1.4. Posibles transiciones electrónicas de electrones π , σ , y n .

- Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Un electrón en un orbital sigma de enlace es excitado hacia el orbital de antienlace correspondiente. La energía requerida es grande. Por ejemplo, metano (el cual tiene solo enlaces C-H y solo puede sufrir transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$) muestra una absorbancia máxima a 125 nm. La absorción máxima debida a las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ no es vista en espectros típicos UV/vis (200 a 700 nm)

- Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$

Los compuestos saturados contienen átomos con pares solos (electrones de no enlace). Estos pares electrónicos son capaces de transiciones de $n \rightarrow \sigma^*$. Estas transiciones usualmente necesitan menos energía que las transiciones $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$. Estas pueden ser iniciadas por luz cuya longitud de onda esta en el rango de 150 a 250 nm. El número de grupos funcionales orgánicos con picos $n \rightarrow \sigma^*$ en la región UV es pequeño.

- Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

La espectroscopia de absorción de la mayoría de compuestos orgánicos se base en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* . Esto se debe a que los picos de absorción para estas transiciones caen en una región conveniente experimentalmente del

espectro (200 a 700 nm). Estas transiciones necesitan un grupo insaturado en la molécula para proveer los electrones π .²³

2) Absorción por transferencia de carga

Muchos complejos orgánicos e inorgánicos muestran absorción por transferencia de carga y son llamados complejos de transferencia de carga.

Un complejo de transferencia de carga consiste en un grupo donador de electrones enlazado a un receptor de electrones. Cuando este producto absorbe la radiación, uno de los electrones del donador se transfiere a un orbital que está íntimamente asociado con el receptor. El estado excitado es, por tanto, el producto de un tipo de proceso de oxidación-reducción interno. Este comportamiento difiere de un cromóforo orgánico, en donde el electrón excitado está en un orbital molecular compartido por dos o más átomos.

En un complejo para demostrar el comportamiento de transferencia de carga, uno de sus componentes debe tener un electrón con propiedades donadoras y otro componente debe ser apto para aceptar electrones. La absorción de radiación involucra entonces la transferencia de un electrón de un donador a un orbital asociado con el receptor.²⁴

3) Transiciones que involucran electrones d y f

Por lo general, los iones y complejos de los elementos de las dos primeras series de transición absorben con bandas anchas de radiación visible al menos en uno de sus estados de oxidación y, por consecuencia, son coloreados. En este caso la absorción implica transiciones entre orbitales d ocupados y libres con energía que depende de los ligandos unidos a los iones metálicos. Las diferencias de energía entre estos orbitales depende de la posición del elemento en la tabla periódica, de su estado de oxidación y de la naturaleza del ligando al que está unido.²⁴

1.3.4. CROMÓFOROS, CROMÓGENOS Y AUXOCROMOS

La fuente de color en una molécula se debe a la presencia de uno o más pequeños grupos de átomos con configuración de enlaces múltiples llamados cromóforos. Algunos cromóforos importantes son citados en la Tabla 1.2.^{21,22} El compuesto conteniendo el cromóforo es llamado cromogen. La intensidad de color del cromogen es proporcional al número de cromóforos presentes. Es reconocido que algunos grupos en una molécula orgánica llamados auxocromos, también juegan un papel. Aunque los auxocromos no producen color por ellos mismos tienen el efecto de intensificar el color de una molécula si un cromóforo esta presente. Los auxocromos importantes son los grupos hidroxilos (-OH) y cetona (=C=O) y grupos de átomos que contienen nitrógeno.²²

GRUPO	FORMULA	GRUPO	FORMULA
Nitro	-NO ₂	Azoxy	-N=N-O-
Carbonilo	=CO	Nitroso	-NO
Azo	-N=N-	Azoamina	-N=N-NH-
Tiocarbonilo	=CS	Ene	>C=C<

Tabla 1.2. Cromóforos importantes.

1.4. COLORANTES

1.4.1. TIPOS DE COLORANTES

En la actualidad existen dos clases de aditivos de color permitidos para uso en la mayoría de los países: colorantes naturales, exentos de certificación y colorantes sujetos a certificación. Los colorantes naturales son obtenidos de fuentes animales, vegetales o minerales, o son duplicados sintéticos de colorantes presentes en la naturaleza, como por ejemplo, carotenos, antocianinas y clorofila. Hay dos tipos de colorantes sujetos a certificación: los colorantes FD&C (cuyas siglas en inglés se derivan de alimentos, fármacos y cosméticos) y las lacas FD&C. Los colorantes FD&C son solubles en agua y exhiben su color al ser disueltos en solventes, las lacas son pigmentos hidrófobos que colorean por dispersión.^{25,26,27,28}

1.4.2. CLASIFICACIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES DE LOS COLORANTES FD&C

Los colorantes FD&C se dividen en cuatro clases químicas:²⁴

- Los colorantes azo, son el grupo más extenso, se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces azo (-N=N-) por lo que son fácilmente reducidos por iones metálicos o agentes reductores fuertes, resultando en una pérdida gradual del color. Estos colorantes son sintetizados por la unión de una amina primaria aromática diazotada a un componente capaz de acoplarse, usualmente un naftol. Ejemplos de este tipo de pigmentos son FD&C Amarillo No. 5, FD&C Amarillo No. 6, FD&C Amarillo No. 40.
- Colorantes trifenilmetano, son sistemas hidrosolubles, aniónico, sulfonados. Un ejemplo es el FD&C Azul No. 1 y el FD&C Verde No. 3
- Colorantes indigoides, incluyen el FD&C azul No. 2, que es resistente a la reducción química pero es fácilmente oxidado por luz ultravioleta y tiende a decolorarse rápidamente.
- Colorantes xantenos, pueden ser ácidos o básicos, un ejemplo de estos colorantes es el FD&C Rojo No. 3.

1.4.3. DEFECTOS COMUNES AL USAR COLORANTES FD&C²⁵

Es fácil obtener buenos resultados con pocos defectos cuando se usan colorantes alimenticios certificados, pero un conocimiento de las condiciones las cuales causan coloración de mala calidad puede ayudar a evitar muchas fallas. La mayoría de los defectos de la coloración puede ser clasificada como: precipitación, efecto de opacidad, moteado y decoloración.

Cuando un colorante se precipita de una solución o producto líquido es una indicación de que el límite de solubilidad ha sido excedido. La precipitación también puede deberse a la acción química entre el colorante y algún otro constituyente de la solución. Por ejemplo iones calcio que causen la formación de sales insolubles. La baja temperatura también puede causar la precipitación del colorante particularmente de una solución concentrada.

La opacidad se presenta cuando hay un exceso de colorante o cuando el colorante se expone a temperaturas elevadas, que incluso pueden llegar a destruirlo.

El manchado y el moteado son debidos usualmente a la sedimentación del colorante en el líquido o puede ser causado por una falla al disolver completamente el colorante cuando la solución es preparada.

Cuando los colores palidecen en un producto, puede ser por uno de los siguientes motivos:

Luz intensa (luz solar, luz ultravioleta)

Metales (estaño, zinc, aluminio, hierro, etc.)

Microorganismos (hongos, bacterias)

Calor excesivo

Oxidación química y agentes reductores

Ácidos y bases fuertes

1.4.4. ESTABILIDAD DE LOS COLORANTES FD&C²⁵

En cuanto a su estabilidad, en general los pigmentos certificados son estables para la mayoría de usos en alimentos. En estado seco no ha sido notada una degradación en muestras guardadas por 15 años. Con excepción del FD&C azul No. 2 y el FD&C rojo No. 3, la estabilidad a la luz de los pigmentos en productos alimenticios es buena. Sin embargo, la mayoría presentan inestabilidad cuando son combinados con agentes reductores. También se observa desteñimiento del color cuando entran en contacto con metales como el zinc, titanio, aluminio y cobre.

- Acción de la luz: la luz causa la mayoría de desteñimientos de color, en algunos grados dependiendo de la relativa firmeza en la iluminación y en la naturaleza e intensidad de la luz. La luz ultravioleta es especialmente destructiva. La habilidad de los colores a resistir la luz intensa ordinaria varía considerablemente con la naturaleza de los colorantes. El FD&C No. 3 y FD&C azul No. 1 son razonablemente estables a la luz, mientras FD&C azul No. 2 y FD&C rojo No. 3 no lo son. La naturaleza de los productos puede también disminuir la estabilidad de los colores a la luz, especialmente si hay algún componente en los productos que tengan una tendencia a la reacción química con el colorante (por

ejemplo trazas de metales). Esta tendencia es altamente incrementada por exposición a la luz.

Acción de metales: Algunos metales son la primera causa de decoloración de los colorantes certificados. El contacto de soluciones coloreadas y productos coloreados con tales metales activos como hierro, aluminio, zinc y estaño debe evitarse. Técnicamente estos metales actúan como agentes reductores.

- Acción de microorganismos: Hongos y bacterias (reductoras) causan una parcial o completa decoloración de colorantes certificados.

- Calor excesivo: Colorantes certificados difieren en su habilidad para resistir el calor

- Oxidación química y agentes reductores: los agentes oxidantes tal como el ozono, cloro e hipoclorito destiñen el color de la mayoría de los pigmentos. El FD&C rojo No. 40, Amarillo No.5, amarillo No. 6, verde No. 3, azul No. 1 y rojo No. 3, tienen una resistencia limitada a estos agentes oxidantes, tanto como la solución no sea ácida, pero estos pigmentos son inmediatamente decolorados acidificándolos siempre con ácidos débiles.

- Ácidos y bases fuertes: La estabilidad de los colorantes certificados a ácidos y álcalis varía dependiendo de otros ingredientes en el producto. En un medio ácido o alcalino la actividad de otros agentes decolorantes, como metales, se incrementa. Aparte del desteñimiento o destrucción del color, debe recordarse que los matices de muchos pigmentos varían considerablemente dependiendo si están en medio ácido o alcalino.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

- ❖ Obtención de recubrimientos cerámicos coloreados base sílice, utilizando el proceso sol-gel inorgánico, mediante la adición de pigmentos orgánicos no tóxicos sobre sustratos de vidrio.

- ❖ Evaluar el efecto de la matriz vítrea sobre los colores en cuanto a su estabilidad óptica y térmica.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA^{29,30}

La microscopia de fuerza atómica (MFA) es utilizada para estudiar la topografía superficial de diversos materiales a nivel atómico.

Los materiales que son investigados por esta técnica incluyen recubrimientos de películas delgadas y gruesas, cerámicos, materiales compuestos, vidrios, membranas sintéticas y biológicas, metales, polímeros y semiconductores.

La MFA se basa en el uso de una aguja, con una punta atómicamente afilada, hecha de Si_3N_4 o Si. Fuerzas atractivas de Van der Waals actuando entre aguja y muestra son detectadas, y las imágenes topográficas son reconstruidas por el barrido de la aguja sobre la superficie, a través de un mecanismo de retroalimentación que permite al piezo eléctrico barrer manteniendo la punta a una fuerza o altura constante sobre la superficie de la muestra. La fuerza entre la aguja y la superficie de la muestra es muy pequeña, usualmente menos de 10^{-9} N.

Los componentes básicos de MFA se presentan en la Figura 3.1 a) muestra, b) aguja montada en el cantilever, c) sensor de deflexión del cantilever, d) actuador cuya posición vertical es controlada por un circuito electrónico de retroalimentación y que permite hacer un barrido en un área cuadrada de la muestra, e) sistema de posicionamiento para acercar la aguja a la muestra, f) sistema de retroalimentación electrónico para mantener constante el nivel de deflexión, g) generador para el barrido y h) monitor.

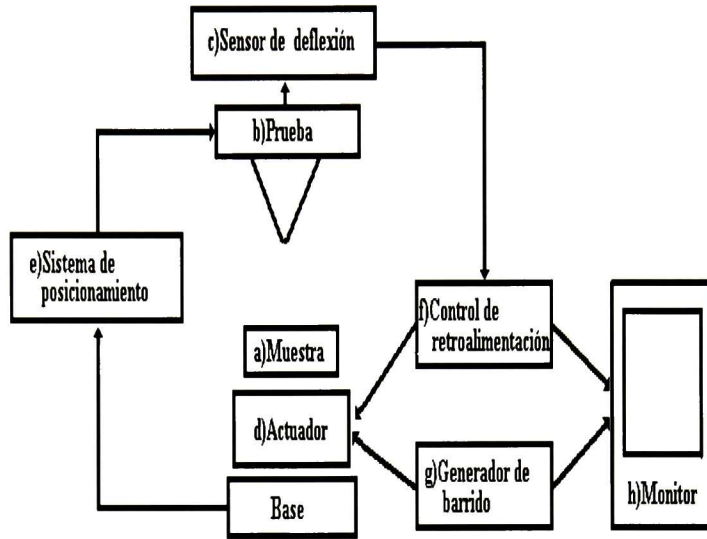


Figura 3.1. Esquema del microscopio de fuerza atómica

OPERACIÓN

Los principios básicos de cómo trabajar el MFA se explican a continuación: La punta, montada en el cantilever, se acerca a la muestra por un sistema de posicionamiento, hasta obtener una distancia típica entre la superficie y la aguja de 10 \AA . Dado que el cantilever tiene una constante elástica conocida, al mover la aguja sobre la superficie de la muestra, este sufrirá cambios en su constante que serán determinados midiendo la deflexión del cantilever con el sensor de deflexión. El sistema empleado es un detector óptico que emplea un haz de luz enfocado en la parte posterior del cantilever cercano a la aguja, la luz es reflejada por el cantilever a un sensor de posición. Cuando en el cantilever se deflecta la luz reflejada, se mueve a través del sensor de posición, con lo que la salida del detector cambia.

El detector de posición puede medir desplazamientos de 10 \AA . Por causa de la magnificación angular del haz reflejado, este desplazamiento corresponde a movimientos de sub- \AA de la aguja. El actuador emplea elementos piezoeléctricos para mover la aguja en la sección cuadrada elegida para su análisis. La elección del tamaño, posición, y orientación de la región a analizar depende del generador de barrido. A

través de una interface con una computadora se muestra el resultado de este análisis en un monitor.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN-TRANSMISIÓN

Cuando un haz de luz incide sobre un trozo de materia se pueden producir diversos fenómenos, los cuales ayudan a estudiar las características internas de los materiales. Las propiedades ópticas del material dependen fuertemente de su índice de refracción (complejo), que depende también de la longitud de onda de la luz que incide en el material.

Cuando un haz de luz incide en la superficie de la material se producen una serie de fenómenos, cuya explicación reside en la estructura atómica de los materiales, y pueden ser estudiados a partir de los resultados macroscópicos de interacción entre luz y materia.³⁰

Las mediciones ópticas se realizan iluminando la muestra y analizando las propiedades de la luz reflejada y/o transmitida. En el caso de mediciones de reflectancia (R) y transmitancia (T), que usualmente se efectúan bajo incidencia cercana a la normal de la muestra, se detecta la intensidad de los haces reflejado y transmitido. Con una calibración adecuada se puede determinar la razón de dichas intensidades a la intensidad del haz incidente, obteniéndose mediciones cuantitativas susceptibles de ser analizadas por un modelo óptico. La Figura 3.2 muestra un esquema de los componentes básicos para este tipo de mediciones.³²

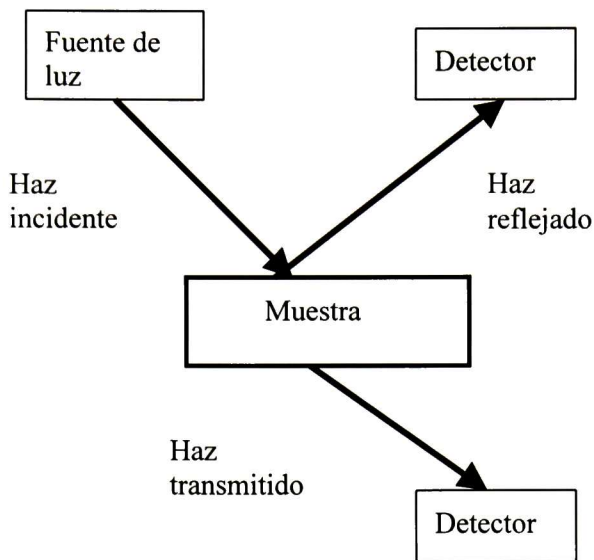


Figura 3.2. Componentes básicos para mediciones ópticas de reflexión y transmisión.

3.2.1. REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN POR UNA CAPA DELGADA. INTERFERENCIA³¹

Las ondas electromagnéticas que se propagan en materiales generalmente entran en el material a través de una superficie de separación entre éste y otro medio, que puede ser aire o vacío.

Consideremos dos superficies planas, paralelas e infinitas a las cuales se les hace incidir un haz de luz. Esta geometría representa una lámina de material limitada en cualquiera de sus lados por medios semiinfinitos, que pueden tener diferentes propiedades uno de otro. Esta situación se representa en la Figura 3.3. Arriba del plano $x=0$, se encuentra el medio 1; abajo del plano $x=d$, el medio 3 y entre estos el medio 2.

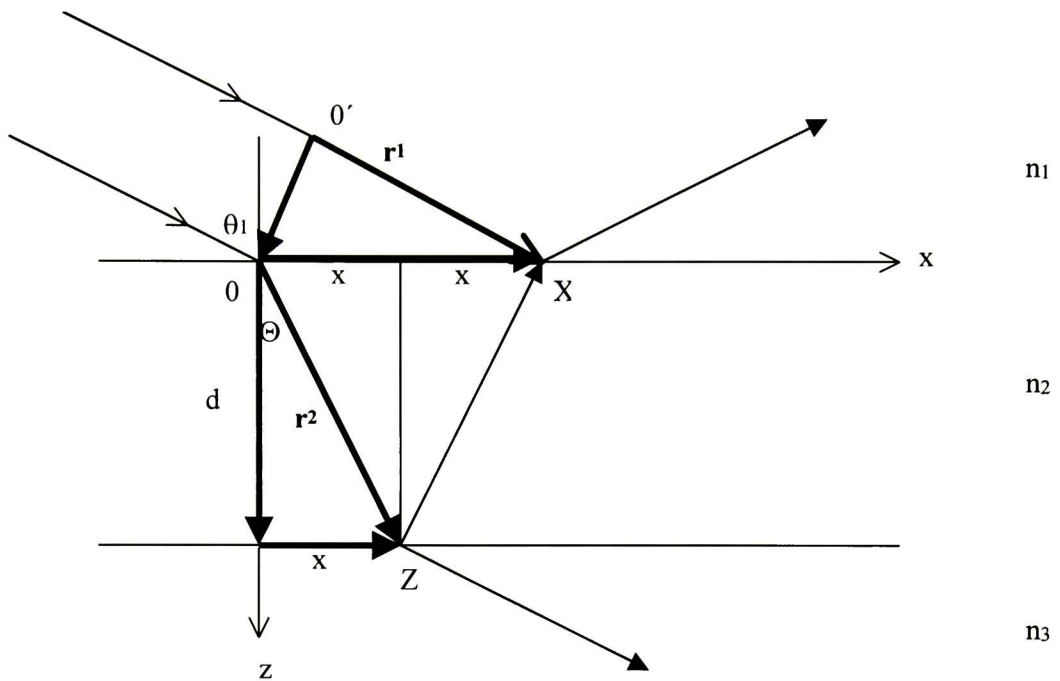


Figura 3.3. Reflexión y transmisión por una capa delgada. El rayo que entra en el medio 2 en O se refleja desde la superficie posterior y vuelve a salir para combinarse con el rayo que se refleja en X.

La idea es considerar una onda incidente en el medio 1, que es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la primera zona interfacial (aire-película); la onda transmitida es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la segunda zona interfacial (película-substrato), esta onda reflejada regresa a la primera zona interfacial, donde es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida y así sucesivamente. Como los coeficientes de Fresnel proporcionan las fracciones reflejadas y transmitidas en cada zona interfacial, sólo se suman todas las contribuciones diferentes a la onda neta reflejada hacia el medio 1 y la onda neta transmitida hacia el medio 3.

Antes de sumar las ondas debe tomarse en cuenta que las amplitudes diferentes deben ser sumadas con sus correspondientes diferencias de fase.

Para una onda incidente normal, las condiciones de continuidad conducen a las siguientes expresiones para la amplitud de los coeficientes de reflexión y transmisión, r y t en una película delgada:

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23}e^{i\beta}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{i\beta}} \quad \tilde{t} = \frac{\tilde{t}_{12}\tilde{t}_{23}e^{i\beta/2}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{i\beta}} \quad (3.1)$$

Donde:

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (3.2)$$

$$y \quad \tilde{\beta} = \frac{4\pi d}{\lambda} \tilde{n}_2 \quad (3.3)$$

La reflectancia y la transmitancia están dadas por:

$$R = |r|^2 + \frac{R_{31}(1 - |r|^2)^2}{1 - R_{31}|r|^2} \quad T = T_f \frac{(1 - R_{13})}{(1 - R_{13}R_{23})} \quad (3.4)$$

Donde:

$$R_{ij} = r_{ij}r_{ij}^* \quad y \quad T_f = \frac{\text{Re}(\tilde{n}_3)}{\text{Re}(\tilde{n})} \tilde{t}\tilde{t}^* \quad (3.5)$$

En el caso de sistemas de más de una película, es preferible utilizar la formulación matricial para los coeficientes de reflexión y transmisión.

Si las fronteras son perfectamente planas, las ondas se suman coherentemente, es decir, se suman las amplitudes de los campos eléctricos; observando interferencia, que es necesaria para el cálculo de espesores de películas delgadas. En el caso de superficies rugosas, las ondas se suman incoherentemente, es decir se suman las intensidades de los campos eléctricos, y no se presenta interferencia.

3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El análisis térmico es uno de los métodos analíticos más antiguos que existen. En tiempos pasados el calor fue la única herramienta analítica disponible y muchos materiales fueron sometidos a pruebas de calor para determinar su identidad o pureza.

En la mayoría de los casos estas pruebas térmicas, fueron remplazadas por métodos químicos más sofisticados.

Sin embargo, particularmente en los últimos años se ha visto un enorme desarrollo en el mundo de la instrumentación, trayendo consigo el desarrollo de trabajos extremadamente sensibles y exactos dentro del campo de la metodología térmica. Las posibilidades del análisis térmico han sido ampliamente extendidas y ahora esta técnica puede ser aplicada en una multitud de áreas.

El análisis térmico es la medida de algunas características de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo. La técnica es centrada en la medida de un número de propiedades físicas de una sustancia como función de su temperatura. En la tabla 3.1 se muestran las técnicas de análisis térmico mas importantes.^{33,34}

NOMBRE	ABREVIACIÓN	PROPIEDAD MEDIDA
Análisis térmico diferencial	DTA	Diferencia de temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Flujo de calor
Termogravimetría	TG	Masa
Análisis termomecánico	TMA	Deformación
Análisis térmico dinámico mecánico	DMA	Almacenaje y perdida de modulo

Tabla 3.1. Técnicas de análisis térmico

El DSC y DTA son técnicas diferenciales, que detectan los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada en unas determinadas condiciones. En el DTA los cambios que experimenta el material se controlan midiendo la diferencia de temperatura (ΔT) entre una muestra y una referencia. En el DSC el instrumento mantiene a la muestra y a la referencia a la misma temperatura. La cantidad de calor que hay que suministrar a la muestra o a la referencia para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto suministra una medida calorimétrica directa.³⁰

Son dos las versiones de DSC conocidas³³

- Flujo de calor DSC
- Compensación de energía DSC

3.3.1. FLUJO DE CALOR DSC

El flujo de calor DSC es bastante similar al DTA. La gran diferencia es que el DTA no permite medidas cuantitativas al ser realizado, mientras que el flujo de calor DSC, debido a las resistencias térmicas bien definidas en la celda, es sugerida para este tipo de mediciones (formalmente el flujo de calor DSC es llamado DTA cuantitativo).

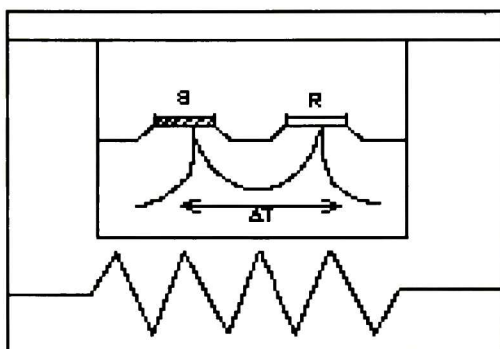


Figura 3.4. Dibujo esquemático de una celda de flujo de calor DSC; S: muestra, R: referencia.

La muestra y la sustancia de referencia se colocan en pequeños crisoles y estos sobre una platina de flujo de calor. Esta platina genera un flujo de calor muy controlado desde las paredes del horno a la muestra y referencia (Figura 3.4). Como la medición de temperatura también se realiza en la misma platina, directamente debajo de los crisoles, la influencia de cambios en la resistencia térmica de la muestra es eliminada. En este caso, los cambios de entalpía en la muestra pueden ser medidos exactamente.

3.3.2. COMPENSACIÓN DE ENERGÍA DSC.

En contraste con el flujo de calor DSC, la muestra y referencia se aíslan completamente una de la otra. El crisol de la muestra y el crisol de referencia tienen su propio elemento de calor y sensor de temperatura (Figura 3.5). Con la ayuda de un

programador de temperatura, tanto la muestra como la referencia son calentadas y siempre controladas para tener la misma temperatura. Tan pronto como la muestra experimenta cambios, aumento (en el caso de reacción endotérmica) o disminución de calor (con una reacción exotérmica) serán necesarios para mantener la velocidad de calentamiento. Con la ayuda de un circuito electrónico especial, mayor (o menor) energía es enviada al soporte de la muestra para mantener el diferencial de temperatura en cero. En este caso, la energía y consecuentemente el flujo de calor y cambios de entalpía son medidos.

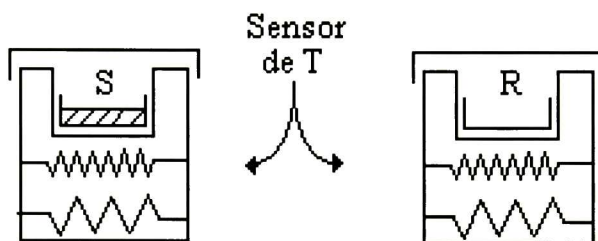


Figura 3.5. Dibujo esquemático de una celda de compensación de energía; S: muestra, R: referencia

Los instrumentos de flujo de calor y compensación de energía DSC en su forma moderna son piezas de equipo muy sensitivas, teniendo la capacidad de medir flujos de calor del orden de μWatts . Esta característica permite la aplicabilidad de la técnica de forma casi ilimitada: cada cambio físico o reacción química toma lugar con un cambio de entalpía y consecuentemente absorción o liberación de calor.

3.3.3. DESCRIPCIÓN TEÓRICA

3.3.3.1. FLUJO DE CALOR DSC.

En la Figura 3.6 se muestra una descripción esquemática de la celda de DSC 12E de flujo de calor.

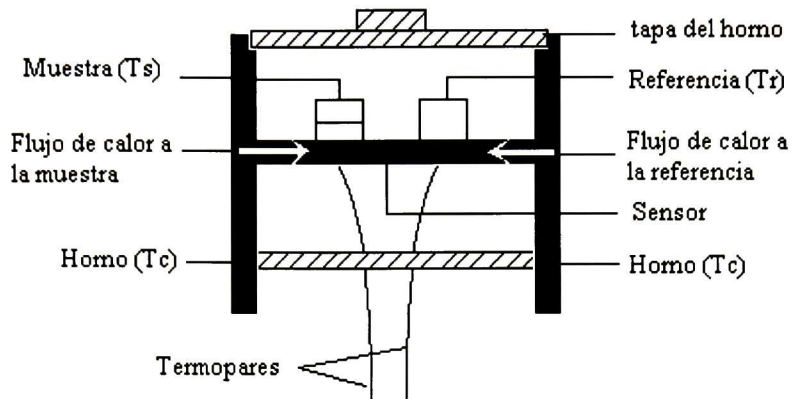


Figura 3.6. Esquema de la celda de DSC 12E de flujo de calor.

El flujo de calor \dot{Q}_s a la muestra, expresada en mW, originado desde el horno a la celda c y referencia r . La siguiente ecuación establece:

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_{cs} + \dot{Q}_{rs} = K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \quad (3.6)$$

Donde:

K_{cs} : Coeficiente de transferencia de calor entre c y s

K_{rs} : Coeficiente de transferencia de calor entre r y s

T_c : Temperatura del horno

T_s : temperatura de la muestra

T_r : Temperatura de la referencia.

Notas: El coeficiente de transferencia de calor K es igual a $1/R_{th}$, donde R_{th} es la resistencia térmica.

\dot{Q} se define como $\Delta Q/\Delta t$, la cantidad de calor fluyendo por unidad de tiempo.

A pesar de que las ecuaciones anteriores son aproximaciones, muestran con claridad el principio de la medición.

Este flujo de calor es usado para el calentamiento de la muestra. Tomando el calor de reacción o transición \dot{q} dentro de la relación dada:

$$\dot{Q}_s = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} \quad (3.7)$$

Donde C_s es la capacidad calorífica de la muestra

Combinando las ecuaciones (3.6) y (3.7) se tiene:

$$\dot{Q}_s = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} = K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \quad (3.8)$$

Una ecuación similar puede ser derivada para el flujo de calor de la referencia r :

$$\dot{Q}_r = C_r \frac{dT_r}{dt} = K_{cr}(T_c - T_r) + K_{rs}(T_s - T_r) \quad (3.9)$$

Como la referencia es inerte el término \dot{q} no aparece.

Se hace la aproximación:

$$K_{cs} = K_{cr} = K'$$

Combinando la ecuación (3.8) y (3.9) se tiene:

$$\dot{Q}_s - \dot{Q}_r = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} - C_r \frac{dT_r}{dt} = K'(T_c - T_s) + K'(T_c - T_r) + 2K_{rs}(T_r - T_s) \quad (3.10)$$

y

$$C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} + \dot{q} = (K' + 2K_{rs})(T_r - T_s) \quad (3.11)$$

Usando

$$T_s = T_r - (T_s - T_r) \quad \text{y} \quad K' + 2K_{sr} = K$$

Con lo que se llega a las siguientes expresiones:

$$(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - C_s \frac{d(T_r - T_s)}{dt} + \dot{q} = K(T_r - T_s) \quad (3.12)$$

ó

$$(T_r - T_s) = \Delta T = \frac{(C_s - C_r)}{K} \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt} + \frac{\dot{q}}{K} \quad (3.13)$$

Así se observa que ΔT está compuesto de tres elementos (Tabla 3.2):

TÉRMINO	SIGNIFICADO
$\frac{(C_s - C_r)}{K} \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Se origina de la diferencia en la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia y da lugar al corrimiento de la línea base cuando la medición se comienza.
$\frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt}$	$d(\Delta T)/dt$ es la pendiente de la curva de DSC, la cuál no es igual a cero durante la transición. C_s/K es la llamada constante de tiempo.
$\frac{1}{K} \cdot \dot{q}$	Es el flujo de calor asociado con la reacción o transición.

Tabla 3.2. Términos que conforman ΔT en una medición de DSC.

Una primera inspección de la ecuación de ΔT quizá permita dar la conclusión de que a un valor pequeño de K , la sensibilidad del sistema es grande. Esto en un principio es correcto, pero con una seria desventaja: cuando la reacción es completa y \dot{q} es cero, el decaimiento de la línea base sigue la siguiente ecuación:

$$(\Delta T)_t = (\Delta T)_{\substack{max \\ t=0}} \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.14)$$

De esta ecuación se determina que con un valor pequeño de K la resolución del instrumento es baja. Como esto constituye una seria desventaja practica, los calorímetros diferenciales de calor de flujo de calor modernos tienen la característica de altos valores de K . Esto también disminuye la influencia de aproximaciones y mejora el funcionamiento cuantitativo del instrumento.

3.3.3.2. COMPENSACIÓN ENERGÍA DSC

En esta técnica la diferencia de flujo de calor $(\dot{Q}_s - \dot{Q}_r)$ es medida por compensación con un generador de energía eléctrica $\dot{Q}_{e,r}$ o $\dot{Q}_{e,s}$.

Se puede derivar una función similar a flujo de calor:

$$\Delta \dot{Q}_e = (\dot{Q}_{e,r} - \dot{Q}_{e,s}) = (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta \dot{Q}_e)}{dt} + \dot{q} \quad (3.15)$$

Así, $\dot{\Delta Q}_e$ es construida por tres términos (Tabla 3.3):

TÉRMINO	SIGNIFICADO
$(C_s - C_r) \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Es el cambio de la línea base cuando la medición comienza.
$\frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\dot{\Delta Q}_e)}{dt}$	$d(\dot{\Delta Q}_e)/dt$ es la pendiente de la curva DSC, la cuál no es igual a cero durante la transición. C_s/K es la llamada constante de tiempo τ .
\dot{q}	Calor de reacción o transición.

Tabla 3.3. Términos que conforman $\dot{\Delta Q}_e$ (flujo de calor) en una medición de DSC.

3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El proceso de difracción de rayos x por la materia, se basa en la dispersión que sufre un haz de rayos x al incidir sobre un material. La radiación dispersada por los electrones del material puede interactuar de manera constructiva o destructiva con el material. El primer caso ocurre cuando los átomos del material se encuentran formando una estructura ordenada, como es la estructura en un material cristalino. En este caso, la radiación dispersada por átomos en planos cristalinos diferentes sufre una interferencia constructiva, dando origen a máximos o picos de interferencia, característicos del material (Figura 3.7). En el caso de materiales amorfos (incluyendo gases y líquidos), la radiación en su mayoría se dispersa con un desfase diferente a 180° , dando como resultado un patrón de difracción sin bandas definidas o con bandas con anchos medios bastante grandes. Para el caso de materiales cristalinos, la posición de los picos de interferencia constructiva se encuentra descrita por la ley de Bragg.^{30,35}

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



Figura 3.7. Difracción de rayos x por planos cristalinos paralelos

donde: n es un entero y define el orden de difracción, que para la mayoría de los casos es $n=1$, d es la distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia y λ la longitud de la onda utilizada.

3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Un material cristalino en una muestra de polvo, esta formado por cristalitas orientados en todas las posibles direcciones, por esta razón el patrón de difracción que se obtiene, contiene todas las líneas de difracción con las intensidades relativas que les corresponden de acuerdo con la estructura cristalina del material.³⁵ Por lo tanto, para identificar un material utilizando rayos x, la forma de preparación de la muestra más conveniente es el polvo, ya que de esta manera obtendremos una mayor cantidad de líneas de difracción del material analizado, con lo que obtendremos información suficiente sobre la posición (espaciamientos interplanares) e intensidades relativas, parámetros suficientes para identificar el material.

Las componentes principales de un difractómetro de rayos x son:³⁶ 1) Generador de rayos x; el cual consiste de un tubo al vacío con un cátodo, este cátodo puede ser de varios tipos de materiales, entre los más usados se encuentran el Cu, Cr, Mo y Fe; 2) Goniómetro, este permite la rotación de la muestra y el detector entre 0 y 180°, 3) El portamuestras; permite posicionar muestras en forma de polvo o de bulto y por último 4) El detector de rayos x, el cual puede ser una película fotográfica o un contador móvil (Figura. 3.8).

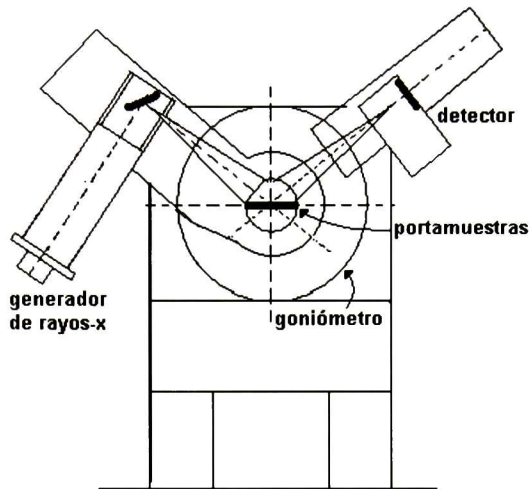


Figura 3.8. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos x

Los tubos de rayos x generan los rayos x, bombardeando un metal con electrones de alta energía (10 KeV a 100 KeV), los cuales chocan con los electrones de orbitales internos.

Un electrón de un orbital exterior pasa a ocupar el hueco en la capa interior y emite un fotón de rayos x.

Dos blancos comunes para la generación de rayos x son Mo y Cu, los cuales tienen una fuerte emisión $K(\alpha)$ en $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ y $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, respectivamente. Los rayos x también se pueden generar por electrones desacelerados en un blanco o en un anillo de sincrotrón. Estas fuentes producen un espectro continuo de rayos x y requieren un cristal monocromador para seleccionar una sola longitud de onda.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES Y EQUIPO

4.1.1. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS MATERIALES

En la siguiente Tabla se muestran los materiales empleados y sus características en el desarrollo del presente trabajo.

MATERIAL	FORMULA	PROCEDENCIA
SOLUCION BASE		
Sílice coloidal (NX-1030)*	SiO ₂	Optacol
Agua destilada	H ₂ O	----
Hidróxido de potasio	KOH	J.T. Baker
Metasilicato de sodio	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	
COLORANTES		
Amarillo No.5	*	Mardupol
Azul No.1	*	Mardupol
Rojo H6B	*	Mardupol
SUBSTRATOS		
Portaobjetos	-----	Corning

Tabla 4.1. Materiales utilizados durante la experimentación

4.1.1.1 SÍLICE COLOIDAL

La sílice coloidal es una dispersión estable de partículas nanométricas en agua u otro solvente, estas partículas son de forma esférica y de tamaño uniforme, cargadas negativamente.³⁷

La sílice comercial empleada (conocida como OPTACOL, fué suministrada por la empresa Organización para el tratamiento de aguas, OPTA) es un sol estable que contiene de 20 a 50 % en peso de SiO₂, cuyas partículas tienen un diámetro promedio entre 7 a 21 nm, con un pH entre 9 y 11. En la Tabla 4.2 se presentan algunas de las propiedades del optacol empleado para la elaboración de las películas coloreadas.³⁷

Concentración (%)	Tamaño promedio de partícula nm	pH	Area superficial m ² /g	Viscosidad típica cp	Contenido de Na ₂ O (Aproximado) %
30	13	10.2	230	4	0.40

Tabla 4.2. Propiedades de la sílice coloidal comercial (optacol NX-1030) utilizada en la experimentación

Para obtener un gel a partir de un sol estable, este último debe ser desestabilizado por un incremento de temperatura o mediante la adición de un electrolito o de partículas de otro compuesto con carga.

Mediante el ajuste de temperatura, concentración y pH del sol resultante, se obtiene una solución homogénea que puede ser controlada para obtener gelación y evitar precipitación.²⁰

4.1.1.2. SILICATO DE SODIO²⁰

Los silicatos solubles en agua son los de los metales alcalinos, con la excepción del litio, forman soluciones viscosas estables.

Los silicatos de sodio son productos comerciales importantes. La solución acuosa de silicato sódico se llama "vidrio soluble". Entre los usos importantes de los silicatos de sodio están la fabricación de jabón en barras, jabones en polvo, detergentes sintéticos y adhesivos. Otro uso importante es la fabricación de geles de sílice, puros o complejos, formados por la reacción de ácidos e iones metálicos con silicatos solubles.

El átomo de silicio con una capa exterior completa de ocho electrones y campo muy poderoso de fuerzas positivas, debido a lo reducido de su tamaño, ejerce fuerzas electrostáticas poderosas que atraen a los átomos de oxígeno. De ahí resulta la estabilidad del tetraedro de SiO₄, en el que el átomo de silicio tiene un número de coordinación de 4.

4.1.1.3. COLORANTES EMPLEADOS

- FD&C Amarillo No. 5, es conocido comúnmente como tartrazina.

Compuesto obtenido por síntesis química y que se emplea como aditivo de color en alimentos, productos de perfumería y belleza.³⁸

Es un polvo fino homogéneo de color naranja amarillento, inodoro, muy higroscópico, que en solución a 10 p.p.m. tiene una tonalidad amarillo brillante.

Peso molecular: 534.36 g/mol.

Nombre químico: Sal trisódica del ácido 4-p-sulfobencenazo-1-p-sulfofenil-5-hidroxipirazol-3-carboxílico.

Formula condensada: C₁₆ H₉N₄O₉S₂Na₃

Clasificación: Pirazolona

Formula estructural (Figura 4.1):^{25,38}

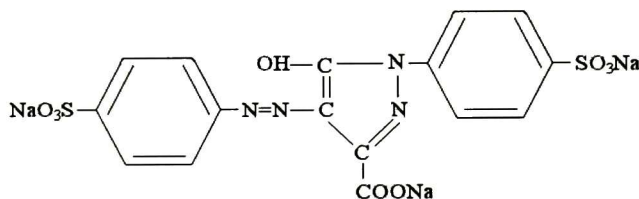


Figura 4.1. Formula estructural del colorante amarillo No. 5

- FD&C Azul No.1, Su nombre común es azul brillante, es un compuesto derivado del carbono, obtenido por síntesis química y que se emplea como aditivo de color, en alimentos y productos de perfumería.³⁸

Polvo fino homogéneo de color azul oscuro, inodoro, muy higroscópico, que en solución a 10 p.p.m. tienen una tonalidad azul brillante.

Peso molecular: 792.84 g/mol

Nombre químico: Sal disódica de etil [4-[p-[etil(m-sulfobencil)amino]-alfa-(o-sulfofenil)bencilideno]-2,5-ciclohexadien-1-ylideno](m-sulfobencil) hidróxido de amonio.

Formula condensada: C₃₇H₃₄N₂O₉S₃Na₂

Clasificación: Trifenilmetano

Formula estructural (Figura 4.2):^{25,38}

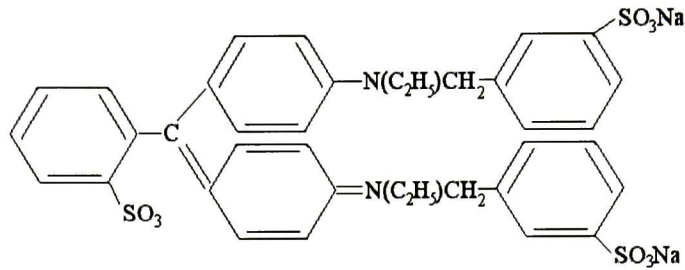


Figura 4.2. Formula estructural del colorante azul No. 1

- Rojo H6B

No es un aditivo de alimentos. Por políticas de la empresa Mardupol, no se cuenta con la información técnica de este colorante.

4.1.2. EQUIPOS UTILIZADOS

A continuación se describe el equipo empleado, en las diferentes etapas del desarrollo del proyecto

EQUIPO	MARCA	MODELO
PREPARACION DE MUESTRAS		
Agitador mecánico	Yamato	LR500B
Agitador magnético	Thermolyne	Nuova II
Aparato de inmersión – remoción	Diseño CINVESTAV	
Viscosímetro	Brookfield	LVDVI+
Potenciómetro	Corning	350
TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS		
Horno de resistencias	Thermolyne	30400
Cámara solar de luz visible	Diseño CINVESTAV	
Cámara solar de luz UV	ASTM G53-95 ²⁵	
CARACTERIZACION		
Espectrometro UV/vis	Perkin Elmer	Lambda 400
Microscopio de fuerza atómica	Park Scientific	SFM-BD2
Calorímetro diferencial de barrido	Mettler Toledo	
Espectrómetro RT	Scientific Computing Int.	Film Tek 3000
Difractograma de rayos x	Rigaku	D/Max-2100

Tabla 5.3. Equipo utilizado en las diferentes etapas de la experimentación.

4.1.2.1. CÁMARA SOLAR

Para la realización del trabajo de investigación, en lo que se refiere a la parte de degradación con luz, se utilizaron dos arreglos experimentales diferentes.

4.1.2.1.1. Degradación con luz visible

El primer arreglo experimental consistió en una placa con cuatro orificios, donde fueron introducidas lámparas de halógeno de 400 watts (marca Osram). Esta placa se coloca frente a un filtro de agua, fabricado con material acrílico, que esta provisto de dos orificios uno para la entrada de agua (conectado a una bomba) y otro para la salida de la misma, con el fin de recircular el agua y evitar su calentamiento. Frente al filtro se coloca una lámina metálica, que sirve como portamuestras. Un esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura 4.3.

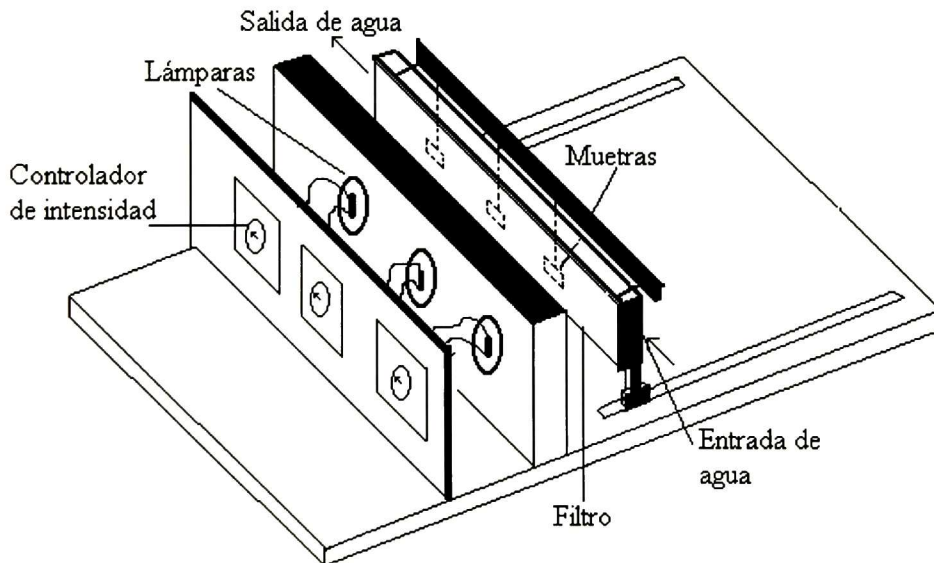


Figura 4.3. Esquema del arreglo experimental para la degradación con luz visible.

Cada una de las lámparas esta provista de un controlador de intensidad, las lámparas son calibradas con un potenciómetro a diferentes intensidades.

CALIBRACIÓN: con un potenciómetro, se midió la intensidad de la luz solar, a medio día, la cual resultó ser de 0.016 Watt, esta intensidad se designó como 1 sol. Este dato se

tomó como referencia para calibrar las lámparas; fijando intensidades que sean igual, tres, cinco y siete veces la intensidad medida; es decir, 0.016 W (1 sol), 0.048W (3 soles), 0.080W (5 soles) y 0.112W (7 soles), respectivamente.

4.1.2.1.2. Degradación con luz UV

El segundo arreglo, para la degradación con luz ultravioleta, se montó de acuerdo a la norma ASTM G53-95 (Figura 4.4).³⁹ Este aparato de exposición es equipado con un radiómetro, capaz de medir y controlar la cantidad de radiación recibida por las muestras de prueba.

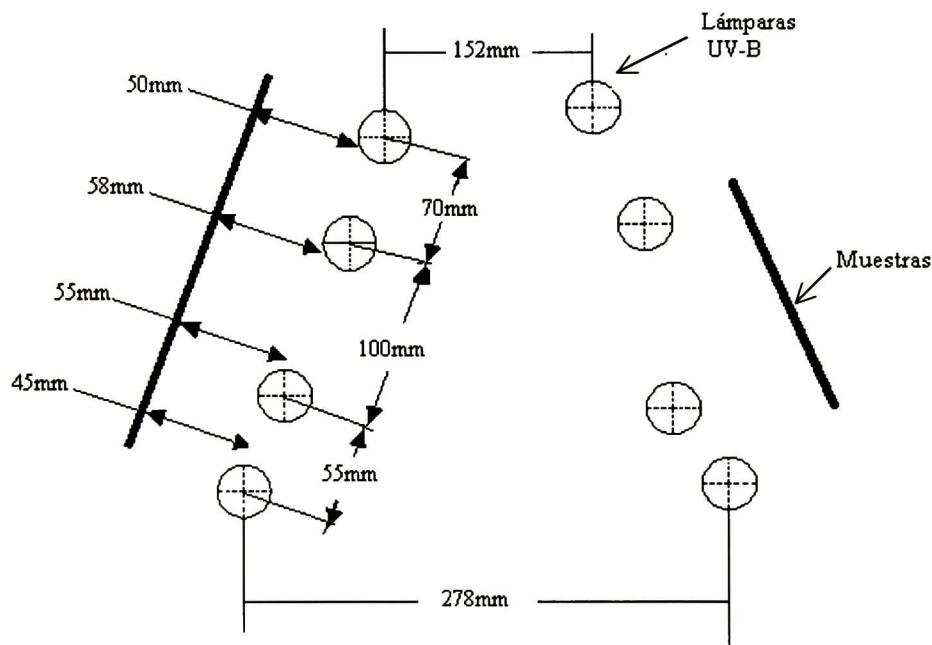


Figura 4.4. Arreglo experimental para la degradación con luz ultravioleta, de acuerdo a la norma ASTM G53-95.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para determinar las condiciones bajo las cuales es posible obtener recubrimientos coloreados base sílice con el método sol-gel inorgánico, sobre un substrato de vidrio para su posterior caracterización y determinar el efecto de la matriz vítrea sobre el colorante, se desarrolló el siguiente esquema experimental:

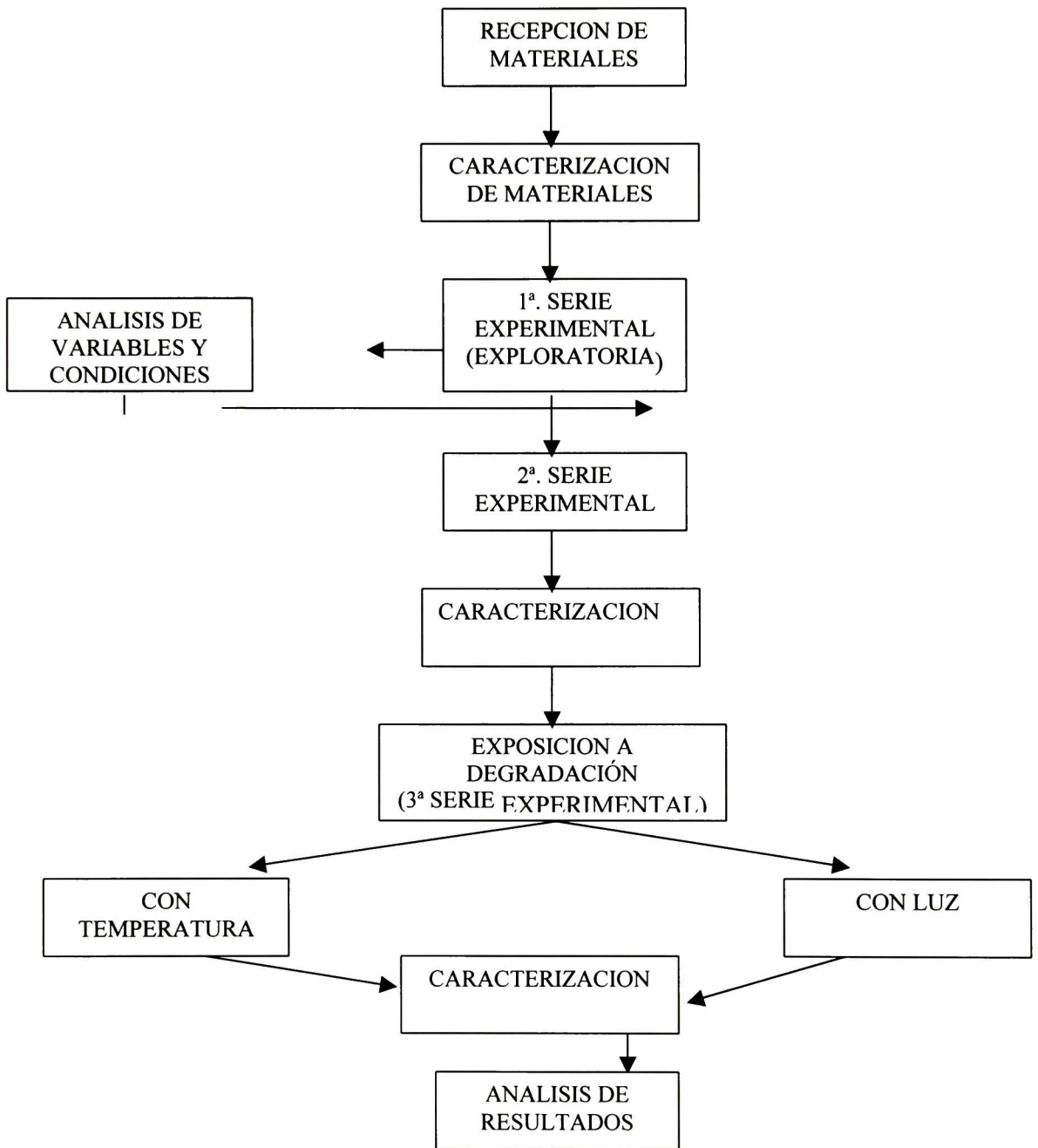


Figura 4.5. Esquema del desarrollo experimental

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Debido a que uno de los objetivos de presente proyecto es determinar si la matriz de sílice protege al colorante, tanto de la exposición a la luz como a la temperatura, fue necesario determinar la temperatura de la degradación del colorante por sí solo, por lo que se realizaron pruebas de análisis térmico diferencial a los colorantes.

Por otra parte se obtuvieron difractogramas de rayos X de las materias primas y de la solución base empleando un difractómetro convencional Rigaku D/Max-2100, operando a 30 kV y 16 mA, usando radiación CuK_α en un ángulo de incidencia de 1.5 grados para determinar la estructura de los materiales obtenidos con la formulación empleada, en función de la temperatura.

4.2.2. ANÁLISIS DEL PROCESO

Se analizó el proceso con el fin de determinar las condiciones y variables involucradas. Se determinó que las principales variables involucradas en la obtención de los recubrimientos son:

Tipo de agitación

Tiempo de agitación

- Concentración del colorante
- Temperatura de sinterizado

Y en la degradación con temperatura.

- Temperatura de exposición

Tiempo de exposición

En la degradación con luz:

- Intensidad de la luz
- Tiempo de exposición

4.2.3. PRIMERA SERIE EXPERIMENTAL (EXPLORATORIA)

El objetivo de estas pruebas preliminares fue determinar la forma adecuada de introducir los colorantes a la solución base, de sílice coloidal y elegir los colorantes apropiados para ser dispersados en dicha solución.

Las condiciones a determinar dentro de esta serie experimental fueron:

Tipo de agitación (magnética o dispersión con bolas)

- Tiempo de agitación
- Tipo de colorante

Concentración del colorante

Forma de agregar el colorante a la solución

De las soluciones que presentaron estabilidad (aquella donde no se precipitó el colorante o se formaron grumos) se obtuvieron películas sobre substratos de vidrio.

4.2.4. SEGUNDA SERIE EXPERIMENTAL (OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS)

En esta etapa se determinaron las siguientes condiciones:

Velocidad máxima de sacado de las muestras

- Temperatura de sinterización de las películas
- Tiempo de sinterización de las películas.

Una vez establecido el procedimiento experimental para la obtención de los recubrimientos coloreados, se procedió a elegir algunos de los colorantes con los que se obtendrían las muestras para continuar con el trabajo experimental. Se eligieron tres colorantes, basándose en los siguientes criterios:

- Que se obtuvieran películas transparentes
- Que las partículas de los colorantes quedaran bien dispersadas (que no se formaran agregados en la película).

Por tanto, en esta etapa se determinaron las siguientes condiciones:

Introducir los colorantes: Amarillo No.5

Azul No.1

Rojo H-6B

Agregar los colorantes disueltos en agua

Agitar con agitador magnético

Obtener recubrimientos a una velocidad de 0.85 cm/seg

Trabajar con concentración de los colorantes de 3.96×10^{-3} mol de amarillo No.5/mol SiO_2 y 3.37×10^{-3} mol de Azul No. 1/mol de SiO_2

- Sinterizar a temperatura de 180°C por 10 minutos.

Bajo estas condiciones se obtuvieron los recubrimientos coloreados siguiendo la metodología experimental que se explica en el siguiente punto.

4.2.4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de los recubrimientos coloreados consistió en las siguientes etapas:

4.2.4.1.1. Preparación de la solución base

Esta solución es una formulación a base de sílice coloidal comercial (optacol), que ha sido elaborada y patentada (en trámite) por CINVESTAV Unidad Querétaro.⁴⁰ El procedimiento seguido para la preparación de la solución base es el siguiente:

Se coloca 50 ml de la suspensión coloidal de sílice (optacol NX-1030), en un frasco de plástico, se someten a agitación (con agitador mecánico) a una velocidad de 40 rpm durante 10 minutos; lentamente se adicionan 100 ml de agua destilada y después de 5 minutos se incorporan 2.4 gr de hidróxido de potasio a la solución y se continua agitando otros 10 minutos. Por otra parte se disuelven 12.5 gr. de metasilicato de sodio en 42 ml de agua destilada, utilizando un agitador magnético. La solución obtenida se incorpora a la solución total, agitando por 10 minutos más. Posteriormente esta solución, que tiene un aspecto lechoso, se clarifica en la estufa a 60°C por aproximadamente 2 horas.

4.2.4.1.2. Incorporación de los colorantes

Amarillo No. 5: Se disuelve 1 gr. del colorante en polvo en 10 ml de agua, se agregan a 60 ml de suspensión coloidal (clarificada), y se agita por 10 minutos, con agitador magnético.

Azul No. 1: Se disuelven 0.8 gr. de colorante en 10 ml de agua, continuando con el proceso ya mencionado.

Rojos H-6B: Se disuelven 0.8 gr. de colorante en 10 ml de agua destilada, se continúa con el mismo proceso.

- A cada una de las soluciones ya con el colorante, se les mide la viscosidad y el pH.

4.2.4.1.3. Preparación de los substratos

Los vidrios portaobjetos son limpiados con alcohol etílico, para retirar grasas y polvo. Para las muestras utilizadas en las mediciones de transmisión-reflexión, los portaobjetos, se cubren por una de sus caras con cinta y la cara no cubierta se limpia también con etanol.

4.2.4.1.4. Obtención de los recubrimientos

Una vez limpios los substratos se colocan en el sujetador de muestras del aparato de inmersión-remoción, se sumerge el substrato en la solución, se selecciona la velocidad de sacado (de 0.85 cm/seg), y una vez obtenido el recubrimiento se somete a un sinterizado a 180 °C por 10 minutos.

4.2.5. TERCERA SERIE EXPERIMENTAL (PRUEBAS DE DEGRADACIÓN Y DISOLUCIÓN)

Una vez obtenidos los recubrimientos, estos fueron sometidos a tratamientos térmicos y con luz. Además se efectuaron pruebas de disolución de la película, para observar el grado de integración del colorante en la red de sílice. La metodología seguida en esta etapa se describe a continuación:

4.2.5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN

4.2.5.1.1. Degradación térmica

Después del sinterizado se obtuvo el espectro de reflexión-transmisión de una de las muestras de cada color, posteriormente se sometieron a las diferentes temperaturas, siendo medida la muestra por la misma técnica después de cada tratamiento y continuando así hasta que se quedó sin color. Por otra parte se tomó, una de las películas

con el colorante más estable a la máxima temperatura con la que aún se retiene el color y se sometió a diferentes tiempos de tratamiento hasta la pérdida total de coloración, haciendo mediciones a diferentes intervalos de tiempo.

4.2.5.1.2. Degradación con luz visible

Después del sinterizado las muestras fueron medidas por espectroscopia uv-vis, posteriormente se sometieron a diferentes intensidades de luz y diferentes tiempos, llevando a cabo mediciones con esta técnica al termino de cada tiempo señalado.

4.2.5.1.3. Degradación con luz ultravioleta

Las muestras fueron sometidas a exposición con luz ultravioleta de acuerdo a la norma ASTM G53-95 por un tiempo total de 21 días y posteriormente fueron medidas por la técnica de espectroscopia de reflexión-transmisión para determinar la degradación del color.

4.2.5.2. PRUEBAS DE DISOLUCIÓN

Antes de llevar a cabo la disolución, los recubrimientos son medidos por la técnica de espectroscopia de reflexión-transmisión. Posteriormente se colocan las muestras en un baño maría a 60°C, se sacan cada 2.5 minutos y se miden por la técnica de RT hasta los 15 minutos.

4.2.6. pH Y VISCOSIDAD DE LAS SOLUCIONES

Se midió la viscosidad y el pH, tanto de la solución base de sílice coloidal, como de cada una de las soluciones coloreadas. El pH se midió con un potenciómetro marca Corning, utilizando soluciones para calibrarlo antes de cada medición. La viscosidad fue medida con un viscosímetro manual marca Brookfield. Para efectuar las mediciones se introduce la aguja a la solución, a la cual se le va a determinar su viscosidad, y se hace girar a una velocidad constante, las medidas se toman una vez que la aguja se estabiliza. Las mediciones tanto de pH como de viscosidad se obtuvieron inmediatamente después de preparar las soluciones y se obtuvo un promedio de las mismas.

4.2.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica para conocer la topografía superficial de las películas, obteniéndose imágenes en tres dimensiones, que muestran la rugosidad de los recubrimientos.

Se realizaron mediciones ópticas de transmisión y reflexión, usando un sistema de medición de películas delgadas Film-Tek 3000, SCI, Inc; además se obtuvieron mediciones de densidad óptica empleando un espectrómetro UV-vis Perkin Elmer, lambda 400.

CAPÍTULO 5

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. pH Y VISCOSIDAD DE LAS SOLUCIONES

Las Tablas 5.1 y 5.2 presentan un promedio de las mediciones de pH y viscosidad, respectivamente, de la solución precursora y de las soluciones coloreadas a partir de las cuales se obtienen las películas.

SOLUCION	pH	TEMPERATURA (°C)
Sílice coloidal	12.5	22.6
Amarillo No.5	12.3	23.1
Azul No.1	12.3	22.7
Rojo H6B	12.3	23.1

Tabla 5.1. pH de las soluciones utilizadas durante la experimentación.

No se presenta una variación considerable de pH y viscosidad entre la solución base de sílice coloidal y las soluciones de sílice coloidal con el colorante integrado, todas mantienen un pH alrededor de los 12.3. Esto significa que las formulaciones así preparadas pueden ser estables, y de esta manera pueden dar tiempo para obtener algunos recubrimientos. La ligera disminución que se observa en la solución con color puede deberse simplemente a un ligero decremento en el tamaño de los clusters formados en la solución base.

SOLUCION	VISCOSIDAD (cp)
Sílice coloidal	1.75-2
Amarillo No. 5	1-1.25
Azul No.1	1.35-1.60
Rojo H6B	1.70-1.90

Tabla 5.2. Viscosidad de las soluciones utilizadas durante la experimentación.

5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 5.1 muestra los difractogramas de rayos-x de polvo de SiO₂ obtenidos a partir de una solución coloidal (optacol), y sometido a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

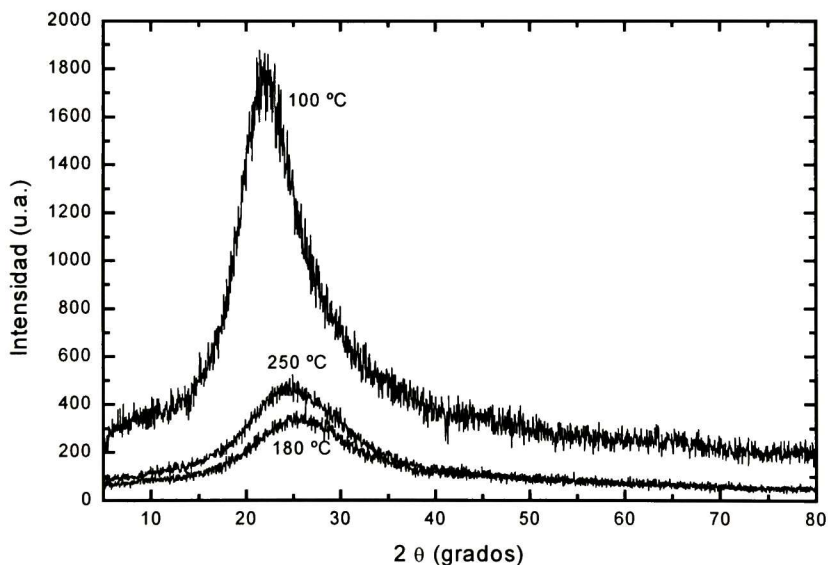


Figura 5.1. Diffractograma de rayos x de polvo de SiO₂ tratados a 100, 180 y 250 °C

Los resultados muestran patrones de difracción con una banda ancha centrada entre los 24 y 25°, para los polvos de sílice coloidal tratados a 180 y 250 °C. Esta banda es originada por la estructura amorfa de la matriz de SiO₂. Sin embargo la banda del

polvo tratado a 100°C presenta una banda mas delgada, centrada en los 22° aproximadamente, y con una intensidad considerablemente mayor que las otras.

La Figura 5.2 muestra los difractogramas de rayos x de polvo de la solución formulada de SiO₂, a partir de la cual se obtienen las películas por el método sol-gel inorgánico, y sometido a tratamientos térmicos de 180 y 250 °C.

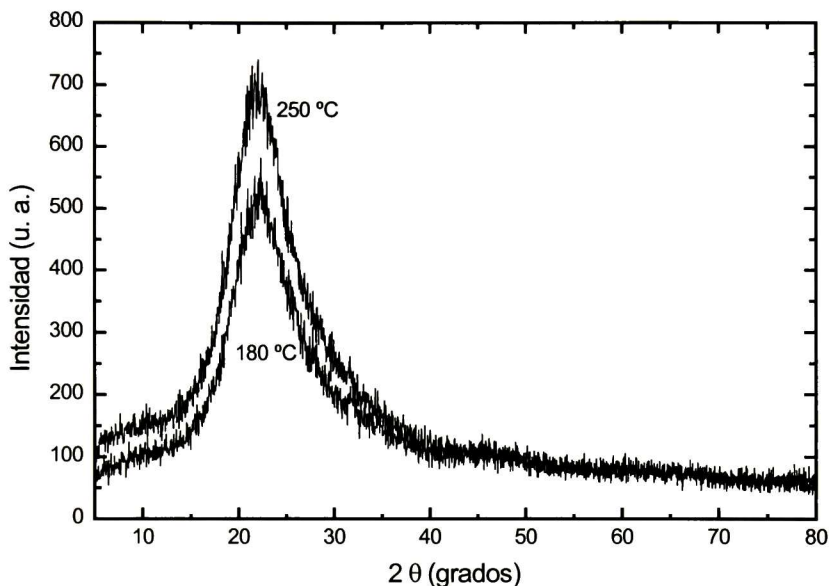


Figura 5.2. Difractograma de rayos x de polvo de la solución base de SiO₂ tratados a 180 y 250 °C

Los resultados muestran patrones de difracción con una banda ancha centrada en aproximadamente los 21°, la cual es originada por la estructura de SiO₂.

Como puede observarse las bandas no son tan anchas como las correspondientes a los polvos de la solución coloidal (optacol), lo que nos indica que los aditivos de la mezcla total ayudan a tener un mayor orden en la estructura del SiO₂.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN-TRANSMISIÓN

5.3.1. DEGRADACIÓN CON TEMPERATURA

En la Figura 5.3 se muestran los espectros de transmisión de películas base sílice coloidal, utilizando el pigmento amarillo No.5 con una concentración de 3.96×10^{-3} mol de amarillo No.5/mol SiO_2 , sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento durante 10 minutos cada una.

En estos espectros se observa la evolución en la degradación del colorante conforme se incrementa la temperatura de tratamiento, a través de la banda de absorción (que se presenta de 340 a 520 nm, con un máximo a 390 nm), característica de este pigmento en la matriz de sílice coloidal. La banda de absorción se mantiene constante para los recubrimientos tratados a 180, 215, 250 y 300 °C. A partir de esta temperatura hay una disminución notable hasta los 400 °C, donde desaparece.

La Figura no muestra las curvas de 215 y 250 °C, ya que se superponen a las de 180 y 300 °C.

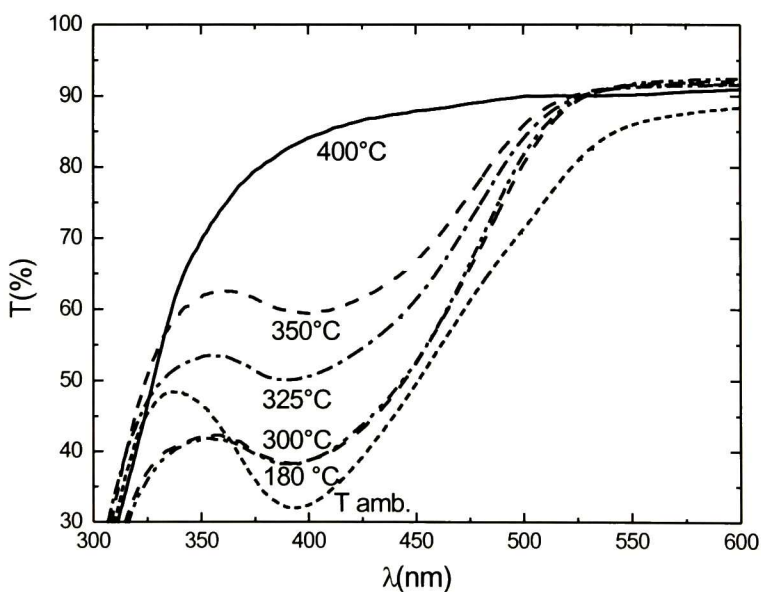


Figura 5.3. Espectros de transmisión de películas a base de sílice coloidal con amarillo No.5, con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas durante 10 minutos.

También se observa que hay una ligera pérdida de color de las películas con el tratamiento de sinterización (180°C), ya que la banda de absorción de la película sin tratamiento es ligeramente mayor que las de aquellas, que fueron sometidas a temperaturas hasta los 300 °C. Con el efecto de la temperatura la molécula del colorante sufre una degradación debido a la ruptura del enlace del cromóforo (grupo azo), con la consecuente pérdida de color.

Dado que el colorante en polvo se descompone alrededor de los 200 °C, como se ve más adelante en los análisis de DSC, es posible ver que la matriz de sílice confiere cierta protección a la molécula, cuando está es sometida a temperatura, además el rango de temperatura al cual se mantiene estable el colorante es considerable (180 a 300 °C).

La Figura 5.4 muestra las curvas de transmisión de películas a base de sílice, obtenidas por el método sol-gel convencional, con una concentración de 2.78×10^{-3} mol de amarillo No. 5/mol SiO₂ y una relación molar de H₂O:TEOS de 11.7:1. En la Figura se puede apreciar que hay una ligera pero apreciable disminución en la banda de absorción (350 a 510 nm, con un máximo a 430 nm) conforme la temperatura de tratamiento de las películas aumenta desde 100 hasta 250 °C, pasando por 150 y 200 °C. A los 300 °C desaparece totalmente la banda.

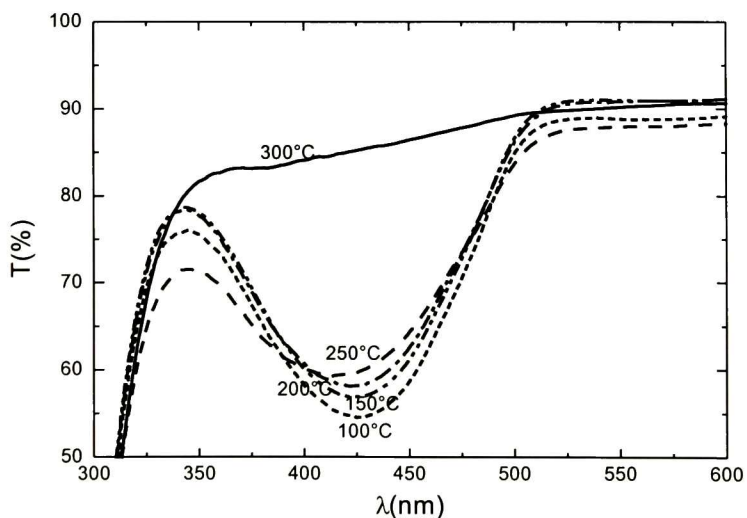


Figura 5.4. Espectros de transmisión de películas a base de sílice obtenidas por el método sol-gel convencional con amarillo No.5, tratadas a diferentes temperaturas durante 10 minutos.

Se pueden observar diferencias apreciables entre las gráficas (Figuras 5.3 y 5.4), como lo son una banda de absorción más ancha en la matriz de sílice coloidal, además de un corrimiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda cortas. Es apreciable también una menor pendiente en el inicio de la banda de absorción de la matriz de sílice coloidal.

En cuanto a la degradación con temperatura, en la matriz de sílice coloidal hay una cierta estabilidad para temperaturas entre 180°C y 300°C, donde no se presenta ningún cambio. Sin embargo para la matriz de sílice la degradación es apreciable y continua desde los 100 hasta los 250 °C, desapareciendo el color a los 300°C (temperatura a la cual permanece estable el color en la otra matriz).

Es importante hacer notar que la concentración de pigmento en la matriz de sílice coloidal es mayor (para ambos tipos de películas se tomo la mayor concentración de colorante a la cual no se observó precipitado). Probablemente la diferencia en la forma y posición de las bandas se deba a esta variable y a la naturaleza de la propia matriz, que aparentemente es más densa en sílice coloidal. El hecho de la disminución más rápida del color en la matriz de sílice, obtenida por el método sol-gel orgánico, probablemente se deba a que el medio en el cual esta inmersa la molécula es ácido, en contraste con el medio de sílice coloidal que es alcalino. Este pigmento pierde color en medios ácidos debido a que el grupo azo es fácilmente reducido.

Para evaluar la degradación del pigmento amarillo No. 5 en ambas matrices, se puede tomar el valor de la densidad óptica en el mínimo de transmitancia y graficarlo en función de la temperatura de tratamiento. El resultado de lo anterior se presenta en la Figura 5.5.

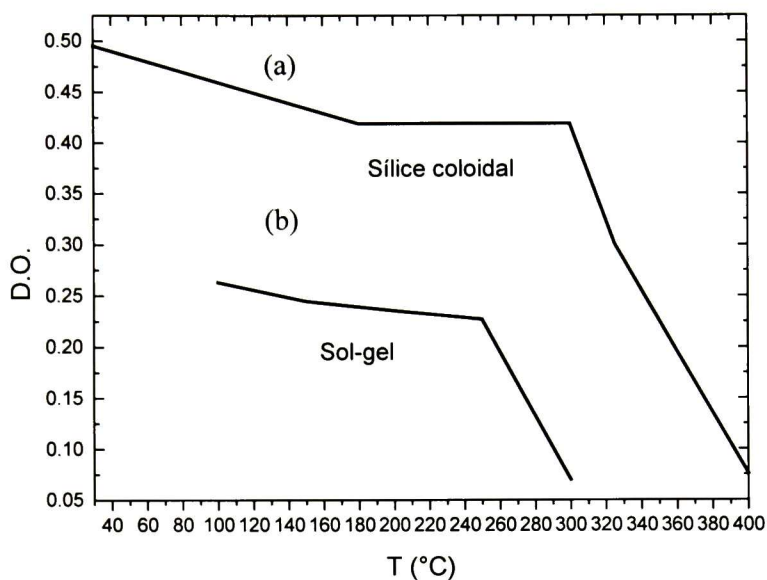


Figura 5.5. Comportamiento de la pérdida de color del pigmento amarillo No.5 en películas obtenidas por método sol-gel inorgánico (a) y el método sol-gel convencional (b).

En la Figura 5.6 se presentan las curvas de transmisión de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento orgánico azul No.1 (3.37×10^{-3} mol de Azul No. 1/mol de SiO_2) tratados a diferentes temperaturas.

En la curva que corresponde a la película tratada a 180 °C se observan dos bandas de absorción, una entre los 360 a 440 nm y la otra mas pronunciada entre los 510 y 740 nm, características de este pigmento en la matriz de sílice coloidal. Al tratar las películas a 215 °C la primera banda desaparece y se presenta una disminución considerable en la segunda banda, desapareciendo totalmente en las películas tratadas a 250 °C.

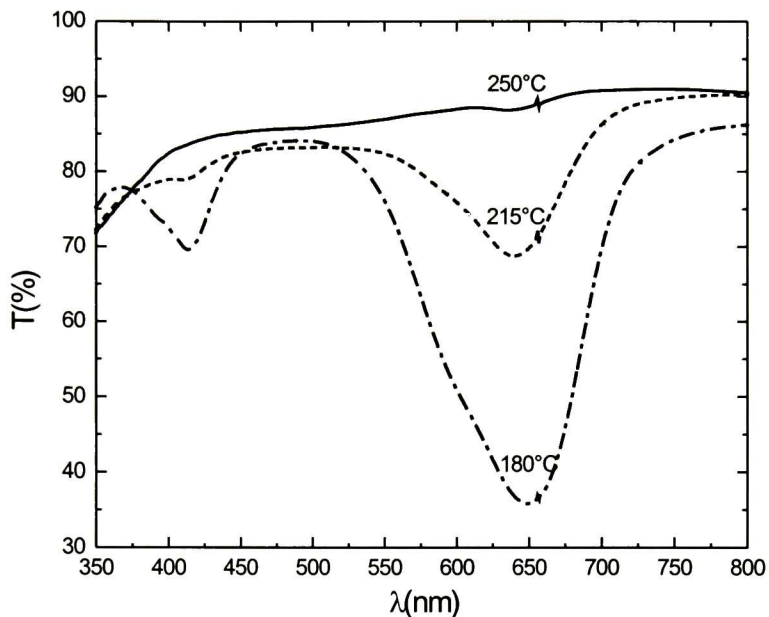


Figura 5.6. Curvas de transmisión de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento azul No.1 a diferentes temperaturas de tratamiento durante 10 minutos.

En estas películas la desaparición del color es considerablemente mayor que en las anteriores, probablemente por la naturaleza química del colorante (se tiene un cromóforo diferente) que lo hace más sensible a medios alcalinos, potenciando su descomposición cuando es sometido a temperatura.

Tomando en cuenta que el colorante por sí solo se descompone alrededor de los 200 °C, no hay una protección efectiva.

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de transmisión de recubrimientos preparados por el método sol-gel convencional con el pigmento azul No. 1. La concentración es de 1.86×10^{-3} mol de azul No. 1/mol de SiO₂. Las películas fueron tratadas a 100, 200, 250 y 300 °C por 10 minutos.

En los espectros de las películas tratadas de los 100 a los 250 °C se observan dos bandas de absorción, una entre los 360 y 440 nm y la banda más importante entre los

490 y 710 nm con un máximo a los 635 nm. Estas bandas sufren una disminución ligera conforme se incrementa la temperatura de tratamiento. La primera banda desaparece a los 300 ° C y la segunda sufre una disminución considerable a esta temperatura.

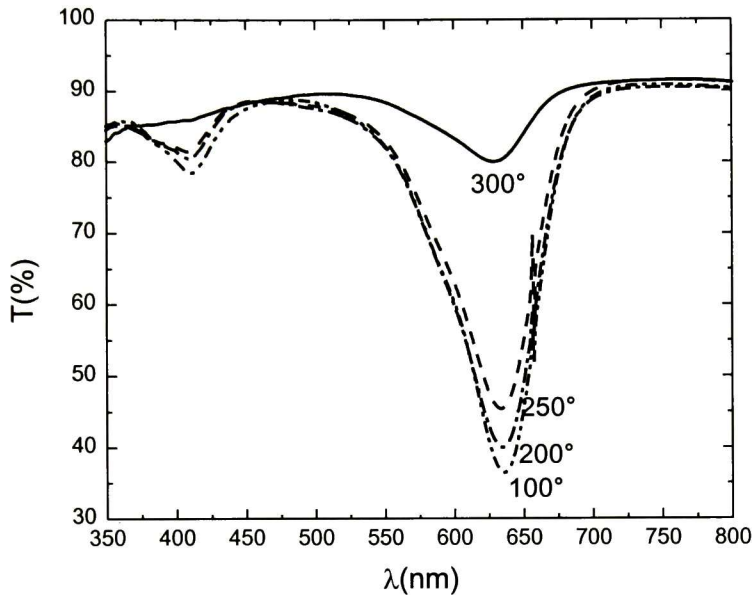


Figura 5.7. Curvas de transmisión de recubrimientos a base de sílice obtenidas por el método sol-gel orgánico con el pigmento azul No.1 tratadas a diferentes temperaturas durante 10 minutos.

Son apreciables las diferencias entre los espectros de transmisión de ambas matrices (Figuras 5.6 y 5.7), ya que en la matriz de sílice coloidal se observa una banda de absorción más ancha con un ligero corrimiento de los máximos de absorción hacia longitudes de onda mayores, respecto a la matriz de sílice. Al igual que con el pigmento amarillo, en la matriz de sílice coloidal las pendientes de las curvas de transmisión son menores.

A diferencia del pigmento amarillo No.5 que se mantiene más estable en la matriz de sílice coloidal, el azul No.1 presenta mayor estabilidad en la matriz de sol-gel convencional, aún cuando su concentración es menor. Las bandas de absorción mantienen cierta estabilidad desde los 100 hasta los 250 °C. Temperatura a la cual desaparecen en la otra matriz.

Esto nos indica que la estabilidad del colorante depende de manera importante de sí el medio, en el cual se encuentre, es ácido o alcalino; y aún cuando la matriz de sílice en ambos medios confiere cierta protección, el alcalino es adverso específicamente para este tipo de colorante (trifenilmetano), lo que limita al método.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento rojo H-6B con una concentración de 0.8gr/60ml. Las películas fueron tratadas a 280, 215, 250, 300 y 325 °C por 10 minutos.

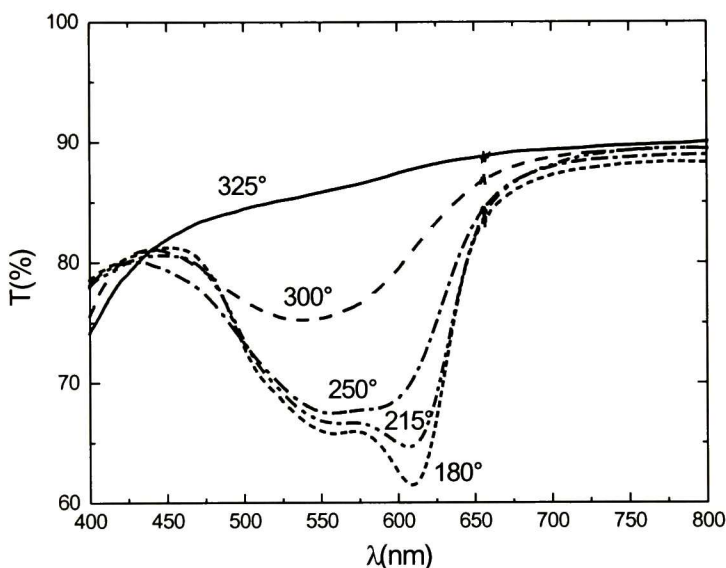


Figura 5.8. Espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento rojo H-6B a diferentes temperaturas de tratamiento por 10 minutos.

En estos espectros podemos observar una continua disminución en la banda de absorción (450 a 700 nm) conforme se incrementa la temperatura. A los 180 y 215 °C se observa un máximo en la banda de absorción (610 nm) que desaparece a los 250 °C, sin embargo a esta temperatura y a los 300°C aun se mantiene el color, desapareciendo a los 325°C.

En las pruebas que se realizaron con estos pigmentos por el método sol-gel convencional, se pudieron obtener películas amarillas y azules, sin embargo no fue posible la integración del colorante rojo H-6B.

5.3.2. DEGRADACIÓN CON TIEMPO

En la Figura 5.9 se muestran los espectros de transmisión de películas a base de sílice coloidal con el pigmento amarillo No.5 tratadas a 300°C por diferentes tiempos. Se escogió la temperatura más elevada en la que el colorante presenta estabilidad.

En esta gráfica se observa la degradación del colorante conforme se incrementan los tiempos de tratamiento, a través de la banda de absorción (que se presenta de 350 a 520 nm con un máximo a 390 nm).

Se presentan ligeras disminuciones en el máximo de las bandas de absorción para las películas tratadas desde los 10 min a los 160 min, sin embargo a partir de los 190 min de tratamiento la disminución en las bandas, y por lo tanto, en la coloración de la película es muy apreciable. A los 420 min la película presenta una ligera coloración que se mantiene aun cuando la película es sometida a mayores tiempos de tratamiento (540min).

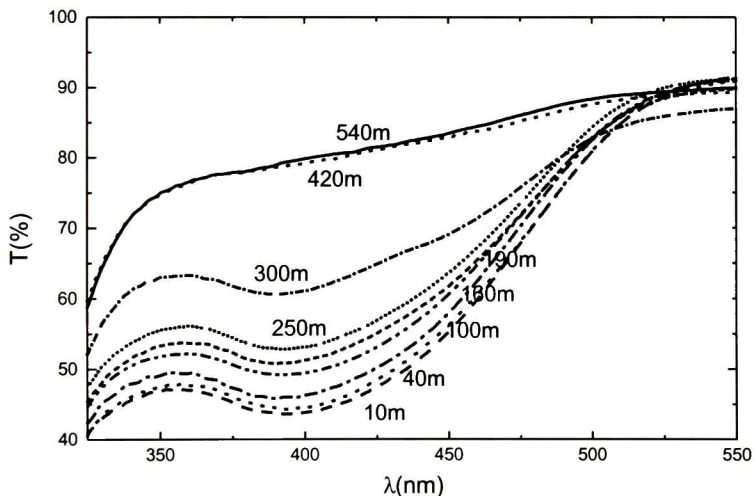


Figura 5.9. Espectros de transmisión de una película a base de sílice coloidal, con el pigmento amarillo No.5 tratada a 300°C por diferentes tiempos.

Tomando el valor de la densidad óptica en el mínimo de transmitancia y graficándolo en función del tiempo (Figura 5.10), se obtiene la curva que describe la degradación del colorante.

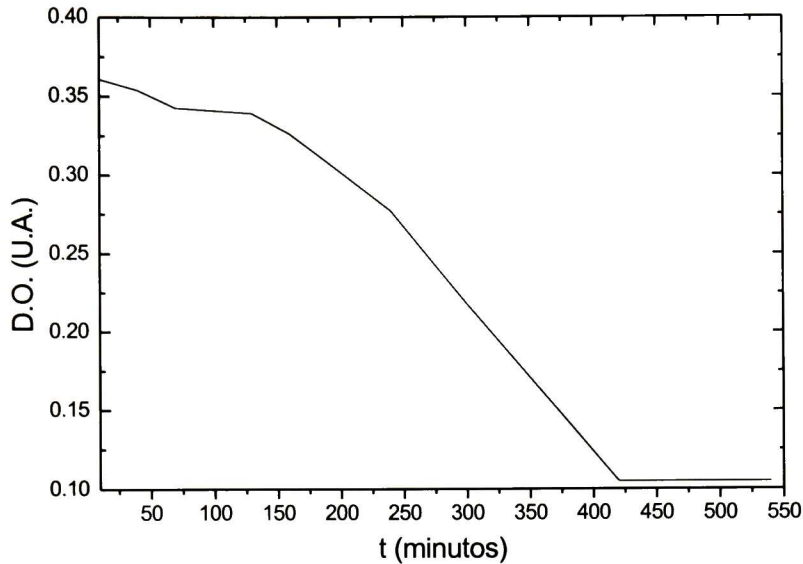


Figura 5.10. Curva que describe la degradación del colorante en función del tiempo

5.3.3. PRUEBAS DE DISOLUCIÓN

En la Figura 5.11 se presentan los espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico, con el pigmento amarillo No.5 a diferentes temperaturas de tratamiento durante 10 min, y posteriormente sometidas a un proceso de disolución en agua a 60 °C durante 10 min. Esto con el propósito de remover las partículas o compuestos superficiales, no enlazados o débilmente enlazados, de las películas.

Como ya se había mencionado, las bandas de absorción de las películas tratadas de 180 a 300 °C se mantienen invariables (Figura 5.3). Sin embargo, al someterlas al proceso de disolución se observa que la red de sílice de las películas tratadas a 180 °C es muy abierta y no logra retener las moléculas de pigmento.

Al incrementar la temperatura de tratamiento de las películas los espectros muestran mayor absorción (con una banda entre los 360 y 540 nm), lo cual se relaciona con la concentración del pigmento en la película. Esto significa que las películas tratadas a 180°C al someterlas a disolución pierden la mayor parte del pigmento, y al incrementar

la temperatura se logra una mayor retención del mismo; como se puede ver en los espectros de las muestras tratadas a 250 y 300°C, donde la banda de absorción es apreciablemente mayor. Esto está relacionado con el decremento en la porosidad a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento térmico.

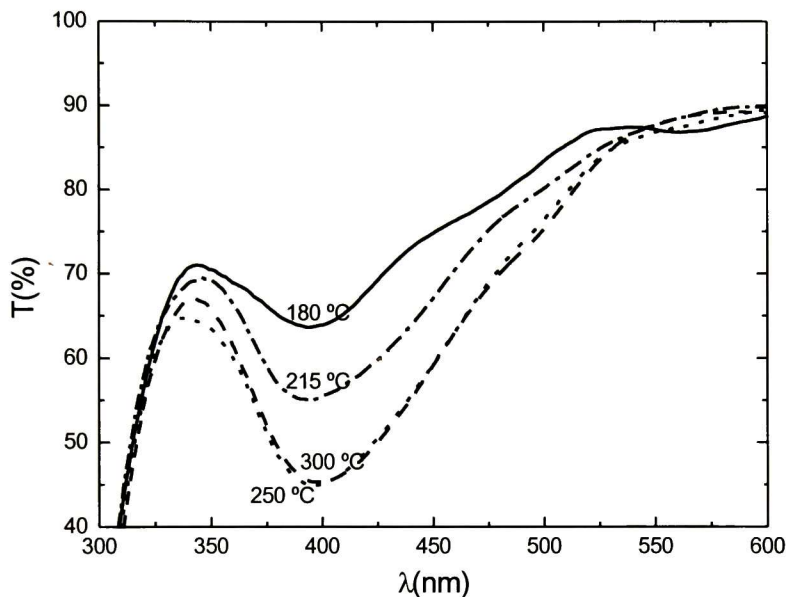


Figura 5.11. Espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento amarillo No.5 tratadas a diferentes temperaturas durante 10 min y sometidas a un proceso de disolución.

Conforme se incrementa la temperatura de tratamiento la red se va densificando atrapando dentro a las moléculas del colorante. Por lo que es posible ver que para retener moléculas tan grandes como la de amarillo No. 5, solo se logra densificando a temperaturas a partir de 250 °C. Aún cuando se ha visto que a 180°C se sinteriza la red de sílice por sí sola, cuando introducimos este tipo de moléculas no es suficiente esta temperatura. Esto nos limita a introducir moléculas que no sean afectadas por un ambiente alcalino, para no intensificar su descomposición al someterlas a temperaturas moderadamente elevadas.

En la Figura 5.12 se presentan los espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento amarillo No.5. Los espectros presentan películas tratadas a 180 y 300°C, (a) y (b) respectivamente, antes y después de ser sometidas a un proceso de disolución.

En los espectros es posible apreciar el comportamiento ya discutido de la pérdida de color cuando las películas tratadas a 180°C son sometidas al proceso de disolución de especies no enlazadas, y la permanencia de color cuando las películas son tratadas a 250 y 300 °C.

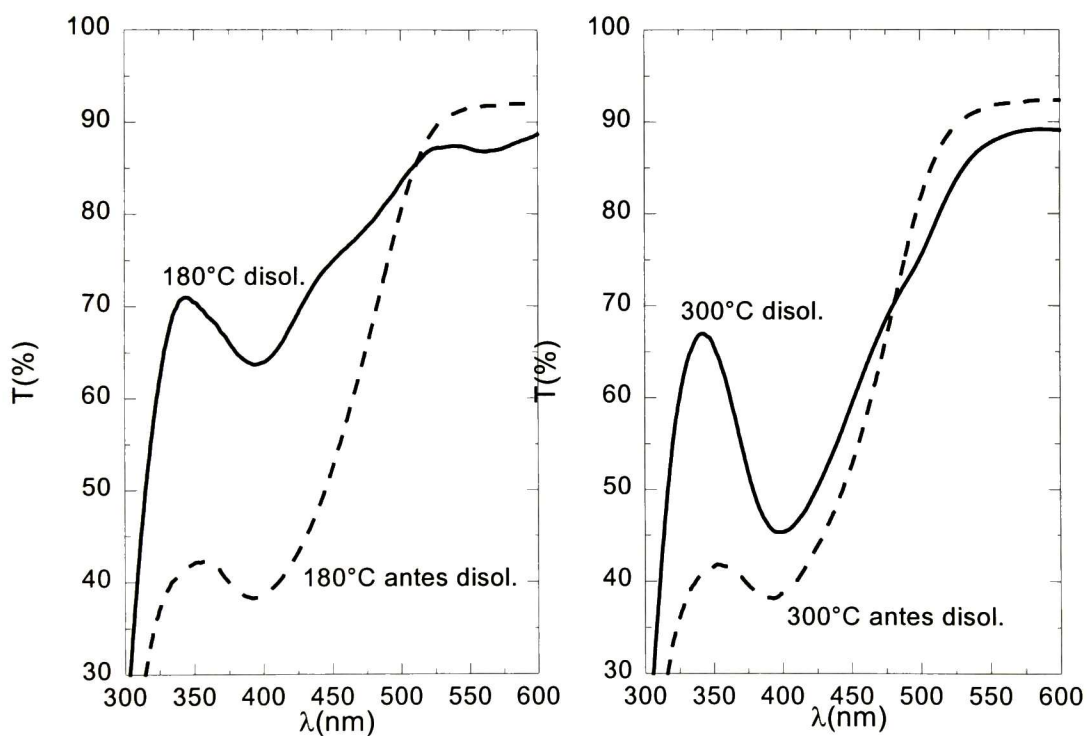


Figura 5.12. Espectros de transmisión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento amarillo No.5 a) Películas tratadas a 180 °C y b) Películas tratadas a 300°C. Antes y después de someterlas a disolución.

En estos espectros es claro observar la pérdida de núcleos de absorción (color) en las películas. Se ve que cuando son tratadas a 180 °C, aún cuando hay protección del colorante al ser sometidas a temperatura, las moléculas no están integradas a la matriz de sílice, es decir, la matriz no las encierra de una manera efectiva, y se desprende una gran parte del color cuando son lavadas.

Sin embargo también se observa la evolución en la densificación de la red conforme se incrementa la temperatura, y a pesar de que las películas tratadas a 300 °C siguen perdiendo color, esta pérdida no es considerable.

Esto es una limitación ya que este tipo de pigmentos no resisten temperaturas muy elevadas.

En la Figura 5.13 donde se presentan los espectros de reflexión de las mismas películas, se observan diferencias apreciables antes y después del proceso de disolución, independientemente de su temperatura de tratamiento. En los espectros de las películas sometidas a disolución se aprecian las oscilaciones de interferencia, producidas por los haces reflejados en las interfases aire-película y película sustrato. La presencia de estas oscilaciones sugiere una disminución en la rugosidad de las películas (como se verá más adelante con AFM) y por lo tanto una mejora en sus propiedades ópticas.

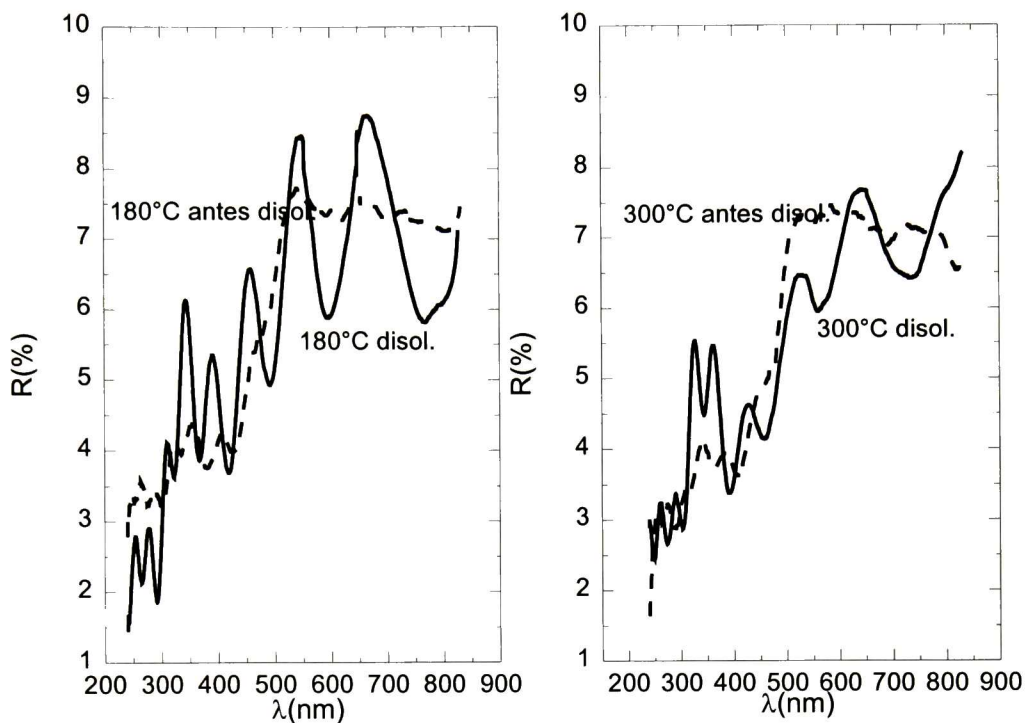


Figura 5.13. Espectros de reflexión de películas obtenidas por el método sol-gel inorgánico con el pigmento amarillo No.5 a) tratadas a 180°C y b) a 300°C.

5.3.4. DEGRADACIÓN CON LUZ ULTRAVIOLETA

En la Figura 5.14 se presenta los espectros de transmisión de películas con amarillo No.5 sometidas a exposición con luz ultravioleta. Se observa la degradación del colorante conforme se incrementa el tiempo de exposición; a tiempos iniciales la pérdida es lenta pero se incrementa considerablemente en los últimos días (Figura 5.15).

Esta prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM G53-95. Debido a que se les dio un manejo inadecuado solo se pudieron obtener los espectros mostrados en la Figura. Esta prueba se llevó a cabo con lámparas UV debido a que se observó que las lámparas de halógeno emiten muy poca radiación en esta región, y la poca que emiten es absorbida por la ventana de acrílico del filtro (Figura 4.3).

Es posible ver el efecto de la luz ultravioleta sobre la molécula de colorante, la cual sufre una degradación (descomposición del cromóforo).

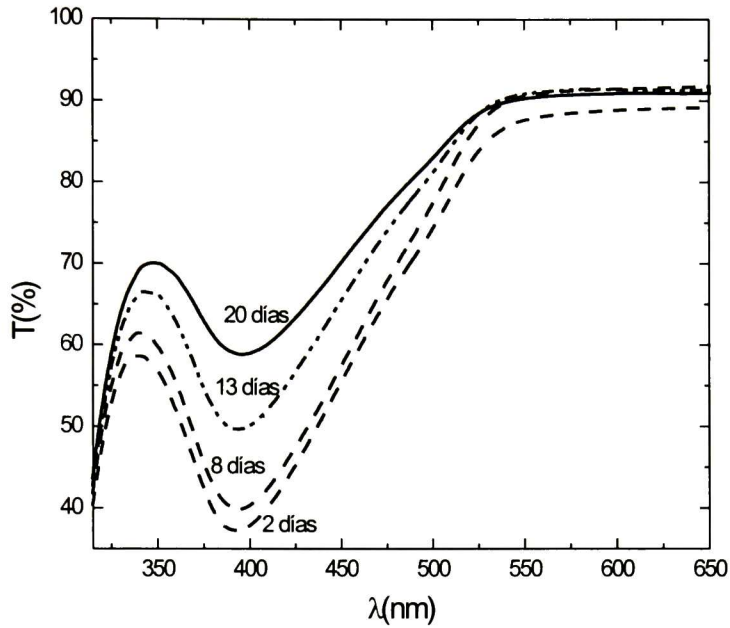


Figura 5.14. Espectros de transmisión de películas con amarillo No.5 tratadas a 250°C y sometidas a exposición con luz ultravioleta.

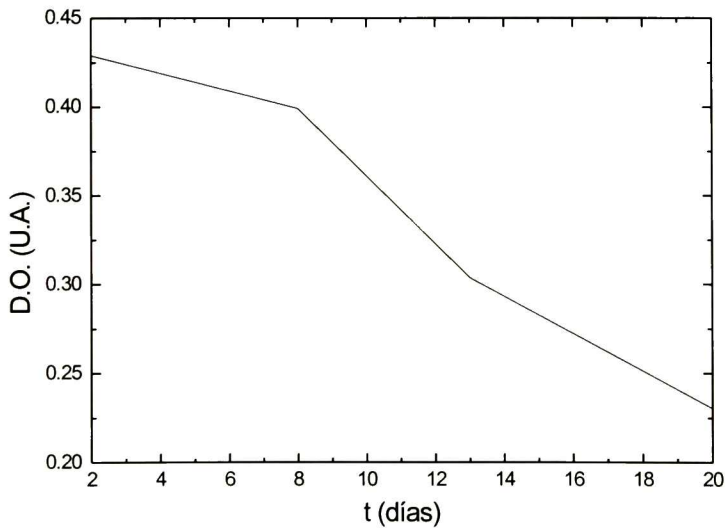


Figura 5.15. Curva que describe la descomposición del pigmento inmerso en la matriz de sílice al ser irradiado con luz ultravioleta.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

5.4.1. DEGRADACIÓN CON LUZ VISIBLE

En la Figura 5.16 se presentan los espectros de absorción de películas base sílice coloidal con el pigmento amarillo No.5, tratadas a 250 °C y sometidas a exposición con luz visible, a una intensidad de 7 soles a diferentes intervalos de tiempo.

En estos espectros podemos observar que no existe una variación considerable en los máximos de absorción de las curvas, e incluso se sobreponen la tratada a 250 °C sin exposición a luz, con las expuestas por 13 y 17 horas. Por lo que se puede considerar que la luz en el rango visible (dada por las lámparas de halógeno) no dañan el colorante inmerso en la matriz de sílice. La energía dada por la luz en este rango solo excita los electrones de valencia de un nivel n a π , dando una banda de absorción, lo que solo origina la coloración característica de este pigmento.

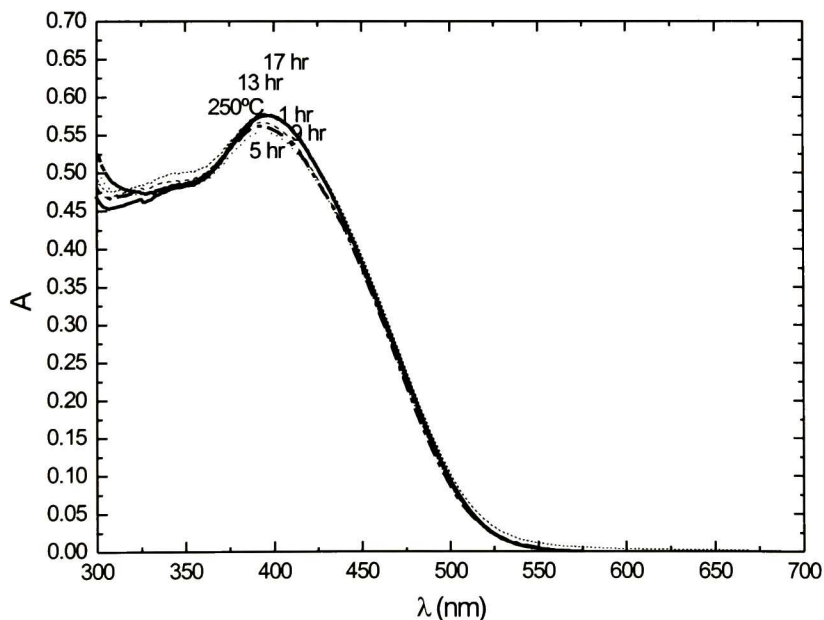


Figura 5.16. Espectros de absorción de películas con amarillo No.5 tratadas a 250°C y sometidas a exposición con luz visible a una intensidad de 7 soles.

En la Figura 5.17 se presentan los espectros de absorción de películas base sílice coloidal, utilizando el pigmento amarillo No.5, tratadas a 180, 215 y 250 °C y sometidas a exposición con luz visible a una intensidad de 7 soles, durante 13 horas.

Se puede observar que no existe una variación considerable en los máximos de absorción de las curvas, por lo que se puede considerar que la luz visible (dada por las lámparas de halógeno) no daña el colorante inmerso en la matriz de sílice aún cuando la red es menos densa.

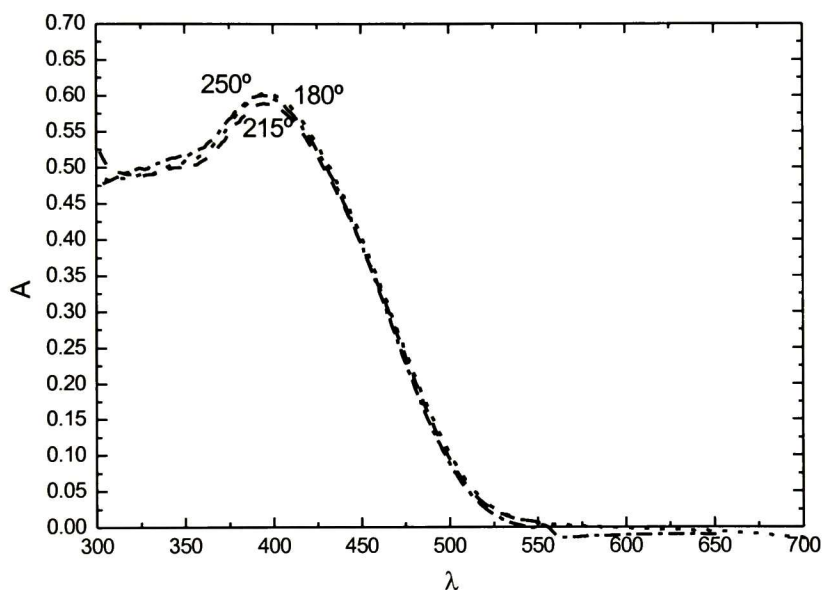


Figura. 5.17. Espectros de absorción de películas con amarillo No.5 sometidas a luz visible con una intensidad de 7 soles durante 13 horas.

5.5. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Se analizó la topografía de los recubrimientos a base de sílice coloidal, por MFA, sin colorantes, tratados térmicamente a temperaturas de 180 °C, 215 °C y 250°C. En la Figura 5.18 se muestran las imágenes tridimensionales obtenidas. Nótese que la escala vertical varía para las tres imágenes.

La Figura (a) corresponde a la muestra tratada a 180 °C y la (b) a la película tratada a 215 °C. Es notorio que al incrementar la temperatura de tratamiento la superficie de las películas se va modificando, lo que es más visible en la Figura (c), que corresponde a la película tratada a 250 °C, donde la superficie es prácticamente lisa.

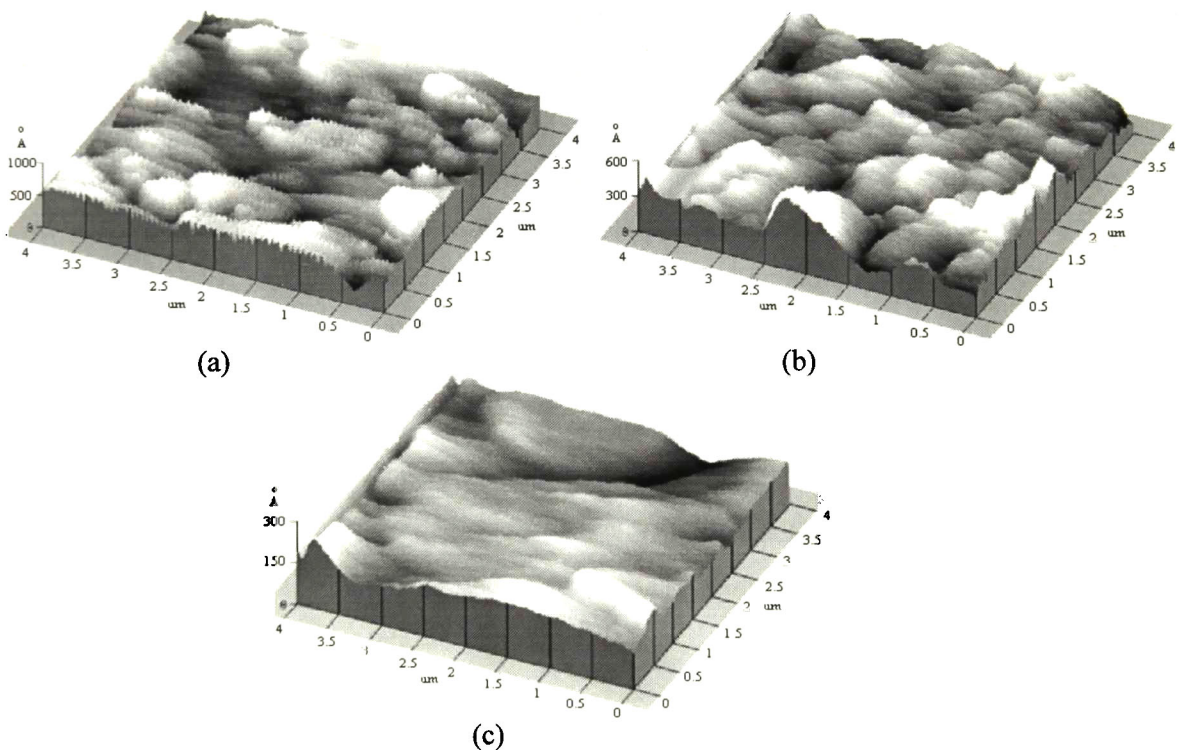


Figura 5.18. Imagen de AFM para recubrimientos de sílice coloidal tratados a diferentes temperaturas. a) 180°C, b) 215°C y c) 250°C

La Tabla 5.3 presenta los valores obtenidos de rugosidad y distancia valle a pico, para las diferentes temperaturas de tratamiento de los recubrimientos.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	RUGOSIDAD PROMEDIO (Å)	DISTANCIA VALLE A PICO (Å)
(a)	180	102.80	638.30
(b)	215	69.60	589.08
(c)	250	24.13	202.55

Tabla 5.3. Rugosidad promedio y distancias valle a pico de recubrimientos de sílice coloidal a 180, 215 y 250 °C.

En la Figura 5.19 se presentan las imágenes de MFA obtenidas de recubrimientos base sílice coloidal con el pigmento amarillo No. 5, tratados a 215 (a), 250 (b) y 300 °C (c). Puede observarse que la rugosidad disminuye considerablemente al aumentar la temperatura de tratamiento, como era de esperarse; sin embargo su rugosidad es considerablemente mayor que la de las películas sin colorante, lo cual nos sugiere que el colorante modifica notablemente la superficie vítrea.

La Figura (d) presenta la imagen tridimensional de una película tratada a 300°C (mayor temperatura de estabilidad del colorante) y sometida posteriormente a un proceso de disolución. Como puede observarse este tratamiento modifica la superficie de la película, debido a la salida de las partículas que se encuentran en la superficie o aquellas que no están atrapadas efectivamente por la matriz de sílice, con la consecuente disminución de rugosidad. Esto concuerda con las mediciones hechas por reflexión-transmisión, donde se observa que al someter las películas a este proceso mejora la reflexión, lo que sugiere una superficie mas lisa.

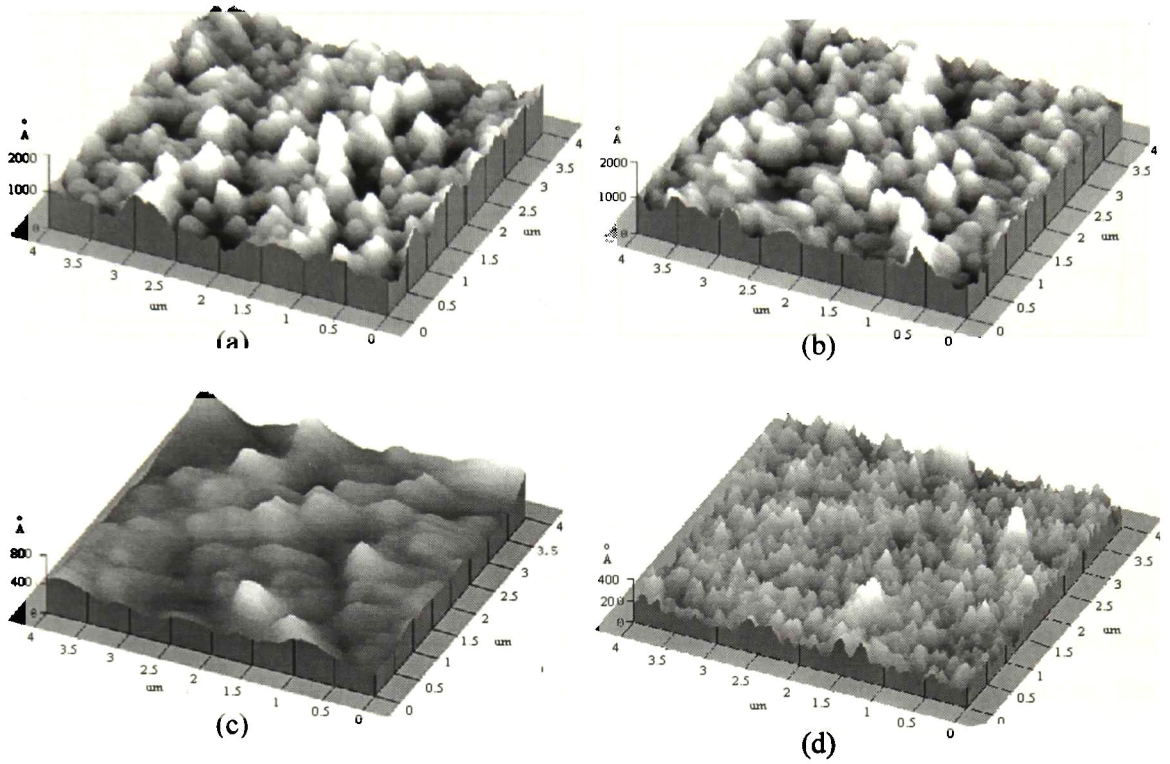


Figura 5.19. Imágenes de AFM de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento amarillo No.5 tratados a 215, 250 y 300 °C (a), (b) y (c) respectivamente, y de películas tratadas a 300°C sometidas al proceso de disolución y (d).

La Tabla presenta los datos obtenidos de la rugosidad y distancia valle a pico, donde se ven claramente la disminución en estos parámetros.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	RUGOSIDAD PROMEDIO (Å)	DISTANCIA VALLE A PICO (Å)
(a)	215	230.25	1423.20
(b)	250	195.16	1437.60
(c)	300	81.61	562.89
(d)	300 Lx	62.72	652.72

Tabla 5.4. Rugosidad promedio y distancias valle a pico de recubrimientos a base de sílice coloidal con pigmento amarillo No.5, tratados a 215, 250, 300 °C.

Las siguientes imágenes de MFA (Figura 5.20) corresponden a películas base de sílice coloidal con el pigmento azul No.1 tratadas a (a) 180°C, (b) 215°C y (c) 180°C sometida a un proceso de disolución. En estas películas se presenta el mismo comportamiento de disminución de la rugosidad al incrementar la temperatura. Sin embargo, las películas tratadas a 180°C al ser sometidas a disolución presentan un aumento considerable en la rugosidad y la distancia valle a pico. Esto probablemente se deba a que la temperatura de tratamiento es baja y la red de sílice no alcanza a cerrar lo suficiente para atrapar efectivamente las partículas de colorante, de tal manera que al someterlas a disolución, sale el pigmento dejando huecos en la película figura. (c).

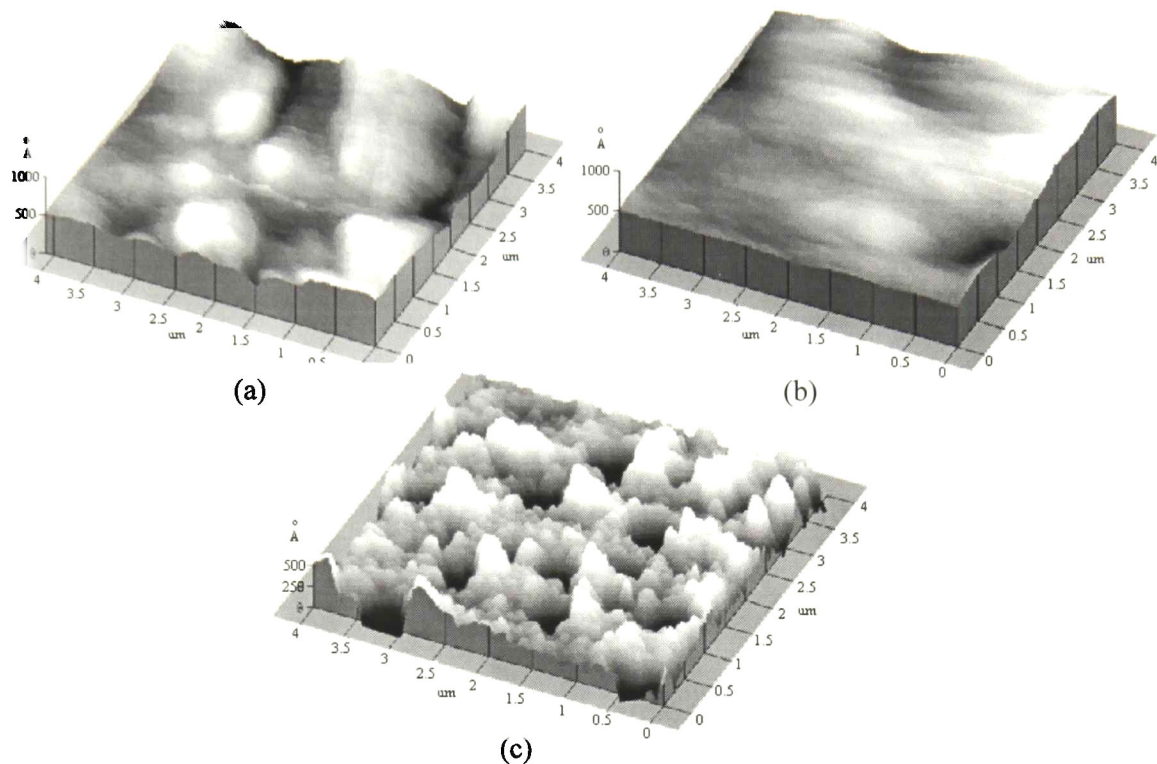


Figura 5.20. Imágenes de AFM de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento azul No.1 a 180°C(a), 215°C (b) y 180°C sometida a un proceso de disolución (c).

Es importante hacer notar que la rugosidad de estas películas es menor que las que tienen el colorante amarillo No.5, aún con las mismas temperaturas de tratamiento. Esto probablemente se deba a que la concentración del colorante azul es menor y también porque su descomposición comienza desde la temperatura de sinterización, dejando la superficie mas lisa.

En la Tabla 5.5 se presentan los parámetros de rugosidad y distancia valle a pico para estas muestras.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	RUGOSIDAD PROMEDIO (Å)	DISTANCIA VALLE A PICO (Å)
(a)	180	79.52	476.53
(b)	215	54.92	353.05
(c)	180Lx	152.68	876.49

Tabla 5.5. Rugosidad promedio y distancia valle a pico de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento azul No.1

En las imágenes de AFM de películas base de sílice coloidal con el pigmento rojo H-6B se presenta el mismo comportamiento ya mencionado, de la disminución de la rugosidad con la temperatura, En las películas tratadas a 215°C y sometidas al proceso de disolución, la rugosidad disminuye a pesar de que la salida del colorante es evidente.

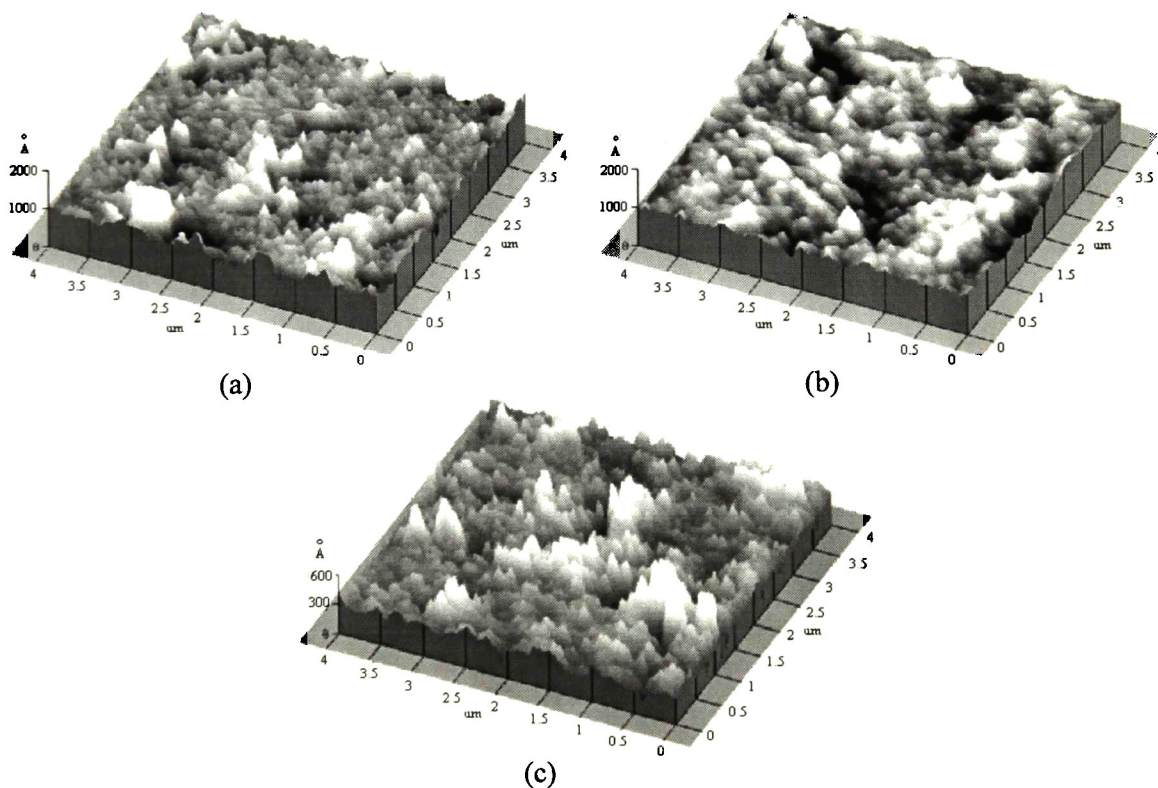


Fig. 5.21. Imágenes de AFM de películas a base de sílice coloidal con el pigmento rojo H-6B a 215°C(a), 250°C (b) y 215°C sometida a un proceso de dilución (c).

La Tabla 5.6 presentan los parámetros de rugosidad y distancia valle a pico para estas muestras.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	RUGOSIDAD PROMEDIO (Å)	DISTANCIA VALLE A PICO (Å)
(a)	215	147.27	1346.70
(b)	250	121.72	1280.70
(c)	215 Lx	85.13	785.16

Tabla.5.6. Rugosidad promedio y distancia valle a pico de recubrimientos a base de sílice coloidal con el pigmento Rojo H-6B

5.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Figura 5.22 presenta los resultados de DSC de la solución de sílice coloidal (optacol) empleada para obtener los recubrimientos. Se observa que este material presenta un pico apenas perceptible alrededor de los 120 °C, atribuido a la pérdida de agua, que se confunde con un pico principal situado entre 127 y 160 °C, con un mínimo a los 138 °C. Ambos por debajo de 0 mW, lo que sugiere cambios endotérmicos. El pico principal se relaciona con la formación de enlaces Si-O-Si. Esto concuerda con los resultados obtenidos en estudios previos mediante técnicas de infrarrojo.⁴¹

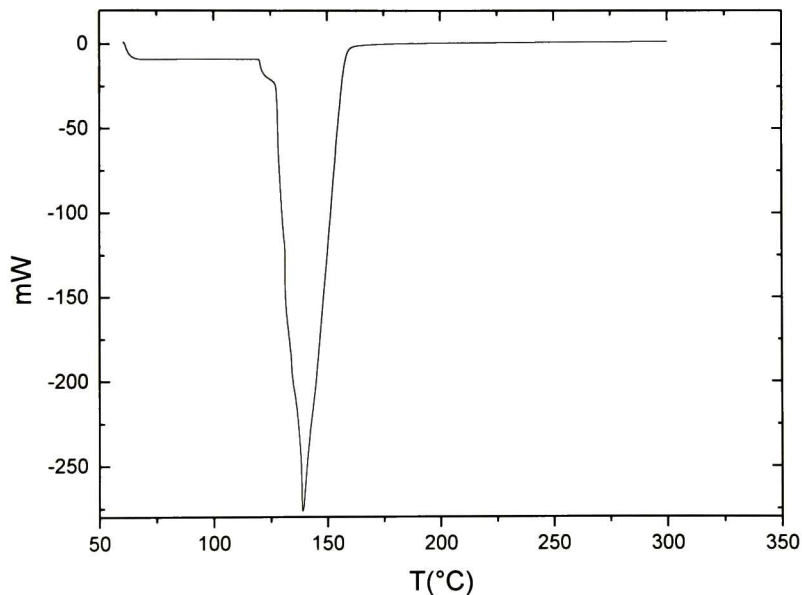


Figura 5.22. Diagrama DSC del optacol.

En solución las partículas de sílice se encuentran estabilizadas con una carga iónica en la superficie. Al ser calentada la solución, el agua se evapora induciendo una agitación térmica que facilita las colisiones entre partículas, de tal forma que las partículas de sílice entran en contacto lo suficiente, venciendo las fuerzas de repulsión y originando la formación de enlaces.

La Figura 5.23 presenta el diagrama DSC de la formulación de sílice empleada para obtener los recubrimientos. Como puede observarse se presenta el mismo comportamiento, la diferencia es que los picos se encuentran corridos hacia la derecha. Lo que sugiere que se requiere más energía para la formación de enlaces Si-O-Si, cuando se adiciona hidróxido de potasio y metasilicato de sodio a la solución de sílice coloidal.

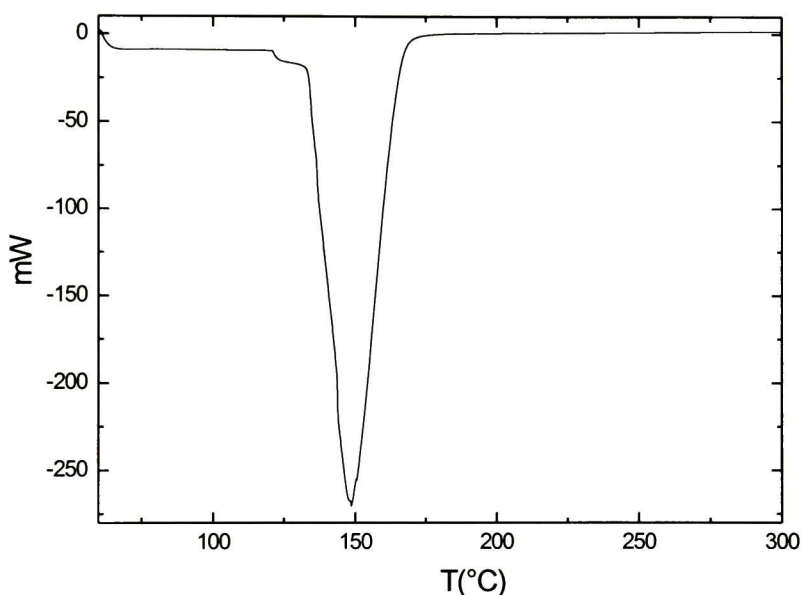


Figura 5.23. Diagrama DSC de la formulación base de sílice

La Figura 5.24 muestra la cinética de descomposición del colorante amarillo No.5 obtenida a partir de mediciones con calorimetría diferencial de barrido, utilizando la opción que tiene el software para obtener este tipo de gráficas. Las curvas representan los porcentajes de descomposición a un determinado tiempo y temperatura. Por ejemplo, aproximadamente a 300°C y 13 min el colorante se ha degradado un 75%.

La Figura 5.25 presenta la gráfica de descomposición del colorante amarillo tartrazina inmerso en una película, obtenida por el método sol-gel inorgánico, cuando es sometida a 300 °C durante diferentes tiempos de tratamiento.

Como puede observarse en la Figura 5.24 el colorante por sí solo a 300 °C durante 10 minutos tiene un porcentaje de descomposición arriba del 50 %, mientras que en la película con el mismo tiempo (Figura 5.25) solo se presenta una descomposición del 14 % aproximadamente.

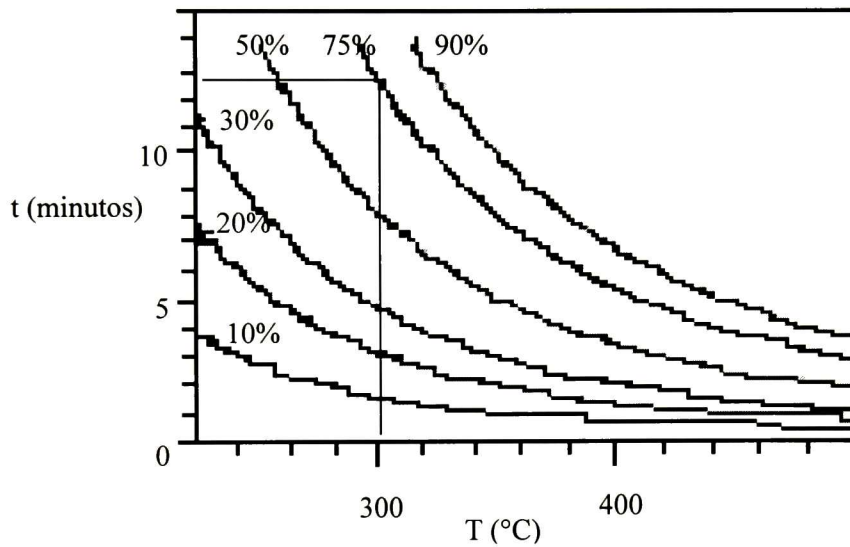


Figura 5.24 Muestra la cinética de la descomposición del colorante amarillo tartrazina, obtenida a partir del las mediciones de DSC.

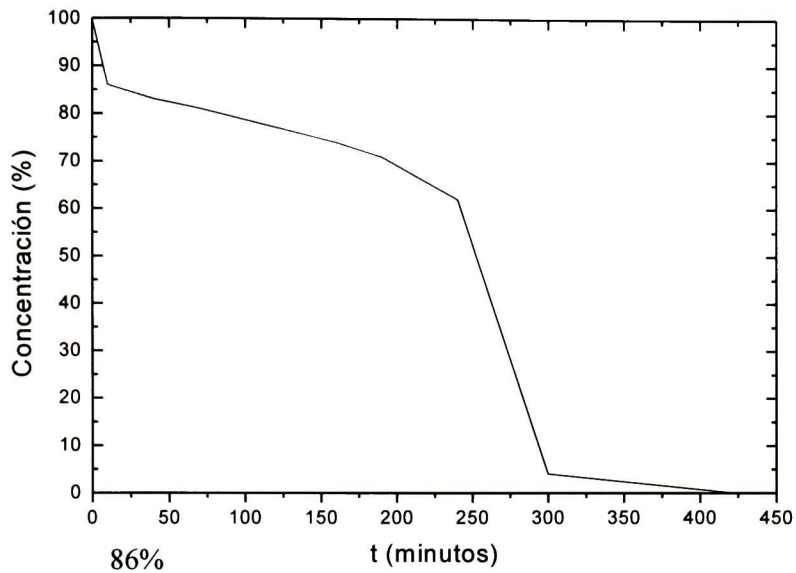


Figura 5.25 Descomposición del colorante amarillo tartrazina inmerso en sílice en una película tratada a 300 °C durante diferentes tiempos hasta la degradación total.

Por lo que se puede establecer que la matriz de sílice confiere protección a los colorantes siempre y cuando el pH no les sea adverso.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

- Se logró la incorporación de los colorantes orgánicos amarillo No. 5, azul No.1 y rojo H-6B en la matriz vítrea obtenida a partir de sílice coloidal.
- La estabilidad del colorante depende en gran medida del pH de la solución en la cual se disuelve.
- La luz visible no tiene efecto notable de degradación en los colorantes cuando están embebidos en la red de sílice.
- La matriz de sílice aumenta la estabilidad de los colorantes solo cuando no son afectados por el pH alcalino.
- No es posible llevar a cabo un tratamiento de molienda de la solución con el colorante disuelto, bajo las condiciones empleadas en la técnica descrita.
- La matriz de sílice a partir de soluciones coloidales acepta mayores concentraciones de colorante que la de sol-gel convencional.
- Se determinó que la temperatura adecuada para encapsular las moléculas de colorante es de 300 °C.
- La adición de moléculas grandes, como los colorantes, evita una densificación adecuada de la red de sílice a temperaturas de 180 °C.
- Solo es conveniente introducir colorantes que no sufran degradación por debajo de 250°C.

- Es necesario someter a un proceso de disolución a las películas para retirar partículas superficiales.
- Método complementario al sol-gel orgánico para obtener recubrimientos coloreados transparentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pellicori Samuel, R&D Magazine, V. 41, No. 3, 1999.
2. Pérez-Robles J. F., L. A. García-Cerda, F. J. Espinoza-Beltrán, M. Yañez-Limón, J. González-Hernández, Y. V. Voroviev, J. P. Praga-Torres, F. Ruíz, and J. Méndez-Nonell, 1999, Phys. Stat. Sol (6) 171:49.
3. Espinoza-Beltrán F. J., R. Bernal, J. Manzanarez-Martínez, F. García – Rodríguez, J. F. Pérez-Robles, R. Ramírez-Bon, Y. V. Voroviev, and J. González-Hernández, 1998, Material Science Forum 287-288:489.
4. L. L. Díaz Flores, J. J. Pérez-Bueno, F. J. Espinoza-Beltrán, J. F. Pérez-Robles, R. Ramírez-Bon, Y. V. Voroviev, and J. González-Hernández, Microelectronic Engineering **51-52**, 659 (2000).
5. L. L. Díaz Flores, J. J. Pérez-Bueno, Y. V. Voroviev, J. R. Martínez, F. Ruíz, J. F. Pérez-Robles, and J. González-Hernández, Materials Letters, **42**, 25 (2000).
6. Nobuaki Negishi, Mutsuko Fujino, Hiromi Yamashita, Marye Anne Fox and Masakazu Anpo, Langmuir **10**, 1772 (1994).
7. Lisong Hou, H. Schmidt, Journal of Materials Science Letters, **16**, 435 (1997).
8. M. M. E. Severin-Vantilt and E. W. J. L. Oomen, Journal of Non-Crystalline Solids, **159**, 38 (1993).
9. Edward t. Knobbe, Bruce Dunn, Peter D. Fuqua, and Fumito Nishida, Applied Optics, **29**, (1990).
10. David Avnir, David Levy, Renata Reisfeld, J. Phys. Chem, **88**, (1984).
11. David Avnir, Vered R. Kaufman, and Renata Reisfeld, Journal of Non-Crystalline Solids, **74**,395 (1985).
12. J. J. Pérez-Bueno, L. L. Díaz Flores, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Yu.V. Voroviev, and J. González-Hernández, Microelectronic Engineering **1**, (2000).
13. Fujii T., Ishii A., Kurihara Y., Res. Chem. Intermed., **19**, 333 (1993).
14. Fujii T., Ishii A., Anpo M., Ibid., **54**, 231 (1990).
15. L. L. Díaz-Flores, Tesis de doctorado, Instituto Tecnológico de Saltillo (2001).

16. A. M. Buckley and M. Greenblatt, *Journal of Chemical Education*, **71**, 1994).
17. Lisa C. Klein, *Thin Films Process II. Sol-Gel Coatings*, (Academic Press. Inc. New York, 1991).
18. R. K. Iller, *The Chemistry of Silica*, (Wiley, New York, 1980).
19. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990).
20. L. A. García Cerda. Tesis de doctorado, Instituto Tecnológico de Saltillo (2000).
21. Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, *Química Orgánica*, (Grupo Editorial Iberoamerica, 1982).
22. R. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, (Wiley, New York, 2000).
23. J.N. Murrell, *The theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Jhon Wiley (1963) 42.
24. M. González Leal, Tesis de Doctorado, Universidad de Guanajuato, (2000).
25. CRC Handbook of foods additives, (2a. Ed., Vol. II, Ed. Thomas E. Furia, USA, 1980).
26. Food Colors , A Scientific Status Summary by the Institute of Food Technologists Expert Panel on Food Safety and nutrition, (1986).
27. Food Colors Facts, International Council.
28. Jones, J. M. Food Colors and Flavors, (Food Safety, chapt. 11, 259, 1992).
29. User's Manual and reference guide for *SFM-BD2 Scanning Force Microscope* (Park Scientific Instruments, California, 1991).
30. J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos, *Introducción a la Ciencia de Materiales*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1996)
31. J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Fundamentos de la teoría electromagnética*, (Addison-Wesley Iberoamericana, 1996).
32. A. Mendoza-Galván. *Modelos para la caracterización óptica de materiales* Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, (comunicación interna).
33. Gosse Van der Plaats, *The Practice of Termal Aalysis* (Mettler Toledo).

34. Michel E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, (Chapman and Hall, 1988).
35. B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction* (Wesley, Massachusetts, 1978).
36. *Diffraction Hardware Guide Instruction Manual*, 1st edition, WexTech Systems, Inc. 1997.
37. Manual de calidad de sílice coloidal, Opta-col, OPTA S. A.
38. Hojas técnicas de los colorantes Mardupol.
39. Norma ASTM G53-95.
40. J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles, A. Manzano- Ramírez, Proceso para la obtención de recubrimientos resistentes al ataque de sustancias corrosivas y a la oxidación, Instituto Mexicano de la Propiedad, No. De registro 995285. Patente en trámite.
41. Tadanori Hashimoto, Kanichi Kamiya and Hiroyuki Nasu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **143**, 31-39 (1992).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, APROBO LA TESIS DE LA C. MÓNICA ARACELI VIDALES HURTADO TITULADA: "PREPARACIÓN Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS COMPUESTOS COLOREADOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTE DÍAS DEL MES DE MARZO DEL AÑO DOS MIL TRES.



Dr. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



Dr. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ



Dr. ARTURO MENDOZA GALVÁN



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003808