

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

UNIDAD QUERETARO

**Obtención y caracterización de recubrimientos de sílice
coloidal con aplicación de un campo eléctrico.**

Tesis que presenta

M. en C. Maria Luisa Mendoza López

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Director de Tesis: Dr. Juan Francisco Pérez Robles

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

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril 2005

CLASIF.: TA404.2 M47 2005
ADQUIS.: SSI - OSO
FECHA: 12-I-2006
PROCE.: Don. - 2006
\$

ID: 122076-2001

Resumen.

En el presente trabajo se realizó un estudio de sistemas coloidales en medios acuosos. Se partió de sílice coloidal comercial con tamaño nanométrico (nm) y, mediante un proceso de adición de materiales iónicos, se propició la desestabilización del coloide original.

La incorporación de cationes monovalentes y divalentes incrementa notablemente la conductividad eléctrica de la suspensión y por lo tanto se incrementa el número de especies con carga. La descripción de las suspensiones de trabajo empleadas se realizó mediante la combinación del análisis de especies presentes en suspensión con el estudio de los parámetros electrocinéticos para relacionarlos al comportamiento eléctrico bajo la aplicación de campo eléctrico. La aplicación del campo eléctrico modifica la estructura de la sílice, modificando la posición del pico endotérmico característico de reacción química e incluso aumentando el número de picos en los termogramas relacionándose a cambios estructurales importantes. El empleo de la espectroscopia de descarga de chispa permitió obtener los perfiles de composición de los recubrimientos y en algunos casos establecer relaciones atómicas Si:O en los recubrimientos así como establecer los modificadores de superficie para obtener recubrimientos homogéneos. El campo eléctrico permite la orientación de partículas así como arreglos de las mismas en la matriz produciendo materiales con menor porosidad aparentemente que presentan modificación en el tamaño de la partícula depositada así como formación de estructuras con geometría de sales remanentes de reacción. Los análisis químicos superficiales muestran la deposición preferencial de material donde se promueven estructuras ricas en sodio con menor interacción entre las estructuras de Si-O-Na y la matriz de sílice en relación a inmersión. El presente trabajo propone el estudio de aglomerados de tamaño nano y micrométrico en medios acuosos así como la modificación de los mismos para una obtener propiedades características de los recubrimientos sobre diferentes sustratos.

Abstract.

In the present work, the study of colloidal systems was carried out in aqueous suspensions. The commercial colloidal silica with nanometric size was the started material and, by the addition of ionic materials, a destabilization of colloid was promoted.

The addition of univalent and divalent cations increases both the electric conductivity of suspensions and, therefore, the number of charged species. The description of the suspension was carried out by the combination of the species in the suspension and the study of the electrokinetic parameters in order to relate them to the electric behaviour under an electric field. The application of electric field modifies the silica structure changing the position of the endothermic peak, characteristic of chemical reaction, and increasing the number of peaks in the DSC thermogram, related to important structural changes. The used of Glow Discharged Spectroscopy allowed to obtain the quantitative depth profiles of coatings and from this it was possible to establish Si:O atomic relationship as well as the surface modifiers in order to obtain homogeneous coatings. The electric field allows the orientation of particles and therefore the arrangement between them into the matrix decreasing the porosity with change in the particle size deposited and the formation of characteristic structures of slats remainder of metasilicate decomposition with geometric form. The chemical analysis of the surface showed the preferential deposition of material rich in sodium with the lowest interaction between the Si-O-Na structures and the silica matrix in relation to dip coating.

The present work proposed the study of agglomerates with nano and micrometric size in aqueous media as well as the modification of them in order to obtain characteristic properties of coatings on different substrates.

Agradecimientos.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado mediante el otorgamiento de Beca-Crédito.

Se agradece al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto: Obtención de recubrimientos cerámicos vía electroforesis sobre diferentes sustratos metálicos para efectos anticorrosivos.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro por brindar todas las facilidades de apoyo de investigadores, auxiliares de investigación así como materiales para la formación de investigador en el área de Ciencia de Materiales.

Al Centro de Investigación en Química Inorgánica de la Universidad de Guanajuato por el apoyo técnico en diversos análisis realizados en sus instalaciones.

Quiero agradecer el apoyo brindado por el *Dr. Juan Francisco Pérez Robles*, director de la presente tesis, por abrir un área de elaboración de recubrimientos cerámicos por la técnica de electrodeposición la cual no es empleada dentro del centro de investigación así como el apoyo para la asistencia a diversos eventos necesarios para mi formación. Por su apoyo tanto en el área profesional como personal fortaleciendo la confianza y respeto mutuo... Gracias.

Al *Dr. Alejandro Manzano Ramírez* por su contribución en el desarrollo de la presente tesis así como sus valiosas observaciones.

Al *Dr. Gabriel Luna Barcenas* por todos acertados comentarios para mejorar día a día el trabajo que se reporta en la presente tesis.

Al *Dr. Jesús González Hernández* por su apoyo y consejos para seguir adelante en cada uno de los objetivos planteados en el postgrado así como su amabilidad y consejos.

A la *Dra. Esthela Ramos Ramírez* por su colaboración facilitando la obtención de resultados así como la interpretación de los mismos. Por todas sus atenciones en las diversas estancias realizadas en el Centro de Investigación en Química Inorgánica.

Al *Dr. Yuri Vorobiev Vasilevitch* por todo su apoyo en la discusión de resultados y presentación de los mismos.

A los auxiliares de investigación: *M.C. Luz Ma. Avilés Arellano, I. Q. Maria del Carmen Delgado Cruz, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez y Agustín Galindo Sifuentes* por su amistad y apoyo en la elaboración de muestras así como en la caracterización de las mismas.

A *Mónica Hernández Hernández* por su amistad así como todo el apoyo secretarial brindado.

A

Dios

por permitirme llegar a esta etapa de mi vida con salud, amor, familia y amigos increíbles. Por brindarme lo más maravilloso del mundo... una hija, el cual aun no nace pero hace que cada segundo sea tan importante para vivirlo al máximo y esperarla con inmenso cariño.

A mí querido y amado esposo,

José de Jesús Pérez Bueno,

quien me ha enseñado el valor del amor verdadero y desinteresado, que cada palabra de aliento permite construir una infinidad de proyectos e ilusiones y que, con apoyo mutuo, hacemos realidad. Por hacerme sentir una valiosa persona en todos los ámbitos posibles. Por regalarme, con ayuda de Dios, lo más hermoso... nuestro bebe. Por enseñarme que un investigador nunca se da por vencido y sigue adelante con la creatividad como primer punto necesario para investigar en áreas diversas de conocimiento.

A mi Familia. A mis padres

Celia López Tolentino y Juan Mendoza García

por todo el apoyo y cariño que siempre me han tenido y por apoyarme aun en las decisiones mas fuertes solo por mi bienestar por encima de todo. Por enseñarme a luchar por mis sueños sin darme por vencida.

A mis hermanos:

Adriana, Guadalupe, Leticia, Leonardo, Justina y Teodoro

así como a sus familias correspondientes por todo el apoyo y cariño que me motivaron a continuar desde el inicio del postgrado y comparten conmigo la alegría de un logro mas.

A mis segundos padres:

Andrea Bueno Holguín y Segundo Pérez Guzmán,

quienes me han recibido como una hija y apoyado totalmente en cada momento y brindado consuelo en los momentos más necesitados. Por alegrarse conmigo por cada uno de los obstáculos librados y alentarme a librar el siguiente.

A mis cuñados,

Flor de las Nieves, Gabriel Alejandro, Maria de la Concepción y Alicia del Rocío,

que me han tratado como una hermana brindando, sin distinción, su cariño y apoyo.

A mis amigos,

Martha Elva, Jeanett Judith, Lluvia Marisol, Maria de la Concepción, Gloria, Mónica Araceli, Araceli, Julián, Oscar, Leandro y Carlos

por su cariño y con quienes se formo una familia muy unida y comprensiva... Gracias.

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Índice	vii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tablas	xxi
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes	3
1.2. Hipótesis	10
1.3. Objetivos	10
Capítulo 2. Marco teórico.	
2.1. Electro depósitos.	13
2.1.1. Descripción.	13
2.1.2. Mecanismo de deposición.	17
2.2. Electroforesis.	19
2.3. Vidrio.	24
2.3.1. Clasificación de vidrios.	29
2.3.1.1. Naturales.	29
2.3.1.2. Artificiales.	30
2.4. Descripción de sílice.	35
2.5. Descripción de silicatos.	37
2.6. Descripción del ión sodio y potasio.	39
2.7. Descripción del ión plata y su cristalización en depósitos.	40
2.7.1. Descripción.	40
2.7.2. Cristalografía.	41
2.8. Descripción del ión calcio.	43
2.9. Descripción del ión hierro.	43
2.10. Descripción de melaza.	45
2.11. Estado coloidal.	49
2.11.1. Categoría de los coloides.	50

2.11.1.1. Soles coloidales monodispersos.	51
2.11.1.2. Soles coloidales polidispersos.	51
2.11.1.3. Soles macromoleculares.	51
2.11.2. Física y química de los coloides.	52
2.11.2.1. Desarrollo de carga superficial.	52
2.11.2.1.1. Ionización.	52
2.11.2.1.2. Adsorción iónica.	52
2.11.2.1.3. Disolución de iones.	53
2.11.2.2. Comportamiento Dipolar.	54
2.11.2.2.1. Dipolos permanentes.	54
2.11.2.2.2. Dipolo inducido.	54
2.11.2.2.3. Inducción resonante de dipolos.	54
2.11.2.3. Doble capa eléctrica.	55
2.11.2.3.1. Estructura de la doble capa.	55
2.11.2.3.2. Potencial zeta.	60
2.11.2.3.3. Doble capa eléctrica en electroforesis.	61
2.11.3. Efecto de la adición de iones a sistemas coloidales.	62
2.11.4. Estabilidad coloidal.	63

Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

3.1. Materiales	64
3.2. Preparación de muestras	64
3.2.1. Suspensiones de sílice coloidal.	65
3.2.2. Electrodo.	66
3.2.3. Sustratos metálicos.	66
3.2.4. Sustratos no conductores.	66
3.2.5. Obtención de depósitos.	67
3.2.6. Obtención de polvos.	68
3.3. Equipos de caracterización.	68

Capítulo 4. Resultados y discusión.

4.1. Sistema sílice.	70
----------------------	----

4.1.1. Análisis de suspensiones.	70
4.1.1.1. Distribución de especies	70
4.1.1.2. Comportamiento eléctrico.	73
4.1.1.3. Potencial zeta.	76
4.1.1.4. Tamaño de partícula.	77
4.1.2. Análisis de polvos.	78
4.1.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	78
4.1.2.2. Difracción de rayos X.	79
4.1.3. Recubrimiento de sustratos metálicos.	80
4.1.3.1. Recubrimientos envejecidos.	80
4.1.3.2. Espectroscopia de descarga de chispa (GDS).	82
4.1.4. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	87
4.1.4.1. Masa depositada.	87
4.1.4.2. Pérdida de peso.	89
4.1.4.3. Espectroscopia UV-Visible.	90
4.1.4.4. Microscopia óptica.	91
4.1.4.5. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	92
4.1.4.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	95
4.2. Sistema sílice-plata.	99
4.2.1. Análisis de suspensiones.	99
4.2.1.1. Distribución de especies	99
4.2.1.2. Comportamiento eléctrico.	100
4.2.1.3. Potencial zeta.	101
4.2.2. Análisis de polvos: Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	101
4.2.3. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	103
4.2.3.1. Espectroscopia UV-Visible.	103
4.2.3.2. Microscopia óptica.	105
4.2.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	107
4.2.3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	111
4.1. Sistema sílice-calcio.	115
4.3.1. Análisis de suspensiones.	115
4.3.1.1. Distribución de especies	115

4.3.1.2. Comportamiento eléctrico.	115
4.3.1.3. Potencial zeta.	117
4.3.2. Análisis de polvos: Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	117
4.3.3. Recubrimientos envejecidos sobre sustratos metálicos.	118
4.3.4. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	119
4.3.4.1. Masa depositada.	119
4.3.4.2. Pérdida de peso.	120
4.3.4.3. Microscopia óptica.	121
4.3.4.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	122
4.3.4.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	123
4.4. Sistema sílice-hierro.	126
4.4.1. Análisis de suspensiones.	126
4.4.1.1. Distribución de especies	126
4.4.1.2. Comportamiento eléctrico.	127
4.4.1.3. Potencial zeta.	128
4.4.2. Análisis de polvos: Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	129
4.4.3. Recubrimiento de sustratos metálicos. Espectroscopia de descarga de chispa (GDS).	129
4.4.4. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	131
4.4.4.1. Espectroscopia UV-Visible.	131
4.4.4.2. Microscopia óptica.	132
4.4.4.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	134
4.4.4.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	136
4.5. Sistema sílice-melaza	139
4.5.1. Análisis de suspensiones.	139
4.5.1.1. Comportamiento eléctrico.	139
4.5.1.2. Potencial zeta.	140
4.5.2. Análisis de polvos.	141
4.5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	141
4.5.2.2. Difracción de rayos X.	142
4.5.3. Recubrimiento de sustratos metálicos: Espectroscopia de descarga de chispa (GDS).	143

4.5.4. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	145
4.5.4.1. Espectroscopia UV-Visible.	145
4.5.4.2. Microscopia óptica.	145
4.5.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	146
4.5.4.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).	148
4.6. Sistema sílice-plata-melaza	152
4.6.1. Análisis de suspensiones.	152
4.6.1.1. Comportamiento eléctrico.	152
4.6.1.2. Potencial zeta.	153
4.6.2. Análisis de polvos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	154
4.6.3. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de Voltaje.	155
4.6.3.1. Espectroscopia UV-Visible.	155
4.6.3.2. Microscopia óptica.	156
4.6.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).	158
4.6.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	162
4.7. Control de intensidad de corriente.	166
4.7.1. Microscopia Óptica.	166
4.7.2. Microscopia de Fuerza Atómica.	168
4.8. Aplicaciones a materiales de formas diversas.	171
Capítulo 5. Conclusiones	172
Capítulo 6. Perspectivas.	175
Bibliografía	176
Anexo I. Coeficientes de formación y constantes de formación para los productos de la hidrólisis.	
Distribución de especies.	186
Anexo II. Descripción del programa de simulación para la distribución de especies.	
	188
Anexo III. Fundamento de la Amplitud Sónica Electrocinética (ESA).	196
Anexo IV. Características de la Espectroscopia de Descarga de Chispa. (GDS)	199
Congresos.	202
Artículos.	204

Lista de figuras.

	Página
1	Celda electroquímica empleada en la elaboración de electro depósitos [40]. 14
2	Concentración debido a Polarización [40] 16
3	(a) Distribución de iones y dipolos en la doble capa eléctrica. (1) Cationes, (2) aniones, (3) aniones adsorbidos específicamente, (4) aditivos adsorbidos, (5) dipolos de agua adsorbidos, (6) electrones. (b) El potencial en función de la distancia de la doble capa difusa [correspondiente a (a)] medido desde la superficie metálica [40]. 18
4	Fenómenos electroquímicos involucrados durante la deposición electroforética [54]. 24
5	Diagrama V vs T para vidrio en donde se presentan las fases del mismo. 25
6	Representación de la molécula de sílice mostrando la formación de tetraedros. 26
7	Representación esquemática de tetraedros de SiO ₄ adyacentes mostrando el ángulo de enlace Si-O-Si. Círculos cerrados=Si, círculos abiertos=O. (b) Distribución de ángulos de enlace en sílice fundida y cristobalita cristalina. [61] 27
8	Representación de la red de SiO ₂ , a) cristal y b) amorfo. 28
9	(a) Representación esquemática de la estructura del silicato de sodio. [62] y rompimiento del enlace Si-O-Si por la adición de Na ₂ O. (b) Estructura de B ₂ O ₃ con Metales alcalinos. (c) Estructura de SiO ₂ con sodio y calcio. 29
10	Termograma (DTA y TG) para la sílice coloidal SNOWTEX®. 36
11	Representación de hidratos derivados de SiO ₄ tetraédrico [62] 38
12	a) y b) Ejemplo de aniones silicato cíclicos, c) anión silicato de forma laminar idealizada, d) Distribución de tetraedros de AlO ₄ y de SiO ₄ , la cuál permite la formación de cavidades cúbico octaédricas en ciertas zeolitas y feldespatos, y e) Anión de un silicato de cadena lineal. 39
13	. Espectro de absorción de las especies Fe(III). A partir de los datos de Turner y Miles [72] y Milburn y Vosburgh [73]. 44
14	Descomposición enzimática de la melaza así como hidrogenación de palatinosa a diferentes pH. 48
15	Objetos después del proceso de plateado. 49
16	La distancia de separación existente entre dos partículas define el potencial de atracción Van der Waas (1/x ⁶) 53
17	Representación de dipolos, a) permanentes, b) inducido, y c) inducción resonante. 54
18	Diagrama de la doble capa difusa presente en una partícula solvatada [87]. 59

19	Grupo coloidal para las partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en sol.	59
20	Sugiere el concepto de la doble capa como un capacitor plano paralelo, un plano es formado por cargas del cuerpo sólido y el otro por cargas localizadas en el líquido. La parte interna comienza con la adsorción de una monocapa de iones contrarios, y la capa externa, una región difusa.	60
21	Diagrama de flujo para la preparación de suspensiones de sílice	65
22	Diagrama de flujo para la obtención de recubrimientos y la celda electroforética empleada.	68
23	(a) Diagrama de distribución de especies para SiO_2 hidratada. (b) Representación de distribución de carga de una proteína [89]	72
24	Diagrama de distribución de especies para SiO_2 hidratada permitiendo precipitación	72
25	Comportamiento eléctrico de la suspensión de sílice. (a) Comercial, y (b) desestabilizada	75
26	Termograma ADSC para polvo SiO_2 . a) Total, b) Reversible, y c) Irreversible.	79
27	Difractograma de SiO_2 a diferentes temperaturas.	80
28	Imágenes de láminas de cobre con depósito de sílice con y sin aplicación de campo eléctrico envejecidos durante 2 años en condiciones ambientales	81
29	Imágenes de lámina y placa de cobre después de la prueba de comportamiento eléctrico de las suspensiones empleadas en el presente trabajo.	82
30	Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice sobre cobre. a) Sin campo eléctrico, b) Con campo eléctrico.	83
31	Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.	83
32	Imagen SEM de muestra analizada por la técnica GDS, en donde se empleo a) Acero inoxidable y b) Cobre como sustratos.	85
33	Análisis químico semicuantitativo en diversos puntos de un recubrimiento sobre acero después de analizar la muestra en GDS	85
34	Análisis químico semicuantitativo en diversos puntos de un recubrimiento sobre lámina de cobre después de analizar la muestra en GDS	86
35	Masa depositada de sílice sobre sustrato no conductor a 100°C .	88
36	Diagrama de disolución/erosión en función del tiempo para los recubrimientos de sílice por inmersión y aplicación de campo eléctrico: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1}	89
37	a) Espectro de absorción UV-visible para recubrimientos de sílice obtenidos con una intensidad de corriente de 50mA y tratamiento térmico a 60°C . b) Espectros de	90

	absorción UV-visible para las soluciones de NaOH, KOH y Na ₂ CO ₃	
38	Micrografías de los recubrimientos de sílice. a) Inmersión, b) 10 seg, 1 V cm ⁻¹ , c) 30 seg, 1 V cm ⁻¹ , d) 10 seg, 2 V cm ⁻¹ , y e) 30 seg, 2 V cm ⁻¹ Con tratamiento térmico a 100°C.	92
39	Micrografías de recubrimientos de Sílice mostrando superficie atacada durante 90 min. Con tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ : b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm ⁻¹ : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	94
40	Micrografías de recubrimientos de Sílice mostrando superficie atacada durante 90 min. Con tratamiento térmico a 100° C. a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ : b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm ⁻¹ : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	95
41	Imágenes de SEM para los recubrimientos de sílice obtenidos por inmersión sinterizados a 100°	96
42	Imagen de SEM para el recubrimiento de sílice obtenido por inmersión sinterizado a 100° C después de aplicar una disolución-erosión.	96
43	Imágenes de recubrimientos vía electrodeposito con un tiempo de deposición de 60s y tratados térmicamente a 100°C, a) 1 V cm ⁻¹ y b) 2 V cm ⁻¹	97
44	Imágenes de recubrimientos con aplicación de campo electrico con un tiempo de deposición de 60s y tratados térmicamente a 100°C observados a 10,000 aumentos, a) 1 V cm ⁻¹ y b) 2 V cm ⁻¹	97
45	Análisis químico del recubrimiento de sílice. a) Análisis de la matriz y b) análisis de partículas presentes en la superficie del recubrimiento.	98
46	Distribución de especies para el sistema SiO ₂ -Ag ⁺ (a) Sin precipitados, y (b) con precipitados.	99
47	Comportamiento eléctrico de la suspensión de SiO ₂ -Ag ₂ O.	100
48	Termograma ADSC para los polvos de la suspensión de SiO ₂ -Ag ₂ O. a) Antes, y b) Después del aplicar un campo eléctrico.	102
49	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag ₂ O obtenidos por inmersión a diferentes temperaturas.	103
50	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag ₂ O obtenidos por inmersión y bajo la influencia de un campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ a diferentes temperaturas.	105
51	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag ₂ O obtenidos por	105

	inmersión y bajo la influencia de un campo eléctrico de 2 V cm^{-1} a diferentes temperaturas.	
52	Micrografías de recubrimientos de sílice- Ag_2O . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Tratadas térmicamente a 300° C .	106
53	Micrografías de recubrimientos de sílice- Ag_2O . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplico tratamiento térmico de 500° C .	107
54	Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O después de 24 horas de preparación. Con tratamiento térmico a 300° C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 60 seg., y con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : d) 10 seg., y e) 60 seg.	109
55	Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O después de 24 horas de preparación. Con tratamiento térmico a 500° C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 60 seg., y con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : d) 10 seg., y e) 60 seg.	110
56	Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100° C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	111
57	Imágenes de muestras tratadas a 100° C observados a 20000 aumentos. a) Inmersión y b) 60 seg., 1 V cm^{-1}	112
58	Imagen MEB de recubrimiento de sílice- Ag_2O con influencia de campo eléctrico.	112
59	Imágenes de muestras tratadas a 500° C con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} a) 3500 aumentos y b) 10,000 aumentos.	113
60	Imágenes de muestras tratadas a 500° C con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} a) 3500 aumentos y b) 20,000 aumentos.	113
61	Imágenes de análisis químico para muestras tratadas a 100° C . a) Inmersión; 1 V cm^{-1} y 60 seg. b) matriz y c) partícula.	114
62	Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$ (a) Sin precipitación, (b) con precipitación.	115
63	Comportamiento eléctrico de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$	116
64	Efecto del incremento de Ca^{+2} al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial Zeta versus Peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus Peso aditivo.	117

65	Termograma DSC para los polvos de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$. a) Antes, y b) Después del aplicar un campo eléctrico.	118
66	Imágenes de láminas de cobre con depósito de sílice con Ca^{+2} con y sin aplicación de campo eléctrico envejecidos durante 48 meses en condiciones ambientales.	119
67	Masa depositada de sílice- Ca^{+2} sobre sustrato no conductor a 100°C .	120
68	Perdida de peso para el sistema sílice- Ca^{+2} sobre sustrato no conductor a 100°C . a) 1 V cm^{-1} , b) 2 V cm^{-1} .	121
69	Micrografías de recubrimientos de sílice- Ca^{+2} a) Inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg. y c) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: d) 10 seg. y e) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 100°C .	122
70	Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ca^{+2} mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100°C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	123
71	Imagen de sílice- Ca^{+2} por inmersión tratada a 100°C .	124
72	Imagen de sílice- Ca^{+2} con aplicación de a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1} tratadas a 100°C .	124
73	Análisis químico del recubrimiento de sílice- Ca^{+2}) Análisis de la matriz y b) análisis de partícula presente en la superficie del recubrimiento elaborado con aplicación de campo eléctrico.	125
74	Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (a) Sin precipitación, (b) con precipitación.	126
75	Comportamiento eléctrico de la suspensión de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	127
76	Efecto del incremento de Fe^{+3} al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.	128
77	Termograma DSC para los polvos de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a) Antes, y b) Después de aplicar un campo eléctrico.	129
78	Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-hierro sobre cobre, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.	130
79	Diagramas QDP para los recubrimientos de sílice-hierro sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.	121
80	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Fe_2O_3 obtenidos por inmersión y con la aplicación de campos eléctricos de: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1} con tratamiento térmico a 100°C .	132

81	Micrografías de recubrimientos de sílice-Fe ₂ O ₃ . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm ⁻¹ con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplico tratamiento térmico de 100° C.	133
82	Micrografías de recubrimientos de Sílice-Fe ₂ O ₃ en recubrimientos después de 24 horas de su elaboración. a) Inmersión, y aplicando campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ : b) 20 seg., c) 40 seg., y d) 60 seg. con tratamiento térmico a 100° C. Con campo eléctrico de 2 V cm ⁻¹ , e) 20 seg. y f) 40 seg. con tratamiento térmico de 200° C.	134
83	Micrografías de recubrimientos de Sílice-Fe ₂ O ₃ mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100° C. a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm ⁻¹ : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm ⁻¹ : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	136
84	Imágenes de la muestra obtenida por inmersión a 100° C. a) 500 y b) 10000 aumentos. Térmicamente tratado a 100° C.	137
85	Imágenes SEM para el sistema sílice-hierro con aplicación de campo eléctrico. 1 V cm ⁻¹ , a) 3500 y b) 20000 aumentos; 2 V cm ⁻¹ , c) 3500 y d) 20000 aumentos. Térmicamente tratado a 100° C.	137
86	Imágenes SEM para el sistema sílice-hierro con aplicación de campo eléctrico y tratamiento térmico de 500° C. a) 1 V cm ⁻¹ a 15000 aumentos, y b) 2 V cm ⁻¹ a 20000 aumentos.	138
87	Análisis químico para el sistema sílice-hierro. Recubrimientos con tratamiento térmico a 100° C: a) inmersión, b) partícula formada con campo eléctrico. Con tratamiento térmico a 500° C: c) matriz y d) partícula con aplicación de campo eléctrico 1 V cm ⁻¹	138
88	Comportamiento eléctrico de la suspensión de SiO ₂ -Melaza.	139
89	Efecto del incremento de Melaza al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.	140
90	Termograma DSC de polvos. A) Melaza; SiO ₂ -Melaza b) antes y c) después de aplicar un campo eléctrico	141
91	Difractograma de la suspensión de SiO ₂ -Melaza con los correspondientes patrones de difracción correspondientes a sacarosa, fructosa y oxido de silicio y etilenamina.	143
92	Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-melaza sobre cobre, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.	143
93	Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-melaza sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.	144

94	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice-melaza obtenidos por inmersión y con la aplicación de campos eléctricos de: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1} .	145
95	Micrografías de recubrimientos de Sílice-Melaza. a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 100° C .	146
96	Micrografías de recubrimientos de Sílice-Melaza mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplicó un tratamiento térmico de 100° C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.	147
97	Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza por inmersión tratada a 100° C . a) 3500 y b) 20000 aumentos.	148
98	Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} tratada a 100° C . a) 3500 y b) 20000 aumentos.	149
99	Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} tratada a 500° C . a) 3500, b) y c) 20000 aumentos.	149
100	Composición química del recubrimiento del sistema sílice-melaza por inmersión.	150
101	Composición química del recubrimiento del sistema sílice-melaza con aplicación de campo eléctrico. a) 100° C y b) 500° C .	151
102	Comportamiento eléctrico de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Ag}_2\text{O-Melaza}$.	152
103	Efecto del incremento de Melaza y Ag^+ al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.	153
104	Termograma DSC para los polvos de la suspensión de $\text{SiO}_2\text{-Ag}_2\text{O-melaza}$, a) Antes, y b) antes de aplicar un campo eléctrico.	154
105	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice- $\text{Ag}_2\text{O-Melaza}$ obtenidos por inmersión a diferentes temperaturas de tratamiento	155
106	Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice $\text{Ag}_2\text{O-Melaza}$ obtenidos por inmersión bajo la influencia de campo eléctrico de: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1}	155
107	. Micrografías de recubrimientos de Sílice- $\text{Ag}_2\text{O-Melaza}$. a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 300° C .	157
108	Micrografías de recubrimientos de Sílice- $\text{Ag}_2\text{O-Melaza}$. a) inmersión. Con aplicación	158

de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 500° C .

- 109 Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza. Se aplicó un tratamiento térmico de 300° C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. 160
- 110 Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza. Se aplicó un tratamiento térmico de 500° C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. 161
- 111 Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplicó un tratamiento térmico de 100° C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. 162
- 112 Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza obtenida por inmersión y tratada térmicamente a 500° C . a) 1500 y b) 10000 aumentos. 163
- 113 Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza con campo eléctrico 1 V cm^{-1} y tratada térmicamente a 500° C . a) 1500 y b) 10000 aumentos. 164
- 114 Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza con campo eléctrico 2 V cm^{-1} y tratada térmicamente a 500° C . a) 1500 y b) 10000 aumentos. 164
- 115 Composición química del recubrimiento del sistema sílice-plata-melaza con aplicación de campo eléctrico. a) Matriz, b) filamento, y c) sal. 165
- 116 Imágenes de recubrimientos del sistema sílice con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min. 166
- 117 Imágenes de recubrimientos del sistema sílice- Ag_2O con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min. 167
- 118 Imágenes de recubrimientos del sistema sílice-Melaza con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min. 168
- 119 Imágenes MFA para recubrimientos de sílice con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min. 169
- 120 Imágenes MFA para recubrimientos de sílice- Ag_2O con control de intensidad de 170

	corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.	
121	Imágenes MFA para recubrimientos de sílice-melaza con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.	170
122	Deposito de sílice sobre sustratos de cobre con formas diversas.	171
123	Celda empleada en la determinación de ondas sonoras para la técnica ESA.	197
124	a) Huella de análisis, b) ilustración del proceso de erosión, c) soporte del GDS para la muestra y e) ejemplo de perfiles de composición.	

Lista de Tablas.

	Página	
1	Comparación entre procesos de deposición en vacío y acuosa.	13
2	Valores de conductividad de algunas muestras típicas.	19
3	Ejemplos de factores X_i para el cálculo de las propiedades de un vidrio a partir de la composición en fracción peso.	34
4	Número de coordinación y fuerza de enlace de diversos óxidos [62]	34
5	Composición química de algunos vidrios y pinturas [62].	35
6	Datos sobre la hidratación de los iones acuosos [65, pp. 317].	40
7	Resumen de hidrólisis de Ag^+ a 25° C. $\text{Log } Q_{xy} = \text{Log}K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I^{1/2}) + bm_x$	41
8	Resumen de la hidrólisis de Fe^{+3} a 25° C. [68, pp 235] $\text{Log } Q_{xy} = \text{log } K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I^{1/2}) + bm_x$	45
9	Se muestra la composición de melaza de acuerdo a Rampa [75] y temperaturas de fusión y ebullición de los componentes de acuerdo a Perry [78].	46
10	Puntos de fusión y ebullición de algunos componentes orgánicos de la melaza [78]	47
11	Comparación entre las concentraciones de cationes de diferente carga para promover coagulación del sistema].	62
12	Comparación de parámetros electrocinéticos de la suspensión de sílice modificada con respecto a la sílice comercial.	76
13	Rugosidades obtenidas para los recubrimientos de sílice con disolución de sales.	93
14	Resultados de rugosidad y distancia valle-pico (Å) para muestras de sílice-plata tratadas térmicamente a 300 y 500° C.	108
15	Rugosidades obtenidas para los recubrimientos de sílice- Ag_2O .	159
16	Sistemas coloidales de acuerdo a la simulación de especies químicas presentes.	187
17	Comparación de parámetros electrocinéticos de los diferentes sistemas estudiados en el presente trabajo de tesis.	187

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN.

Los sistemas coloidales presentan carga superficial, la cual se obtiene de tres formas principalmente, que permite el acercamiento de partículas de carga contraria y se ubiquen en el contorno del coloide originando una capa eléctrica. Este comportamiento permite que la partícula sea factible de polarizarse y sea orientada bajo el efecto de un campo eléctrico. Las propiedades de las suspensiones definen el proceso por el cual se pueden obtener recubrimientos de las partículas suspendidas. Los procesos que se involucran directamente con el efecto de un campo eléctrico se dividen en dos: electrolítico y electroforético. Estos procesos consideran propiedades como conductividad, la participación de iones y/o moléculas, velocidades de deposición, características del recubrimiento que se obtiene, etc. Cuando se tiene una combinación de las características mencionadas se presentan ambos procesos en donde uno de ellos prevalece sobre el otro. En los sistemas coloidales se tienen partículas con carga superficial donde el espesor de capa eléctrica define la estabilidad del coloide, es decir, el tiempo que tardará el sistema en coagular y precipitar posteriormente. La incorporación de compuestos iónicos modifica el espesor de la capa eléctrica y por tanto el tiempo de coagulación se modifica. Mediante mediciones como potencial zeta, se puede conocer el potencial necesario que requieren dos partículas para aproximarse lo suficiente y establecer un enlace entre las dos y dar por resultado una partícula de mayor tamaño.

Los cationes, dependiendo de la carga, propician la formación de enlaces Si-O, los reducen o bien pueden actuar de ambas formas lo cual depende de la capacidad del catión a formar múltiples interacciones tanto en forma de enlaces covalentes así como atracciones electrostáticas.

Dentro de la literatura no se tienen estudios amplios del efecto de diferentes cationes sobre las redes de Si:O. Se conoce que cierto tipo de óxidos promoverán la formación de enlaces o rompimiento, sin embargo, pero no se presenta el efecto de estos en la compactación de la matriz de los materiales vítreos y por tanto no se asigna propiedades microscópicas, solamente características macroscópicas del material obtenido. De esta forma se pueden obtener materiales resistentes a calor, a ataques químicos, etc. Por tanto no hay publicaciones del efecto de la adiciones de cationes en sistemas vítreos bajo la influencia de campo eléctrico lo cual amplia el

número de aplicaciones que se pueden obtener para estos sistemas. Los materiales obtenidos con campo eléctrico generalmente se tratan de algún óxido libre de impurezas por la sencilla razón de la interacción de las impurezas con la partícula a depositar lo cual incrementa el número de variables a controlar en el proceso.

En el proceso de inmersión, técnica usada ampliamente para el depósito de sílice, se presenta el inconveniente de requerir superficies homogéneas, planas, libres de cavidades las cuales originando defectos en el recubrimiento cuando éste es sinterizado. Los espesores que se obtienen son menor a 1 micrómetro lo cual requiere de un control adecuado de las variables del proceso además del costo que involucra el empleo de materiales con mínimas impurezas.

Dentro de las referencias estudiadas no se presenta la composición y efecto de un campo eléctrico en el recubrimiento con lo cual no se tiene un amplio conocimiento del efecto real de campo en los sistemas empleados.

El presente trabajo se realizó empleando materiales con impurezas, grado industrial, lo cual reduce los gastos de inversión así como los de operación ya que requiere de materiales de fácil acceso y de bajo precio capaz de producir materiales uniformes y reproducibles.

Se presenta el estudio de las suspensiones empleadas que definen un comportamiento característico bajo la influencia de campo eléctrico. De esta manera se puede observar la modificación de la doble capa eléctrica incrementándola o compactándola afectando directamente el tiempo de coagulación.

De esta manera se presenta este trabajo con la finalidad de relacionar las características de las partículas de sílice, en forma coloidal, con la estructura interna y morfología superficial de los recubrimientos obtenidos bajo la influencia de campos eléctricos de intensidad controlada.

Dentro de las contribuciones del trabajo se proponen las bases para aplicaciones a materiales de diversas formas y acabados superficiales que dificultan la aplicación de recubrimientos por otras técnicas.

1.1. ANTECEDENTES.

La aplicación de campos eléctricos para la fabricación de nuevos materiales y productos, especialmente para la producción de diversos recubrimientos, crece continuamente. Se han encontrado una amplia gama de aplicaciones para procesos que hacen uso de campos eléctricos sobre materiales dispersos cargados eléctricamente. Un ejemplo de estos procesos es la electro deposición de materiales encargados de la apariencia final de una pieza tal como lo es el cromado. Cuando se emplean campos eléctricos sobre suspensiones se tienen generalmente dos procesos, uno para aquellos en donde se tiene presencia de iones, alta conductividad, reacciones, etc. que es llamado Deposito Electrolítico (ELD) y otro Electroforesis (EPD), que es el movimiento direccional de partículas cargadas o macroiones bajo la influencia de un campo eléctrico en un líquido. Este último proceso fue descubierto aproximadamente dos siglos atrás pero sus aplicaciones, en particular para producir recubrimientos, comenzó cerca de 1920. La limitada variedad de polímeros (varios polímeros conductores no habían sido sintetizados en esa década) y la pobre estabilidad del sistema disperso evitaron cualquier uso extenso de electroforesis en la producción de recubrimientos [1].

Vakarelski et al [2] encontró que las fuerzas de adhesión entre sílice y substratos de mica dependen no solo de la concentración del electrolito sino también de la entalpía de hidratación del catión (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) y del tiempo de contacto de la partícula con el substrato. Se sugirió que la fuerza de adhesión es relacionada fuertemente a la estructura de la capa de cationes y moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie: se obtiene una fuerza de adhesión fuerte cuando cationes altamente hidratados (Li^+ , Na^+) son absorbidos para formar una capa gruesa pero débilmente absorbida, mientras la fuerza de adhesión débil es observada cuando cationes pobremente hidratados (Cs^+ , K^+) son absorbidos para formar una capa delgada pero fuertemente adsorbida.

Stein [3] muestra que en algunos casos (SiO_2 después de mantener contacto corto con agua a temperatura ambiente; CaSiO_3) la capa hidratada no existe. Aplicó éstos resultados a los conceptos para explicar los potenciales de electrodo vítreos.

Moriya [4] muestra que el vapor de agua se infiltra en los vidrios de sílice para formar vidrios hidratados. Los factores que afectan directamente la velocidad de infiltración (R) fueron investigados usando vidrios de los sistemas $\text{Na}_2\text{O}---\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}---\text{MO}---\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}---\text{M}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O}---\text{MgO}---\text{M}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2$. Se encontro que R es mayor en los vidrios que contienen

más Na_2O en el sistema $\text{Na}_2\text{O}\text{---}\text{SiO}_2$ y que decrece por la sustitución de MO o $\text{M}_2'\text{O}_3$ por Na_2O con independencia del tipo de M o M' . Se observó que el agua se infiltra en dos tipos: molecular y silanol.

La afinidad de adsorción, estudiada por Malati [5], entre los iones Cs^{+1} y sílice precipitada es apreciablemente mayor que los iones Na^{+1} . El mecanismo intercambio iónico entre $\text{H}^{+1}_{\text{aq}}$ en la capa externa de Helmholtz y $\text{M}^{+1}_{\text{aq}}$ en solución es estudiado. Los cationes hidratados son considerados con sitios superficiales negativos por fuerzas electrostáticas. La adsorción de iones Cs^{+1} y Na^{+1} sobre sílice es exotérmica.

Cuando se presenta exposición de sílice y silicatos vítreos a ambientes acuosos se presentan efectos de disolución, fractura debida a stress-corrosión, etc. Bunker [6] menciona las reacciones que corroen los vidrios en agua incluyen hidratación, hidrólisis y condensación así como proceso de intercambio iónico lo cuales dependen del pH de la solución, composición, temperatura y nivel de stress.

La química de los sistemas acuosos de sílice, la cual es regulada por los procesos disolución/precipitación, complejación de cationes y aniones en la fase acuosa y complejación de cationes y aniones en la interfase partícula-agua, es estudiada por Sjöberg [7]. La disolución de sílice es fuertemente dependiente del pH en que el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) se forma a valores de $\text{pH} \leq 9$. Para soluciones mas alcalinas, se forman monosilicatos ($\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) y polisilicatos. La composición y estabilidad de estos polisilicatos no se ha entendido completamente. Los datos termodinámicos describen propiedades ácido/base, así como catión (ión metálico) y anión por las reacciones adsorción/desorción presentes. Las propiedades ácidas de la superficie de sílice han sido descritas por una constante de acidez para los grupos superficiales SiOH con $\text{pK}_a=6.8$.

La distribución de especies de un gel fabricado a partir de una solución de silicato de sodio soluble con secado a 80°C , es idéntico a la distribución inicial de la solución. Cuando se calienta el gel a temperaturas $\geq 80^\circ \text{C}$ se promueve la polimerización resultando en una distribución comparable a la de los vidrios de silicato de sodio. Los análisis de RMN para ^{23}Na muestran la presencia de dos diferentes ambientes con sodio primario: uno con pequeña interacción cuádruple que prevalece a temperatura ambiente y otra con gran interacción cuádruple que ocurre en geles secados a altas temperaturas [8].

Las interacciones de la sílice *fume* en soluciones de hidróxido de calcio, descritas por Mitchell [9], se presentan las formas de aglomerados recubiertos con silicato de calcio amorfo hidratado.

Se estudio la incorporación de sílice con hidróxido de calcio y cemento Pórtland y se observo dificultad en la dispersión de la sílice debido a la formación de aglomerados altamente unidos.

Los diferentes óxidos adquieren hidrataciones diferentes, por ejemplo, se tiene carga posita para el caso de δ -alumina y titania que adquieren carga posita en las suspensiones en alcohol y por lo tanto emigran al cátodo donde se pueden colocar fibras de carbón y acero inoxidable para ser recubiertos [10].

El fenómeno de transporte electroforético en un campo eléctrico es de singular utilidad para el análisis de mezclas proteínicas complejas que fue establecido por primera vez por Tiselius en la década de 1930's. Se ha encontrado una gran utilidad de esta técnica en el área médica y biológica en general, cuya aplicación ha sido mayoritaria, ya que permite detectar lipoproteinemias, importante en la detección de síntomas tempranos de arteroesclerosis; entre otras grandes aplicaciones [11].

La técnica de deposición electroforetica fue establecida para sintetizar composites laminares, fibras de reforzamiento y funcionalmente graduados [12,13]. Se han obtenido recubrimientos de diversos óxidos tales como NiO, Al₂O₃, TiO₂, SiC, etc. a partir de baños acuosos y no acuosos y ha mostrado ser un proceso económico y eficiente para obtener depósitos de espesor homogéneo [14, 15, 16, 17, 18].

Se ha recomendado EPD para diversos procesos debido a que es completamente controlable en la concentración de material en el baño (CMC), intensidad de corriente y tiempo [19]. Sin embargo, la técnica no ha sido explorada para depósitos de vidrios preparados o recubrimientos vidrio-cerámico sobre substratos metálicos a partir de baños acuosos. Solamente Datta [20] presenta depósitos de vidrio cerámico sobre sustratos de vidrio en donde observó que la velocidad del depósito electroforético a partir de suspensiones acuosas es dependiente del número total de partículas presentes en el baño, de la corriente que pasa a través de los electrodos, y del tiempo. Sin embargo, con el incremento del tiempo de depósito, el cátodo (electrodo de depósito) es protegido por más y más capas de depósito lo cual resulta en una caída de voltaje efectiva que retarda el proceso de depósito adicional.

Dentro de los estudios que se han realizado se encuentra el de resistencia a la abrasión de películas de vidrio cerámico sobre acero, el cual se aplica por procesos convencionales [20,21] y que incrementan el tiempo de vida de láminas empleadas en máquinas [22]. Sin embargo el

proceso de aplicación convencional, como el rociado o bien inmersión, no pueden mantener la tolerancia dimensional crítica requerida para componentes de ingeniería de precisión.

Hamaker [23] empleo diferentes medios orgánicos para suspender sales de bario, calcio, magnesio, etc. en concentraciones menores de 12 g/cc, a voltajes de 20-310 V con tiempos máximos de deposición de 40 segundos.

El gran inicio de la electroforesis, la llamada “explosión electroforetica” se inició cuando, en los años 60’s, se sintetizaron agentes especiales que forman la película llamados polielectrolitos. La gran estabilidad de estos sistemas, la posibilidad de sintetizar agentes formados de película negativos y positivos, y por tanto la deposición tanto en el ánodo como en el cátodo, permitieron ampliar las aplicaciones de esta técnica en la industria automovilística, maquinaria para agricultura y otras industrias [1].

Se han realizado muchos trabajos en el campo de la electrodeposición de películas orgánicas formadas desde baños acuosos. Debido a la importancia de esta técnica se han publicado varios libros desde hace algunos años [24, 25, 26]. La electrodeposición de películas es una forma radicalmente nueva en la aplicación de pinturas que, en conjunción con otras operaciones, resulta un mejoramiento notable para la protección a la corrosión. En esta área se tienen cuatro pasos fundamentales: 1) pretratamiento del metal, 2) electro deposición, 3) enjuague o lavado y 4) consolidación. [27]

Existen diversos trabajos en donde se tiene una descripción tanto del proceso como del equipo empleado pero la mayoría de ellos se hace en medios orgánicos tratando de evitar la complejidad de un sistema acuoso. La flexibilidad del proceso permite el uso tanto de medios orgánicos como acuosos. La diferencia entre la selección de uno u otro estriba en el control que requiere cada uno principalmente en cuanto a la intensidad del campo eléctrico; ya que en medios acuosos se puede promover la hidrólisis del agua. Ferrari [28], quien empleó ácido carbónico soportado en polielectrolito, aplicó intensidades de corriente en el rango de 10 a 80 mA para tiempos de deposición arriba de 10 min. Se observó que cuando un depósito se realiza el voltaje incrementa. Así, la evolución del voltaje está directamente relacionada con el crecimiento durante el depósito. Las condiciones eléctricas impuestas al sistema determinaron las características del depósito y determinaron que 50 mA era la corriente más adecuada para realizar este tipo de depósito.

Wang y col. propusieron una nueva técnica para la producción de recubrimientos compuestos cerámico / cerámico y metal / cerámico por procesos electroquímicos [29]. La técnica combina

dos métodos de deposición electroquímica: la deposición electroforética (EPD) y deposición electrolítica, las cuales pueden producir capas de composites uniformes y de espesor controlado sobre sustratos metálicos y cerámicos a temperatura ambiente con equipo de bajo costo. Existen algunas complicaciones con este proceso; se requieren altas temperaturas de sinterizado y además ocurre la reducción de volumen durante el sinterizado que conduce a la formación de fracturas en el enlace del recubrimiento al sustrato metálico. En el caso en que se emplea agua como medio de suspensión se tiene el inconveniente de tener electrolisis de la misma, lo que interfiere con la calidad de la película depositada a altos voltajes. En el caso de medios orgánicos no se puede lograr la deposición de óxidos debido a la baja cantidad de iones libres existentes en un solvente orgánico puro. Se observó que mezclas de etanol y agua destilada 1:1 en volumen, no presentaban un sistema coloidalmente estable al tratar de suspender partículas de PSZ/Al, al realizar mezcla de etanol/acetilacetona observaron una seria sedimentación al realizar el depósito por tiempos prolongados. Se observó una pequeña transformación de fase en las partículas de PSZ durante la molienda con bolas, esto indica que los aglomerados no fueron dispersados en la suspensión y por lo tanto la molienda fue ineficiente en la reducción del tamaño de partícula [30]. Dentro de la aplicación de EPD a sistemas coloidales se tienen depósitos de diversos óxidos tales como ZrO_2 , Ta_2O_5 y PZT pero a partir de medios acuosos con lo cual se extiende la gama de aplicaciones a este tipo de procesos para recubrimientos de buena calidad y con un alto control del mismo.

Zhitomirsky [31] realizó electrodepositos catódicos de TiO_2 , ZrO_2 y $PbZrO_3$ a partir de N,N-dimetilformamida (DMF). Se observó la viabilidad de la preparación de zirconio y $PbZrO_3$ a partir de nitrato de plomo y nitrato de zirconio. Se logró el depósito de TiO_2 a partir de la mezcla de DMF y agua.

Cuando un gradiente de potencial eléctrico es aplicado entre los electrodos se pueden dirigir partículas cerámicas dentro de poros los cuales están cerrados la terminal lejana sin permitir permeación de fluidos. Se pueden identificar tres mecanismos: la fuerza de arrastre hidrodinámico ejercido sobre las partículas debido al flujo electroosmótico del solvente dentro de los poros, la fuerza electroforética ejercida sobre las partículas, y la fuerza browniana estocástica debido a fluctuaciones térmicas de las moléculas de solvente. Mientras se encuentren sujetas a estas fuerzas, las partículas pueden alcanzar las paredes de los poros y, por medio de fuerzas de Van der Waals, ser capturadas y depositadas sobre las paredes [32].

Ferrari [33] propone electrodos de zinc para los depósitos de alúmina en donde observó que la evolución del espesor de las películas gruesas se desvían del comportamiento lineal de Hamaker para largos periodos de depósito electroforetico y altas densidades de corriente, el cual hace difícil de controlar el espesor y afecta la confiabilidad. La cantidad de contaminación metálica es causada por corrosión en el electrodo y puede ser controlado por las condiciones eléctricas empleadas. También se tiene la opción de cambiar las propiedades de la mezcla para afectar la cantidad de contaminación metálica.

Se han realizados estudios de la cinética de electrodeposición de plata en acero inoxidable [34]. Este estudio es muy importante ya que se presentan las diversas formas que adquieren estos depósitos metálicos sobre el substrato. Se empleó acero inoxidable tipo 304 a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 (0.65N) y sobre potenciales catódicos entre -3 y -100 mV en los cuales a simple vista no se observa desprendimiento de hidrógeno. Con estas condiciones se favorece la obtención de dendritas, que tienen características adecuadas para su empleo como catalizador.

Li [35] depositó nanopartículas de plata estabilizado por ligandos (LSSN), dichas partículas fueron sinterizadas por el método de reducción fotoquímica. Las condiciones de sinterizado de LSSN, como tiempo de irradiación durante la síntesis y la concentración del surfactante, afectan la formación de los depósitos de las nanopartículas de plata. La baja concentración del surfactante forma una película de sílice monocristalino mejor.

Se ha depositado nanopartículas de plata sobre esferas de sílice en dos pasos: adsorción de iones Sn^{+2} sobre la superficie de las partículas de sílice y un segundo paso que comprende la adición de iones Ag^{+1} , los cuales son reducidos y simultáneamente adsorbidos sobre la superficie, mientras Sn^{+2} se oxida a Sn^{+4} . Se repite el proceso hasta obtener el recubrimiento deseado [36].

La diversidad de los procesos con paso de corriente ha dado lugar a la búsqueda de materiales híbridos (orgánico-inorgánico) con mejores propiedades que las obtenidas por procesos convencionales, tal como reacción en masa. Castro y col. [37] realizaron recubrimientos híbridos de trimetil etoxi silicato/tetra etil ortosilicato (TMES/TEOS) con adición de partículas coloidales. Propusieron un nuevo procedimiento para elaborar recubrimientos sobre metales libres de fracturas teniendo la función de agente protector. Se adicionaron partículas de NaSi acondicionando a un pH básico con NaOH. La suspensión usada contenía una alta cantidad de sólidos suspendidos con tamaño de partícula menor de los 100 nm. El material preparado tuvo buena estabilidad ya que a 5°C se comporta perfectamente de forma Newtoniana. Dicha

estabilidad se alcanza con el uso de diversos compuestos, como el etanol con el que se obtuvo la dilución de la solución inicial lo que representa mayor volumen de medio de suspensión sin partículas. Dicha dilución se refleja en el espesor de los recubrimientos obtenidos, conforme se reduce la cantidad de sólidos se reduce de igual manera el espesor del recubrimiento. El punto isoeléctrico típico de la sílice es cercano a un pH 2, las partículas dispersadas a pH 9-10 es de esperarse que tengan carga negativa y por lo tanto que migren hacia el ánodo. Después del secado se logró obtener un espesor máximo de 20 μm libre de fractura. No se presentó difusión de hierro desde el substrato. Mediante análisis de imágenes vía SEM no se detectó la formación de alguna estructura, debido a que al tamaño de partícula alrededor de 20 nm. Los estudios de la región anódica mostraron que la densidad de corriente de corrosión disminuyó cuatro órdenes de magnitud, de 10^{-6} a 10^{-10} A cm^{-2} . Se confirmó que si existe alguna porosidad remanente en el material, esta es muy cerrada y no hay interconexión entre poros.

El uso de la técnica de electrodeposición se ha llevado hasta el área de materiales híbridos. En esta área Zhitomirsky [38], empleando electrodeposición catódica, depositó nanopartículas de óxido de hierro *in situ* en matrices de polielectrolito obteniendo películas superparamagnéticas. La cantidad del material depositado, composición de la película y propiedades pueden variar con el tiempo de deposición y la concentración de polímero en las soluciones.

Los azúcares presentan transición vítrea cuando son expuestos a tratamientos térmicos así como caramelización. De acuerdo a la empresa Mettler-Toledo, el azúcar de caña presenta transición vítrea en 75.6° para azúcar anhidra, la mezcla con otros compuestos pueden actuar como plastificante y bajar el intervalo de temperatura de transición vítrea. Se reporta un valor de 94.6 J/g para el calor de cristalización pero no corresponde a la completa cristalización desde que el calor de fusión de la sacarosa completamente cristalina es de aproximadamente 130 J/g. El cambio correspondiente en el C_p es 0.31 J/g K.

Cuando se preparan geles de sílice y se secan a 50°C variando el tiempo de secado se observan picos endotérmicos debidos a la remoción de agua y alcohol adsorbida o condensada en los poros del gel [39]. Sin embargo, parte del agua se debe a los procesos de deshidratación y polimerización que toman lugar cuando la temperatura se incrementa durante la medición. Se observa claramente un decremento en el ancho e intensidad de los picos DSC cuando el tiempo de secado aumenta (la temperatura en que se presentan los picos se encuentra en el intervalo de $150\text{-}200^\circ\text{C}$)

1.2 HIPÓTESIS

Los sistemas coloidales son viables de sufrir polarización cuando se cuenta en la superficie cuentan con grupos expuestos que puedan inducir o redistribuir algún tipo de carga. La sílice coloidal puede adquirir carga por absorción superficial de grupos promotores de la misma y, por lo tanto, sufrir una orientación en el movimiento que describe en una suspensión lo cual reduce o inhibe un movimiento browniano bajo la influencia de un campo eléctrico. Esta orientación permite un refuerzo en la interfase sustrato/recubrimiento promoviendo un incremento en la adherencia debido a la formación de enlaces covalentes y/o interacciones tipo Van der Waals. La velocidad con que una partícula puede desplazarse en el medio de suspensión provoca la formación de espacios huecos dentro del depósito debido a la alta velocidad y al bajo tiempo en que puede alcanzar el electrodo y reorientarse sobre el mismo. Lo anterior provocará cierta porosidad y modificación superficial del depósito. La incorporación de cationes a la suspensión modifica las propiedades superficiales del coloide así como el tiempo de coagulación. Debido a la influencia del campo eléctrico se tendrá un mejor empaquetamiento de las partículas depositadas con relación al observado por el método de inmersión, dando lugar a mejores recubrimientos en cuanto apariencia, reducción de esfuerzos remanentes y mejor adherencia, entre otros parámetros.

1.3. OBJETIVOS

Con los antecedentes señalados y la hipótesis mencionada se buscará cumplir con los siguientes objetivos:

- ❖ Evaluar la posibilidad de depositar sílice coloidal comercial bajo la influencia de un campo eléctrico.
- ❖ Promover una desestabilización del sistema coloidal que permita un buen depósito manteniendo las características de un coloide estable.
- ❖ Determinar el tiempo de vida de un sistema sujeto a un campo eléctrico y determinar los procesos que se llevan a cabo durante los depósitos.
- ❖ Determinar la influencia de aditivos sobre la estructura del coloide.
- ❖ Determinar el comportamiento de las suspensiones obtenidas con y sin aditivos bajo la influencia de diferentes campos eléctricos y determinar tiempos máximos de uso de las mismas manteniendo uniformidad en sus características.

- ❖ Determinar, mediante simulación, el tipo de grupos que adsorbe el coloide en su superficie y que permite la aplicación del proceso general de electrodeposición.
- ❖ Identificar que tipo de sustratos se pueden emplear para un buen depósito así como el parámetro recomendado de control para cada uno de ellos.
- ❖ Mediante la técnica de GDS se tratará de proponer la forma en que las partículas se depositan sobre electrodos metálicos.
- ❖ Establecer si existe modificación en los depósitos sobre material dieléctrico con la aplicación de un campo eléctrico con respecto a inmersión.
- ❖ Evaluar la composición superficial así como la topografía de los diferentes depósitos para establecer un posible mecanismo de depósito en este sistema acuoso.
- ❖ Determinar el efecto de los diferentes agentes modificadores sobre el coloide tanto en parámetros electrocinéticos como en morfología del depósito.

CAPITULO 2.

MARCO TEÓRICO.

En este capítulo se describirán las bases teóricas necesarias para lograr describir los procesos que se involucran cuando se tiene un depósito bajo la influencia de un campo eléctrico partiendo de suspensiones coloidales. Cabe mencionar que se tiene un sistema coloidal que requiere de una amplia descripción para poder establecer la influencia del proceso de electroforesis y electrólisis sobre las partículas para obtener recubrimientos cuyas características pueden ser controladas macroscópicamente.

Se define a los cerámicos como el arte o ciencia de fabricar artículos que son compuestos en su mayoría de materiales no metálicos. Incluye materiales como porcelanas, refractarios, productos con arcillas, abrasivos, porcelanas, esmaltes, cementos y vidrios pero también materiales no metálicos magnéticos, ferro eléctricos, manufacturando mono cristales, vidrio-cerámico, y una gran variedad de productos.

La importancia de la industria cerámica se debe a que sus productos representan una parte fundamental de otros procesos en diversas industrias. Por ejemplo, los refractarios son componentes esenciales de la industria metalúrgica. Los abrasivos esenciales para la herramienta de maquinaria e industria automotriz. Los productos vítreos son esenciales para la industria automotriz así como la arquitectura, electrónica y eléctrica. Los combustibles de óxido de uranio son esenciales para la industria de energía nuclear, etc.

Una característica mayoritaria de la familia de los cerámicos es que sufren fractura o rompimiento con ligera o ninguna deformación. Se han usados dos métodos típicos para la fabricación de estos materiales: Uno de ellos se basa en el mezclado de partículas cerámicas con un líquido compactador o lubricante, una combinación que tiene propiedades reológicas adecuadas que permiten obtener un material de forma específica (clásicamente cercana a la plasticidad que tiene una arcilla mezclada con agua). Posteriormente con tratamiento térmico las partículas finas son aglomeradas dentro de un producto cohesivo. Los pasos esenciales para este proceso son encontrar o preparar partículas finas, moldearlas y después unir las mediante tratamiento térmico. El segundo proceso básico es calentar los materiales hasta llevarlos a su forma líquida y después moldearlos durante el enfriamiento y solidificación; este proceso es el

más ampliamente usado en la formación de vidrios. Además se tienen procesos como el vaciado o sumergido de formas con aglutinante cerámico como lo es el cemento Pórtland o etil silicato.

En el presente trabajo se realizaron estudios con sílice, reconocido como un material cerámico, mediante suspensiones coloidales bajo la influencia de campos eléctricos. De manera breve se presentan las generalidades acerca de este cerámico así como los materiales capaces de modificarlo tanto en su forma coloidal como en la formación de enlaces en la matriz. Debido a la presencia de carga en el coloide se estudiaron las características que el coloide desarrolla bajo este campo así como el efecto del mismo en el recubrimiento final.

2.1. Electrodepósitos.

2.1.1. Descripción [40].

La técnica de electrodeposición ha sido ampliamente usada en industrias como joyería, automotriz, aeroespacial, electrónica, decorativa, etc. El propósito de los recubrimientos decorativos es proveer una superficie durable y con buen acabado a artículos manufacturados y la habilidad de protección para los sustratos es un factor muy importante. Existen otras propiedades involucradas en la selección y desempeño de los recubrimientos decorativos que incluyen dureza, resistencia al uso, ductibilidad y esfuerzos. Por ello existen diversas ramas de esta área como: deposición electroless, electro formado, anodizado, películas delgadas, recubrimientos magnéticos y circuitos impresos, etc.

El proceso de electrochapeado y deposición en vacío se consideran generalmente considerados como procesos competitivos. A continuación se presentan las ventajas de ambas tecnologías de deposición:

Tabla 1. Comparación entre procesos de deposición en vacío y acuosa.

Deposición en vacío	Deposición acuosa
Tolerancias mínimas	Bajos costos
Amplia gama de sustratos	Recubrimientos delgados
Amplia gama de recubrimientos	Recubrimiento de formas complejas
	Control y modificación de las propiedades del depósito
	Control de esfuerzos residuales

Una combinación de procesos permite que cualquier sustrato pueda ser recubierto con un amplio rango de depósitos que si se emplearan por separado. Se extiende la aplicación para el depósito acuoso de sustratos en los cuales se presentaba dificultades para su recubrimiento, particularmente los no metálicos (o cerámicos) o metales activos no listos o procesados satisfactoriamente.

En la realización de los electrodepositos se emplea una fuente DC, usualmente un rectificador o un motor generador, que administra un flujo de corriente en una dirección a través de una porción externa del circuito cuando se establece una diferencia de potencial a través del sistema. El mecanismo de transferencia en la solución se explica por la presencia de partículas eléctricamente cargadas llamadas iones. Los iones positivos (cationes) viajan hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos (aniones) viajan hacia el electrodo positivo (ánodo) cuando se aplica un potencial, lo cual cierra el circuito. El electrolito contiene otros componentes que influyen en el proceso. En la Figura 1 se muestra el esquema de una celda convencional para electrodepositos. Las reacciones en el cátodo se caracterizan como reacciones de reducción donde los electrones son “consumidos”, y el estado de valencia de los iones involucrados se reduce. Las reacciones anódicas son reacciones de oxidación en donde se tiene liberación de electrones y el estado de valencia se incrementa. Cada grupo de reacciones se representan como reacciones de media celda y procede independientemente una de la otra, limitadas por condiciones de balance de materia, por ejemplo, los electrones liberados en las reacciones del ánodo deberán ser iguales al número de electrones consumidos en las reacciones del cátodo.

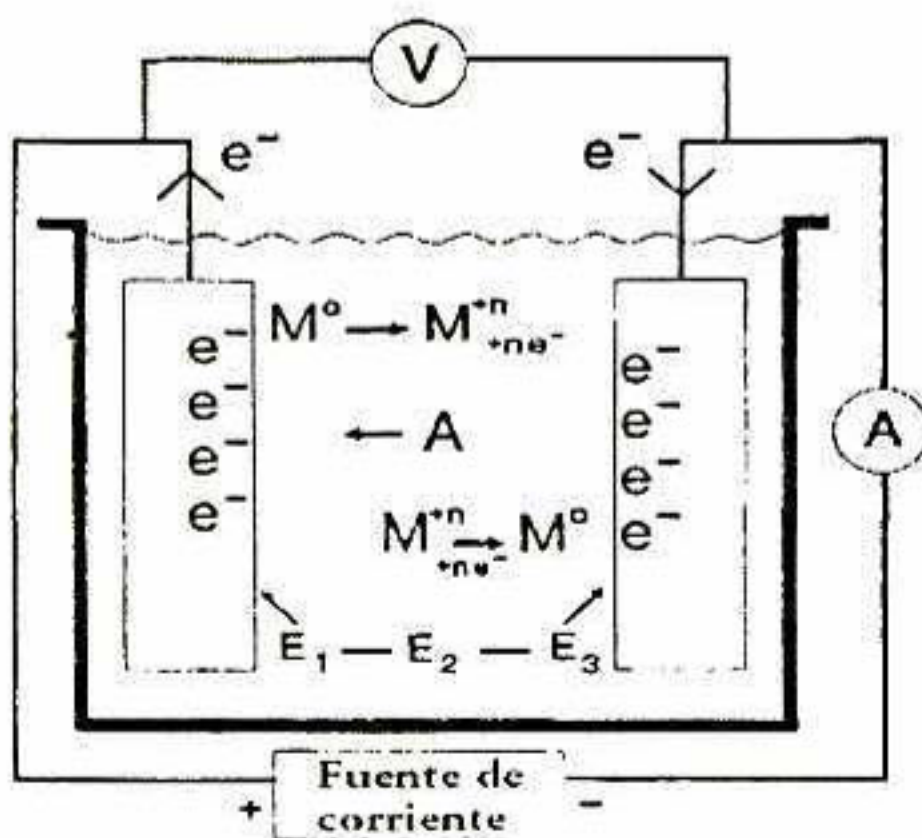


Figura 1. Celda electroquímica empleada en la elaboración de electro depósitos [40].

Dentro de la electrodeposición son básicas las leyes de Faraday (1833) para electrolisis. Estas leyes relacionan el flujo de corriente, tiempo y peso equivalente del metal con el peso del depósito y se establecen como:

1. La cantidad de cambio químico en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución.
2. Las cantidades de diferentes sustancias liberadas en un electrodo por una cantidad dada de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.

Las leyes de Faraday se expresan cuantitativamente como:

$$W = \frac{I \cdot t \cdot E_q}{F} \quad (1)$$

donde:

W \equiv peso del depósito en gramos,

I \equiv flujo de corriente en amperes (intensidad de corriente),

t \equiv tiempo en segundos,

E_q \equiv peso equivalente del elemento depositado,

F \equiv constante de Faraday (96 500 coulombs aproximadamente).

Para la aplicación práctica de esta ley se realiza la conversión del peso del depósito al espesor del depósito usando la relación:

$$W(g) = \frac{\text{Volumen}(cm^3)}{\text{DensidadDeposito}} \quad (2)$$

$$V = \text{Espesor}(\mu m) * n(\text{area})(m^2) \quad (3)$$

Las leyes de Faraday son leyes absolutas y no se han encontrado derivaciones o excepciones. Las aparentes excepciones pueden ser mediciones incorrectas, explicadas como una falla al tomar todas las reacciones químicas o electroquímicas involucradas en cada electrodo.

El flujo de corriente a través de un conductor se establece como la diferencial de potencial o voltaje, la magnitud de la cual se determina por la relación expresada por la ley de Ohm:

$$V=I R \quad (4)$$

Esta ley regula tanto el flujo de corriente como su curso en una celda de electro deposición.

Para que las reacciones de electro deposición ocurran, se requiere un potencial adicional para vencer las condiciones de equilibrio para promover un no equilibrio y por tanto una condición irreversible. Por lo tanto el voltaje de chapeado total es la suma de tres componentes: V₂

representa el potencial requerido para vencer la resistencia del electrolito y obedecer la ley de Ohm, será el único potencial requerido si únicamente fuera involucrado el potencial de un solo electrodo en el proceso de electro deposición. E_1 y E_3 son los potenciales requeridos por los electrodos para mantener el proceso de electrolisis cuando la corriente fluye y excede el potencial de un electrodo. El voltaje adicional se llama de polarización que usualmente se incrementa conforme incrementa la corriente. La energía eléctrica se convierte a calor de acuerdo a la ley de Joule:

$$E_{\text{calor}} = IEt = I^2Rt \quad (5)$$

resultando un incremento en la temperatura de la solución electrolítica.

La polarización, también llamado sobrepotencial o sobrevoltaje, es un factor de control importante en los procesos de electro deposición. Para que una reacción electroquímica proceda, se requiere de un sobrepotencial para vencer la barrera de potencial de la interfase electrodo/solución llamado sobrepotencial de activación. Es el sobrepotencial requerido para que la reacción de transferencia de electrones y su cinética sea controlada. El sobrepotencial de activación catódica cambia el nivel de energía de los iones en la doble capa eléctrica interna, cerca del potencial barrera. De esta manera, más iones pueden cruzar en un tiempo dado, produciendo depósito en la superficie. El sobrepotencial de activación también existe en el ánodo pero en dirección opuesta.

Los cambios en la concentración de iones en los electrodos contribuyen a la polarización. En la siguiente Figura 2 se representa el incremento de la concentración iónica del metal en el ánodo y un decremento de la concentración en el cátodo, como resultado de los procesos de disolución y

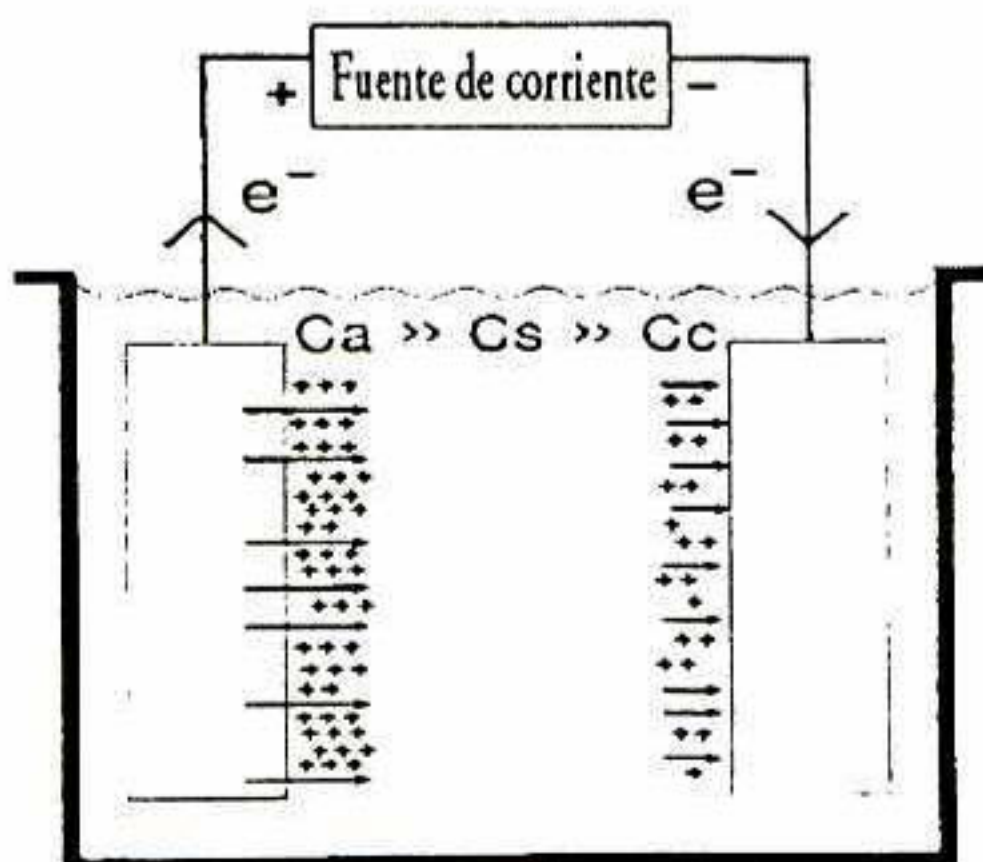


Figura 2. Concentración debido a Polarización [40]

deposición. Esta variación de concentraciones resulta en un cambio correspondiente en los potenciales de equilibrio para la ecuación de Nerst, donde el valor de $\log C_E/C_S$ cambia (donde C_E es la concentración iónica en el electrodo y C_S la concentración del volumen de la solución). El efecto debido a cambios de concentración se llama concentración de polarización y se controla por transporte de masa.

2.1.2. Mecanismo de deposición.

El depósito de metales difiere de otros procesos electroquímicos en que se produce una nueva fase sólida. Este proceso dinámico es complicado e introduce nuevos factores en la explicación de los mecanismos involucrados en la descarga de los iones en la superficie de los electrodos. Los factores que determinan los procesos de deposición incluyen:

1. La doble capa eléctrica (alrededor de 10 angstroms de espesor) y la adsorción de iones en la superficie de 2-3 angstroms. En cualquier electrodo inmerso en el electrolito, se establece una doble capa de cargas entre el metal y la solución de iones adyacentes a la superficie. En la superficie sólida del electrodo, usualmente heterogénea, el carácter y constitución de esta doble capa puede mostrar variaciones locales, resultando en variaciones en la cinética del proceso de deposición. Esto puede afectar el proceso de electro cristalización.
2. La energía y geometría de los iones especializados solvatados son involucrados en la formación de iones complejos. Todos los iones metálicos se asocian con moléculas de solvente (agua) formando complejos y, a la vez, los complejos se asocian con otro constituyente de la solución electrostáticamente o por enlace covalente coordinado. Se requiere de la energía de desolvatación para transferir un ion fuera de la solución y unirlo al complejo propiciando el crecimiento de la red cristalina.
3. Efectos de polarización.

A continuación se presenta un esquema de la distribución de los diferentes iones y dipolos en la doble capa eléctrica.

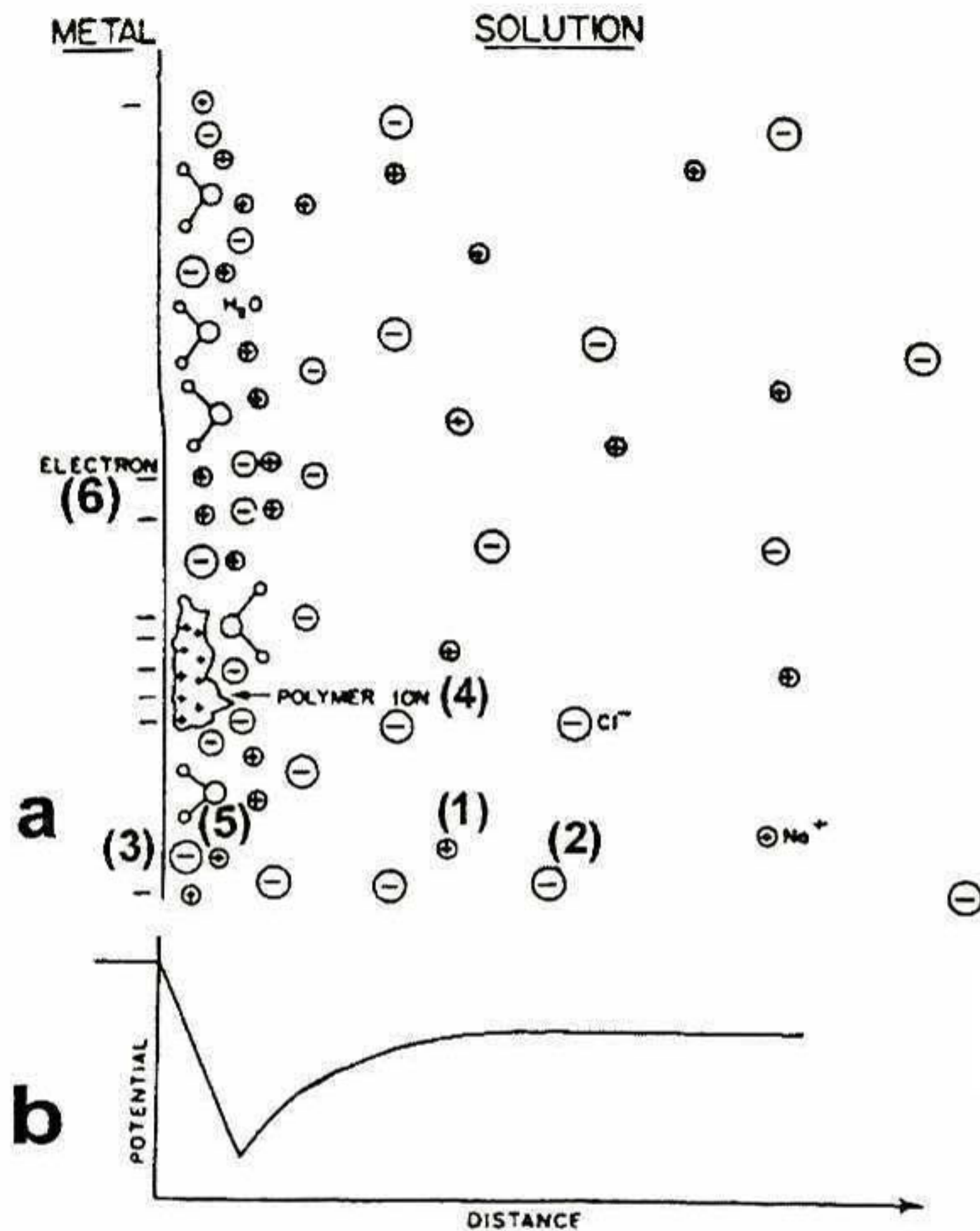


Figura 3. (a) Distribución de iones y dipolos en la doble capa eléctrica. (1) Cationes, (2) aniones, (3) aniones adsorbidos específicamente, (4) aditivos adsorbidos, (5) dipolos de agua adsorbidos, (6) electrones. (b) El potencial en función de la distancia de la doble capa difusa [correspondiente a (a)] medido desde la superficie metálica [40].

La distribución de iones y partículas en una solución o suspensión definirán las propiedades de la misma, como conductividad, tamaño de partícula, espesor de la doble capa, etc. A continuación se presentan algunos valores de conductividad registrados para soluciones de uso común en diversas áreas.

Tabla 2. Valores de conductividad de algunas muestras típicas.

Temperatura de la muestra 25° C	Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$
Agua ultrapura	0.05
Agua de alimentación a calderas	1 a 5
Agua potable	50 a 100
Agua de mar	53,000
5 % NaOH	223,000
50% NaOH	150,000
10% HCl	700,000
32% HCl	700,000
31% HNO ₃	865,000

<http://www.avantel.net/~arbolag/conducti.htm>

Existen sistemas en los cuales se tiene presencia de complejos, hidratados o en combinación con otros elementos como sulfatos, silicatos, etc. Dichos complejos pueden adquirir carga superficial y orientarse por un campo eléctrico, con lo que se puede tener un proceso de polarización. Lo anterior, en combinación con bajas conductividades del medio, permite realizar depósitos mediante electroforesis.

2.2. Electroforesis.

Cuando ciertas partículas finamente divididas son suspendidas en agua, éstas adquieren una carga eléctrica. La polaridad de ésta carga depende de la naturaleza del material. Por ejemplo, carbón, metales, sulfuro y celulosa adquieren carga negativa debido a la absorción de iones hidroxilos; sin embargo, óxidos metálicos e hidróxidos poseen carga positiva debido a la absorción de iones hidrogeno. El hecho de que las partículas suspendidas tengan carga significa que pueden ser desplazadas bajo la influencia de una campo eléctrico d.c. [41].

La deposición electroforetica es la combinación de dos procesos: electroforesis y deposición [19]. En 1808, el profesor Reuss de la Universidad de Moscú descubrió dos efectos: electroforesis, que se refiere al movimiento direccional de partículas bajo la acción de un campo eléctrico en un liquido, y electroósmosis que es el movimiento de un liquido (agua) a través de una membrana porosa al aplicar un campo eléctrico externo [42]. Cuando se tiene flujo de un liquido a través de

un capilar cuando un campo eléctrico es aplicado paralelamente a su eje se le conoce como Electro-osmosis (R. Porret 1816). Posteriormente Quincke [43] demostró la presencia de un efecto inverso a la electroósmosis: el flujo de potencial, que es la aparición de un diferencial de potencial causado por el flujo del líquido a través de la membrana porosa. Un efecto opuesto a la electroforesis, que consiste en la generación de un campo eléctrico cuando se tiene un movimiento mecánico de partículas atravesando un líquido (potencial de deposición), fue descubierto por Dorn [44]. Este fenómeno ha sido llamado Electrocínética, ya que involucra el movimiento de partículas o del líquido bajo la influencia de un campo eléctrico, o, a la inversa aparición de un campo eléctrico debido a un movimiento mecánico de una de las fases (partículas o líquido) relativo al otro.

La migración electroforetica y la electrodeposición de partículas coloidales se describen en la literatura como “migración electroforetica” y “deposición electroforetica” y se aplican en los depósitos de arcilla, cera, asfalto, caucho, y varios coloides desde sus dispersiones en agua y en líquidos orgánicos [45]. Por varios años fue difícil mantener las condiciones del baño, lo que resultaba en la formación continua de electrodepositos; por tanto ninguno de estos procesos de electro deposición parecía lograr una aplicación comercial [27].

La electroforesis se refiere a los efectos de campos eléctricos d.c. en suspensiones acuosas y/u orgánicas sobre solutos cargados eléctricamente [46, 47]. No es de interés con reacciones en los electrodos, excepto para hidrólisis de agua, no con electrostática, el cual es de importancia en sistemas gaseosos. La electrostática juega un importante papel en el uso de solventes orgánicos de baja constante dieléctrica y es de importancia en la industria petrolera [48]. Se considera que la ionización espontánea y la imposición de una corriente eléctrica d.c. uniforme no inducen ionización adicional. Un campo divergente fuerte inducirá, sin embargo, polarización de partículas, un fenómeno explotado en dielectroforesis [49]. Otro concepto de importancia para el entendimiento de electroforesis es la electroneutralidad. A la escala de interés para electroforesis, cada elemento de volumen finito es eléctricamente neutro, la suma de las cargas positivas es igual a la suma de las cargas negativas y no puede haber separación de cargas. Cuando los iones cargados negativamente se acumulan en el ánodo, la electroneutralidad se preserva igualando la acumulación de iones de hidrógeno resultantes de la disociación del agua. El pH disminuye, los ácidos débiles llegan a ser protonados, y el gas oxígeno se libera en el electrodo. Ocurre lo contrario en el cátodo, con liberación de gas hidrógeno.

Este movimiento básico ha hecho posible depositar varios tipos de recubrimientos, sin embargo debe aclararse que no siempre es el único, o el principal, mecanismo involucrado. La lista de sustancias que pueden ser depositadas de esta forma se encuentra látex, óxidos metálicos, lubricantes, celulosa, grafito y resinas naturales y sintéticas. [41]. Durante el subsiguiente proceso de deposición, los artículos a ser recubiertos se convierten en el ánodo de un circuito eléctrico d-c y la resina con carga negativa se moverá y depositará. Como resultado, una cantidad de material, equivalente al material unido en la resina depositada, será liberada en el cátodo. Así como el espesor de la película aumenta, su resistencia eléctrica también aumenta, hasta un virtual comportamiento dieléctrico.

Kohlrausch [50] demostró matemáticamente que el paso de una corriente eléctrica (asumiremos automáticamente un campo d.c.) no inducirá ningún cambio de concentración en un sistema con distribución de electrolito uniforme. Las discontinuidades son esenciales para la producción de cambios de concentración. En el contexto utilizado el término “volumen” se utiliza para representar un gradiente de concentración de un soluto. Kohlrausch también definió una relación matemática, su “beharrliche funktion”, comúnmente referido como función reguladora Kohlrausch o la función omega. En forma sencilla, omega se define como la suma local de las concentraciones de los componentes dividida por la movilidad de sus especies cargadas. La función omega se establece por la distribución inicial de electrolito a lo largo del eje de la columna electroforética y no se modificada por la corriente aplicada. La igualdad de la función reguladora Kohlrausch sobre uno y otro lado de la frontera migrando ha sido comprobada experimentalmente y modelada en computadora [51]. Sin embargo no provee ninguna información acerca de la forma de los límites o fronteras, o cambios de composición dentro de los mismos. El valor de omega cambia a través de la frontera estacionaria.

En la clasificación de las técnicas de electroforesis se pueden reconocer 4 tipos: electroforesis moviendo límites (MBE), zona de electroforesis (ZE), isocataforesis (ITP) y enfoque isoelectrico (IEF). MBE, ZE e ITP tienen las mismas condiciones de frontera y difieren solo en condiciones iniciales. En estos tres métodos, la separación está basada en diferencias en movilidad electroforética. En MBE se presenta una gran zona de muestra, así como para permitir la observación separada de la frontera avanzando o retrocediendo, o ambas. En ZE, la zona de muestra es mucho menor, como para unir las fronteras de la muestra avanzando y retrocediendo. ZE ha reemplazado enormemente a MBE por la simplicidad de la experimentación. ITP requiere

de un sistema discontinuo, los iones de la muestra son introducidos entre los llamados principios y terminales del buffer. IEF requiere fronteras permeables solo a iones H^+ y OH^- [11].

Hamaker [23] encontró que la cantidad de masa depositada es proporcional a la cantidad de electricidad aplicada. El decremento de la corriente a través del tiempo puede ser por una alta polarización del recubrimiento más bien que por una alta resistencia. ΔV es aproximadamente proporcional a la corriente y al espesor de la película. La conducción es enteramente eléctrica:

$$Q = \int I \cdot dt = \tau \iint \frac{dv}{dn} \cdot ds \cdot dt \quad (6)$$

$$Y = \sigma \cdot c \cdot \iint \frac{dv}{dn} \cdot ds \cdot dt \quad (7)$$

donde:

$c \equiv$ concentración [$g \text{ cm}^{-3}$]

$\sigma \equiv$ constante dependiente de la composición química [$cm \text{ sec}^{-1}/v \text{ cm}^{-1}$]

$dv/dn \equiv V \text{ cm}^{-1}$ (E perpendicular a la superficie S)

$s \equiv$ superficie [cm^2]

$t \equiv$ tiempo [segundos]

σ será igual a la velocidad electroforética cuando cada partícula alcance el electrodo cubierto y participe en la formación de un deposito. La ecuación Y será violada para t corto ya que pasa un periodo desde que el voltaje es aplicado hasta lograr un deposito regular. Cuando el voltaje es reducido, no solo la extensión de la región de alta concentración aumenta, el total excedente de material amontonado en esta región aumenta mientras la velocidad electroforética disminuye. Cuando la concentración es reducida nuevamente producirá un decremento en el transporte electroforético de la partícula. Para un decremento de concentración la corriente electrolítica aumenta con respecto al transporte de la partícula, el cual causara un cambio en las condiciones bajo las cuales la electrodeposición toma lugar. Con ciertas limitaciones la cantidad de masa depositada es proporcional al tiempo, la superficie del electrodo, el campo eléctrico y la concentración.

Ryan [52] y Massoud identificaron que el problema mas serio es la formación de hidrogeno (cátodo) y oxigeno (ánodo), resultando en burbujas, que atacan sobre el electrodo, y calentamiento local en el molde/recipiente. Este problema puede reducirse mediante el empleo de moldes porosos de grafito, sugieren que, a altas concentraciones, las interacciones partícula-partícula impiden segregación.

A continuación se presentan las ventajas y desventajas del proceso de deposición electroforética [41].

Ventajas:

1. El sistema emplea agua como medio de suspensión y por ello tiene ventajas asociadas con este sistema, como riesgo nulo de incendio, solvente de bajo costo, etc.
2. El sistema es automático y una vez que el sistema alcanza las condiciones adecuadas seguirá dando los mismos resultados.
3. Se obtienen películas homogéneas.
4. El espesor del recubrimiento puede ser predeterminado y puede variarse ajustando el voltaje con alteración de la viscosidad de la pintura.
5. Se obtiene un buen recubrimiento de borde.
6. Después de remover el recubrimiento, no hay escurrimiento.
7. Se obtienen mejores resultados sobre formas complejas.
8. Desde el tanque de inmersión, el contenido de sólidos (usualmente cercana a 10%) y viscosidad son bajas, manteniendo costos bajos.
9. Las películas son casi libres de líquido y es insoluble en agua.

Desventajas:

1. Incrementan los costos de capital.
2. Incrementa los requerimientos de espacio de suelo
3. Se tiene limitación en colores.
4. Se tiene limitación en resinas.
5. No se puede aplicar un segundo recubrimiento.
6. Tiene pequeñas propiedades de relleno.

De y Nicholson [53] explica que se presenta una reducción local de la concentración iónica en el electrodo con depósito. El cambio local inducido cambia el valor de pH hacia el punto isoeléctrico reduce las fuerzas repulsivas entre las partículas y por lo tanto permiten la coagulación de las partículas. Otro modelo, basado en la teoría DLVO, explica la deposición y coagulación de partículas durante la deposición electroforética como resultado de la deformación local de la biosfera que rodea cada partícula. Debido al movimiento electroforético inducido de las partículas, la biosfera es distorsionada, se engrosa por atrás y adelgaza por enfrente de la partícula. La doble capa de la partícula se adelgaza, la partícula próxima puede acercarse lo

suficiente que se tienen fuerzas London-Van der Waals (LVDW) atractivas y la partícula coagula [19].

La distorsión de la doble capa eléctrica es la responsable de la deposición y coagulación de partículas bajo fuerzas electroforéticas, puede ser cuantificado este mecanismo por medios electroquímicos. Tabellion [54] propone el diagrama siguiente para explicar los fenómenos de transporte, reacciones de carga y descarga así como la coagulación de partículas que deben ser considerados en las determinaciones electroquímicas.

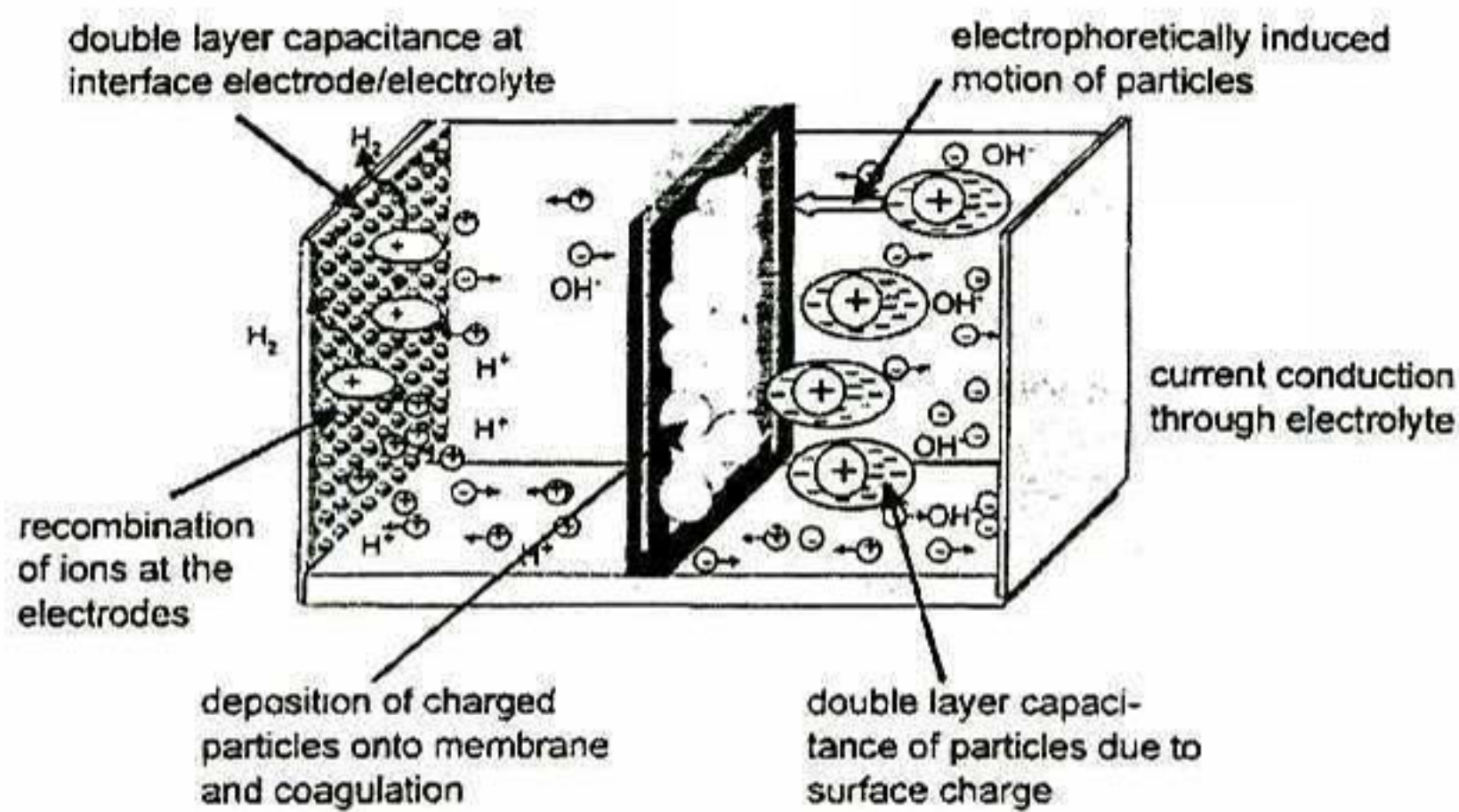


Figura 4. Fenómenos electroquímicos involucrados durante la deposición electroforética [54].

Dentro de los mecanismos empleados para describir el comportamiento electroforético se tiene la determinación de la velocidad electroforética, la cual es determinada por la siguiente expresión:

$$V = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} \cdot \zeta \cdot E \quad (8)$$

donde ϵ_r corresponde al dispersante y aditivos; E involucra voltaje (modo potenciostático), intensidad de corriente (modo galvanostático), resistencia específica, distancia de electrodos; ζ involucra el valor de pH (dispersante, aditivos, material sin tratar); y η involucra la fracción de sólidos en la suspensión, dispersante, aditivos y temperatura [Tabellion green density].

2.3. Vidrio.

Existen diversas formas de definir un vidrio por lo que a continuación a continuación se presentan diferentes formas de definirlo [55]:

“En el estado vítreo, existen materiales sólidos y no cristalinos”, Tamman [56].

“El vidrio es un producto inorgánico de fusión que ha sido enfriado a una condición rígida sin cristalización” (aceptada dentro del standard alemán German Standard), 1986. [57]

Así se tienen diversas definiciones pero en general podemos referirnos a un vidrio como un producto inorgánico, en el cual se deben contemplar parámetros fisicoquímicos. En la Figura 5 se presentan las condiciones termodinámicas de equilibrio. Cuando la cristalización no ocurre a T_m , entonces el volumen continúa decreciendo continuamente a través de la curva de equilibrio en la línea punteada. Esta área es de enfriamiento súper enfriado o líquido y está, aunque metaestable, en equilibrio termodinámico. Este decremento no ocurre indefinidamente, se puede observar que en un punto la derivada de la curva cambia y a partir de ese punto sigue una línea paralela con la del cristal. A partir de este punto no hay equilibrio evidente. El cambio en la curva se debe al incremento en la viscosidad de líquido al enfriarse hasta que llega a un punto en donde la viscosidad es tan alta que continuar enfriando para alcanzar el equilibrio. Así, el sólido final tiene una viscosidad aproximada de 10^{13} dPas, independientemente de la composición. Es común llamar a la temperatura, para esta viscosidad, como temperatura de transición (T_g): Simon [58] llamo a este fenómeno como freezing-in process (enfriamiento en proceso), de donde enunció: “En el sentido fisicoquímico, el vidrio es un líquido congelado enfriado”.

Zachariasen [59] encontró que la diferencia de energía entre el vidrio y el cristal de la misma composición es muy pequeña y por consiguiente ocurrirán los mismos estados de enlace o unidades estructurales en el vidrio como en el cristal. Por ejemplo, en caso de que se presenten tetraedros, el cristal tendrá un ordenamiento periódico en tanto que el vidrio tendrá una distribución al azar. Zachariasen formuló cuatro condiciones para la formación de vidrio con óxidos:

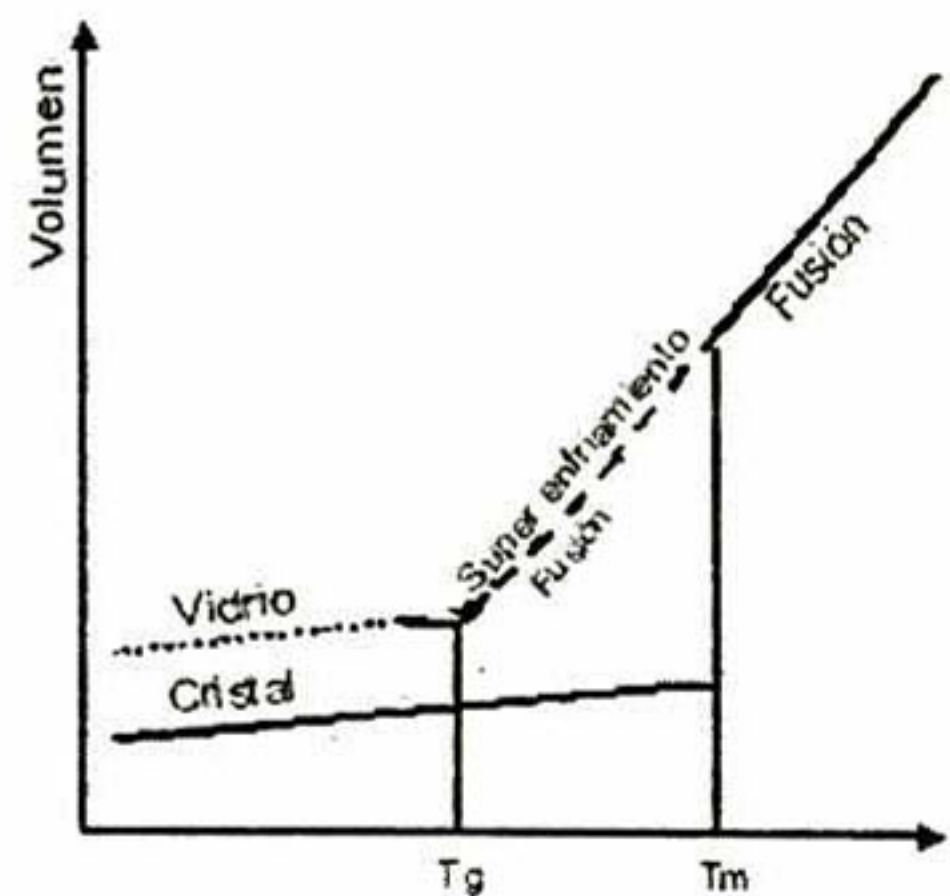


Figura 5. Diagrama V vs T para vidrio en donde se presentan las fases del mismo.

1. El número de coordinación del catión debe ser pequeño.
2. Un ión oxígeno no puede estar enlazado a más de dos cationes.
3. Los oxígenos en un poliedro deben estar solo en las esquinas, no en las caras u orillas.
4. Por lo menos tres esquinas del poliedro de cada oxígeno deben ser compartidas por otros poliedros.

Estas condiciones se aplican para los óxidos del tipo R_2O_3 , RO_2 y R_2O_5 , el cual es confirmado a través de la ocurrencia en la forma vítrea, por ejemplo: B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , y P_2O_5 . La hipótesis de Zachariasen en combinación con Warren [60] permite explicar varias de

las propiedades de los vidrios. En la Figura 6 y 7 se presentan el esquema propuesto para el SiO_2 mostrando la formación de tetraedros en donde los átomos de oxígeno se ubican en los vértices del mismo promoviendo el enlace a otra molécula en otro tetraedro. En la Figura 6 se muestra el ángulo de enlace Si-O-Si así como la distribución de enlaces en el material [61]. De esta forma se puede observar en un cristal una gran cantidad de enlaces dentro de una distribución cerrada de los mismos, que se amplía cuando se trata de un vidrio que no tiene un arreglo cristalino.

A continuación, en la Figura 8, se presenta la estructura de un SiO_2 ordenado (a, cristal) y uno desordenado (b, vidrio). Los cuatro enlaces del Si proyectan claramente en el primer diagrama una estructura definida en donde cada átomo tiene una posición que mantiene un ordenamiento de largo alcance, dando la característica de un cristal. En la Figura 8b se promueve la deformación de los tetraedros y finalmente la estructura no presenta ordenamiento. Este tipo de estructuras se observan en SiO_2 y en cuanto se tiene la interacción de dos o más óxidos se observan cambios estructurales. Algunos de los óxidos adicionales pueden funcionar como formadores de red y otros rompen dicha red, además de estos se cuentan con elementos que pueden tener ambas funciones.

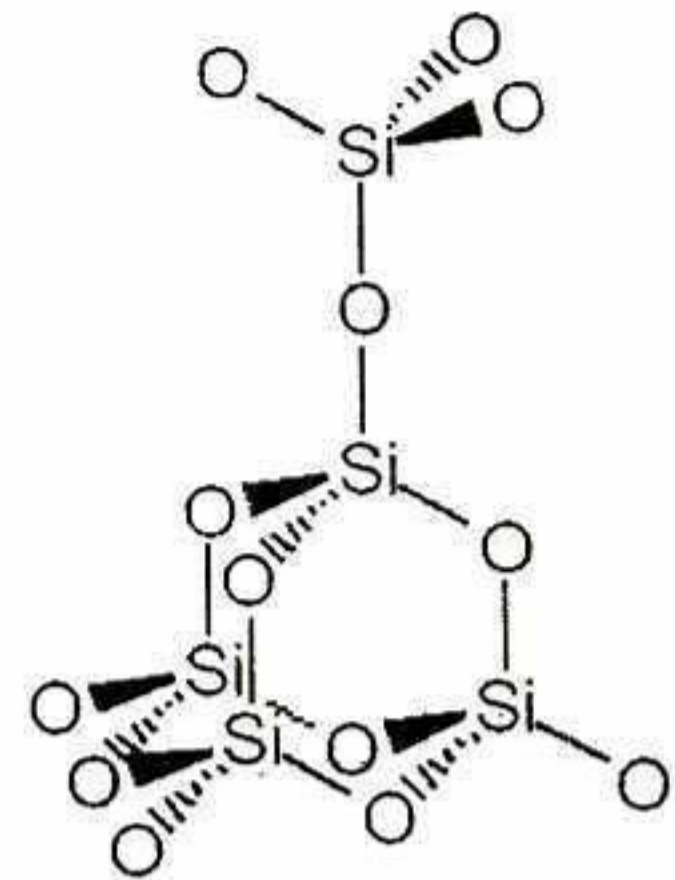


Figura 6. Representación de la molécula de sílice mostrando la formación de tetraedros.

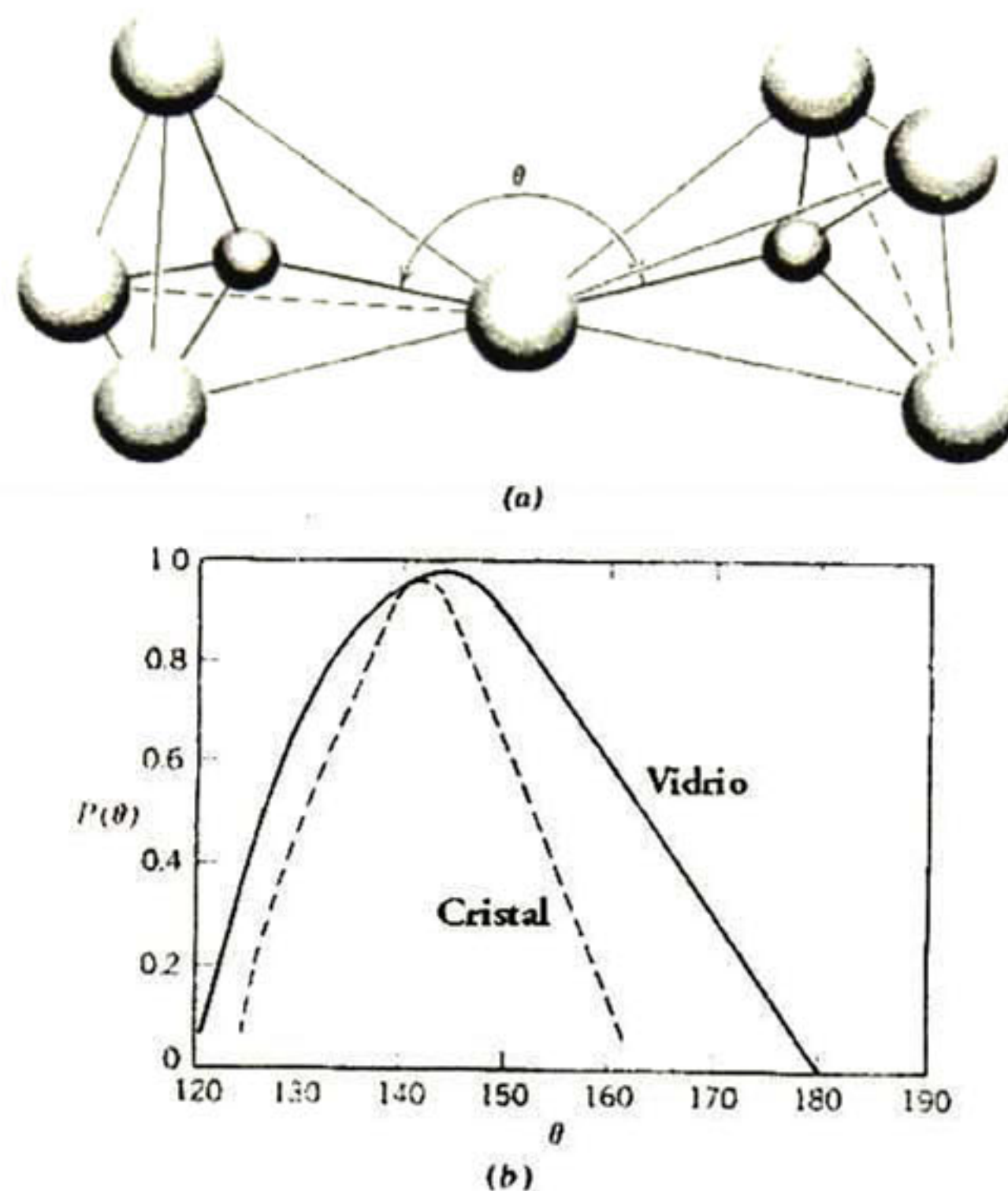


Figura 7. (a) Representación esquemática de tetraedros de SiO₄ adyacentes mostrando el ángulo de enlace Si-O-Si. Círculos cerrados=Si, círculos abiertos=O. (b) Distribución de ángulos de enlace en sílice fundida y cristobalita cristalina. [61]

El rompimiento de la red se promueve por un catión que posee un radio iónico grande, esto quiere decir que los metales alcalinos inducirán este rompimiento ya que requieren de mayor volumen para estabilizar su carga (positiva) ocasionando una expansión de la red Si-O. En la Figura 9 se presenta la reacción entre la molécula de SiO₂ y la molécula de Na₂O además del esquema de la estructura que adopta este sistema.

La incorporación de Na₂O ha tenido consecuencias significantes en el cambio de la estructura del vidrio. En un vidrio puro de SiO₂, todos los iones O²⁻ están unidos a dos iones Si⁴⁺, siendo los llamados "oxígenos puente" que con la interacción de óxidos de metales alcalinos se forman oxígenos no puente. De esta manera podemos tener materiales que permitan las uniones Si-O-Me-O-Si y otros que romperán los enlaces, esto provoca que exista una mayor área vacía dentro de la matriz lo cual incrementa la porosidad del material. Cuando se trata de óxidos no metálicos con menor número de enlaces, se puede tener cierta flexibilidad de la estructura cuando se adiciona un catión alcalino. Así mismo, en la Figura 9, se tiene también la estructura de un borato

con adición de cationes alcalinos en donde se observa que el catión es confinado a un área y por atracción electrostática (debido al par de electrones no apareados del oxígeno) se mantiene estable sin la necesidad de romper un enlace B-O.

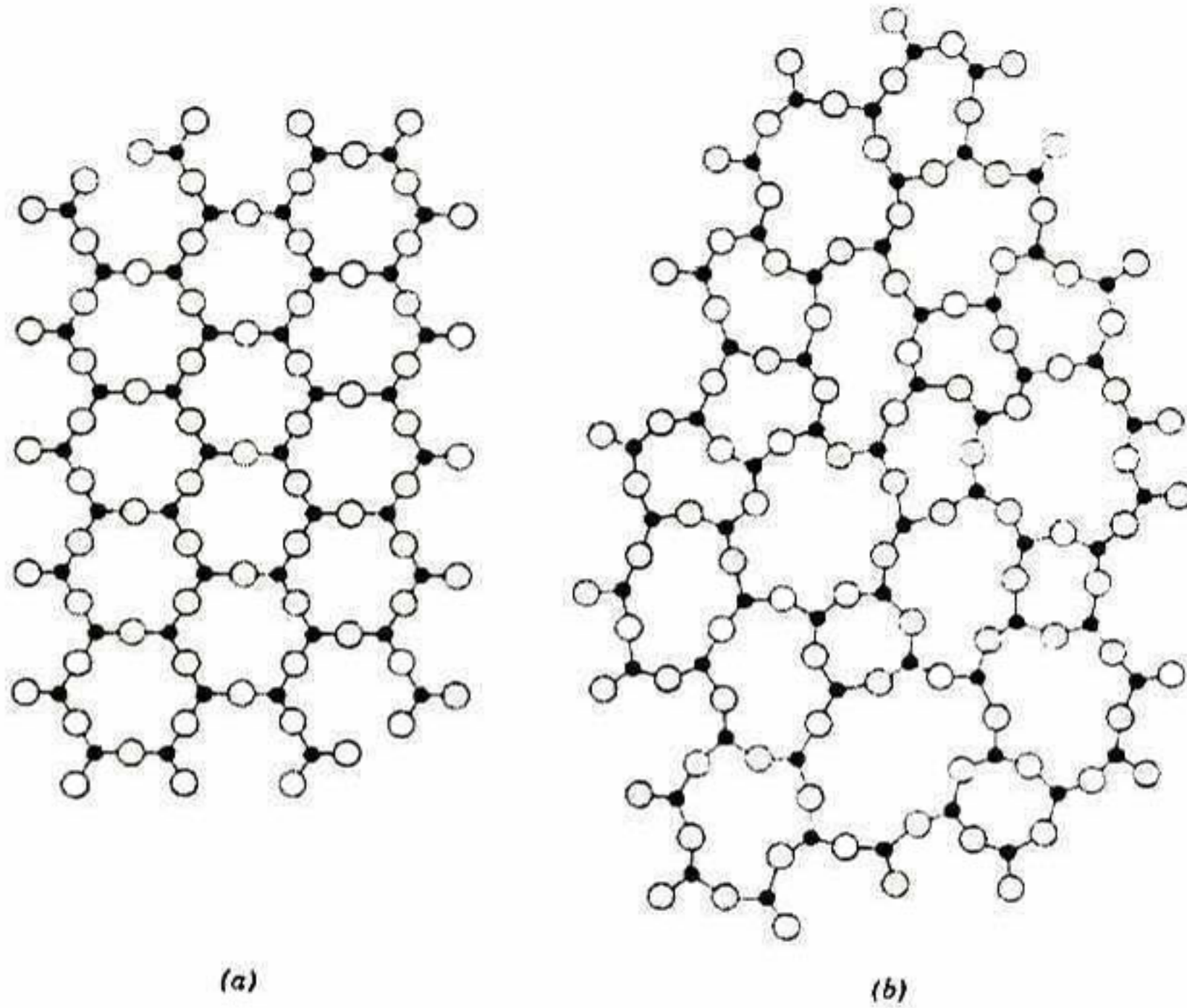


Figura 8. Representación de la red de SiO₂, a) cristal y b) amorfo.

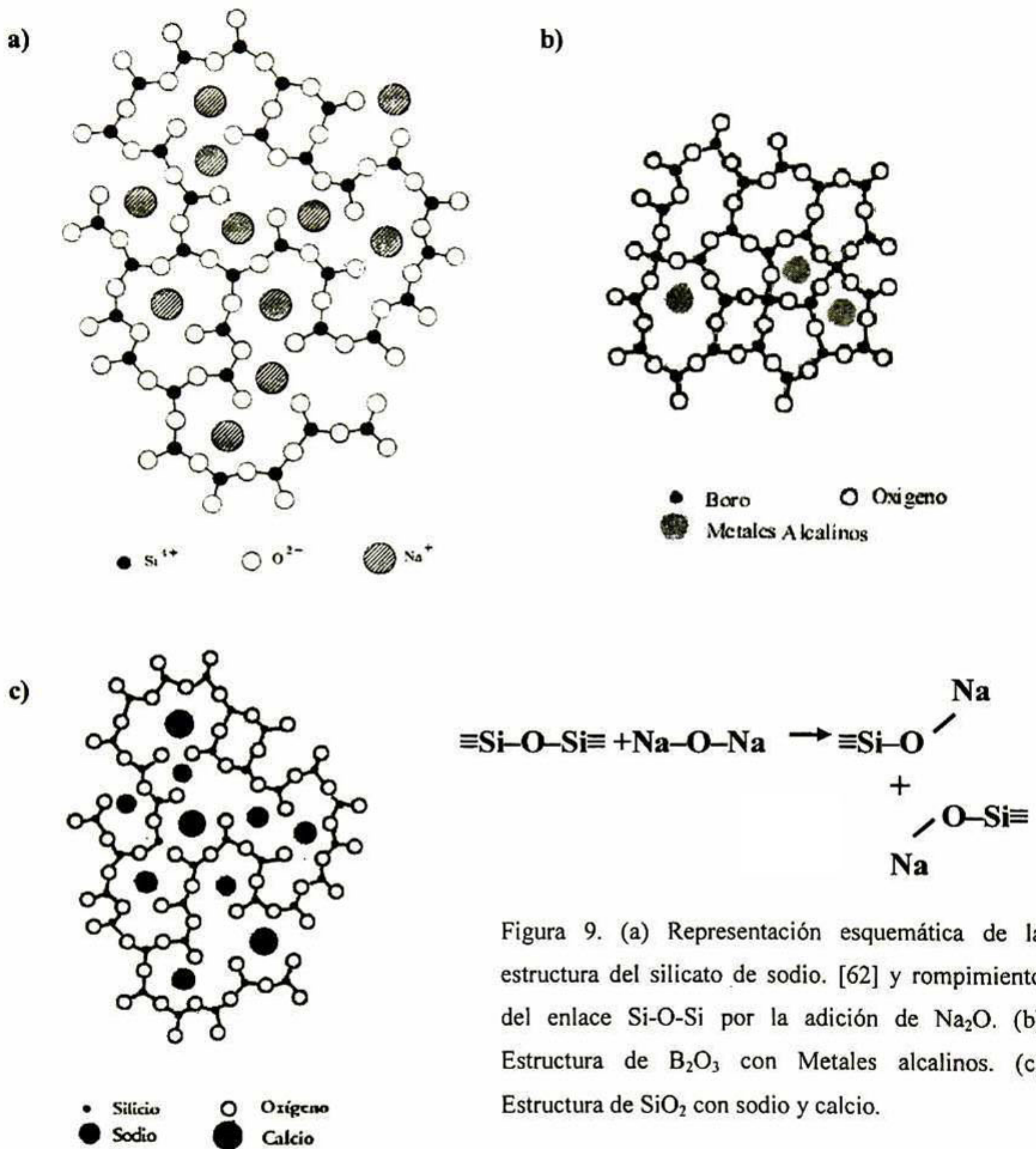


Figura 9. (a) Representación esquemática de la estructura del silicato de sodio. [62] y rompimiento del enlace Si-O-Si por la adición de Na₂O. (b) Estructura de B₂O₃ con Metales alcalinos. (c) Estructura de SiO₂ con sodio y calcio.

2.3.1. Clasificación de vidrios.

Se dividen en dos tipos: a) naturales, y b) artificiales [63].

2.3.1.1. Naturales. Son raras las sustancias que existen en el estado vítreo en la naturaleza. En general, la vitrificación ocurre sólo cuando la lava fundida alcanza la superficie de la corteza terrestre y se enfría rápidamente. Una de las rocas que contienen fases vítreas es la obsidiana, que

es un vidrio con una composición cercana a la de un vidrio industrial. Las obsidias tienen coloración negra, gris o café rojizo debido a impurezas (Fe, Mn, etc.) y contienen menos de 3% de agua. *Pechteins* son de color negro, verde o rojo y contienen más de 3% de agua. Las obsidias están saturadas de gas volcánico retenido en la solución durante el sinterizado. La obsidiana y *Pechteins* contienen inclusiones cristalinas microscópicas (feldespato, piroxenos o mica). Los vidrios naturales pueden ser formados por el súbito incremento de la temperatura seguido de ondas de fuerte impacto, por ejemplo el impacto de meteoritos. En la naturaleza también se encuentran formaciones de sílice, como el cuarzo en depósitos mineros, siendo atractivo visualmente por las formaciones cristalinas que adopta.

2.3.1.2. Artificiales. Dentro de los vidrios inorgánicos, óxidos vítreos, y sobretodo todos los silicatos, son los más importantes, representando más del 95% del tonelaje total de producción industrial.

a) Vidrios de un solo componente óxido (formadores de red).

- La sílice, SiO_2 , es el formador de vidrio por excelencia. SiO_2 vítreo, llamado también de forma incorrecta “cuarzo fundido”, es un vidrio típico con una estructura descrita basándose en la formación de tetraedros (SiO_4) distribuidos de forma irregular en una red tridimensional. Es muy importante por su excelente resistencia química (excepto para HF y álcalis) y su pequeño coeficiente de expansión térmica ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) el cual da una buena resistencia al choque térmico. Es muy transparente a la radiación ultravioleta y por ello es empleado en las lámparas de mercurio. Sus propiedades ópticas dependen de las impurezas presentes (OH^- , álcali, iones metálicos, iones metálicos de transición, Al^{3+} y Ge^{4+} , donde este último puede introducir centros de color). El SiO_2 se puede obtener de varias formas: por fusión de cuarzo e hidrólisis en fase vapor de SiCl_4 . Las diferentes variedades comerciales son distinguidas por su contenido de OH^- y nivel de impureza. Para aplicaciones ópticas se puede obtener sílice ultrapura.

- El Óxido bórico anhidro, B_2O_3 , es vítreo al ser enfriado y es muy difícil su obtención cristalina. Su estructura se basa en formas triangulares. El arreglo estructural no es muy claro aunque se supone la presencia de unidades del boxol, que consisten en una asociación de tres unidades BO_3 . Debido a que es un material higroscópico, el B_2O_3 nunca se usa anhidro pero se incorpora a numerosos vidrios industriales.

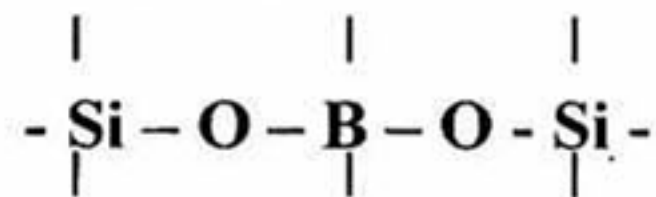
- El anhídrido fosfórico, P_2O_5 , vítreo no tiene suficiente resistencia higroscópica para ser anhidro. Su estructura se basa en un tetraedro distorsionado, PO_4 . Uno de los cuatro enlaces se

convierte en un enlace doble, con lo que solamente tres enlaces participan en la formación de la red.

• El Oxido de germanio, GeO_2 , forma un vidrio isoestructural como el SiO_2 basado en tetraedros GeO_4 y generalmente es de interés teórico.

b) Vidrios producidos por una combinación de varios formadores de vidrio.

Los vidrios en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se han sido preparado juntos por fusión directa o por hidrólisis en fase vapor de los correspondientes haluros [64]. Son investigados para tecnología de fibras ópticas en donde es necesario tener vidrios ultra puros con índices de refracción cercanos a la de SiO_2 vítreo. Ciertos vidrios en la serie $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ han tenido coeficientes de expansión térmica cercanas a cero, por lo que tienen aplicación en la manufactura de espejos rígidos térmicamente estables para telescopio. La estructura de estos vidrio no es muy conocida, en particular, no esta definitivamente establecido si se tiene mezcla de cadenas y que represente la formación de micro dominios.



c) Vidrios producidos por una combinación de formadores de vidrio y otros óxidos.

La adición de otros óxidos permite que las propiedades resultantes sean diversas en un amplio rango. Los detalles estructurales de vidrios multicomponentes son todavía prácticamente desconocidos y los diversos métodos de estudio solo proporcionan una fracción de la información.

Es usual que se clasifiquen los vidrios de acuerdo al principal formador de vidrio (o formadores), por ejemplo se les llama silicatos, boratos, germanatos, borosilicatos (o silicoboratos), boroaluminatos, etc.

Cualitativamente la composición de los diferentes óxidos en el vidrio influye en las propiedades de la siguiente manera:

1. Óxidos formadores de red.

- La sílice, SiO_2 , reduce el coeficiente de expansión térmica permitiendo trabajar a altas temperaturas y brindar resistencia mecánica.
- El óxido bórico anhidro, B_2O_3 , (menos de 15%) reduce el coeficiente de expansión térmica, reduce la viscosidad a altas temperaturas y la aumenta a bajas temperaturas, y proporciona resistencia a la abrasión mecánica.

- El anhídrido fosfórico, P_2O_5 , aumenta la transmisión UV y reduce la IR y reduce la resistencia química del vidrio.

2. Óxidos modificadores de red.

La propiedad general de los óxidos modificadores es depolimerizar la red de óxido formada haciéndolo actuar como flujo y de esta manera reducir la alta temperatura de fusión del SiO_2 puro ($\sim 1800^\circ C$).

- El óxido de sodio, Na_2O , es el más usado. Brinda bajas viscosidades, incrementa el coeficiente de expansión térmica y conductividad eléctrica, y reduce la resistencia química (los vidrios $SiO_2 - Na_2O$ son solubles en agua).
- El óxido de litio, Li_2O , es el activador de “flujo” más grande, incrementa la tendencia de desvitrificación por reducción de la viscosidad.
- El óxido de potasio, K_2O , tiene un efecto de flujo en la viscosidad para “prolongar” el vidrio (incrementar la vida útil).
- El óxido de calcio, CaO , es un ingrediente esencial en los vidrios industriales. Provee la resistencia química de los vidrios $SiO_2 - CaO$ por la gran reducción de la solubilidad.
- El óxido de magnesio, MgO , ($< 4\%$) provee las características de viscosidad cercanas a $800^\circ C$ (el vidrio llega a alargarse).
- El óxido de bario, BaO , actúa de manera similar a CaO (además de incrementar el índice de refracción), es usado para vidrios ópticos (coronas de bario).

3. Óxidos intermedios.

- La alúmina, Al_2O_3 , incrementa la vida útil del vidrio, proporciona resistencia química y mecánica, incrementa el coeficiente de difusión de iones metálicos alcalinos y reduce la tendencia para el no mezclado.
- El óxido de zinc, ZnO , incrementa la dureza de los silicatos vítreos.
- El óxido de cadmio, CdO , en altas concentraciones (30-60%) es usado en la composición de vidrios para escudos térmicos de neutrones.
- El óxido de plomo, PbO , incrementa el índice de refracción (usado en los llamados vidrios “cristal”) e incrementa la resistencia eléctrica. En altas concentraciones (40-80%) se usa en vidrios escudo para rayos X. Su baja T_g mejora la separación de fases por lo que se emplea como opacante en algunos esmaltes.

- La titania, TiO_2 , incrementa el índice de refracción, promueve la separación de fases (usado en vidrio cerámicos) y proporciona resistencia al ataque de ácidos.
- ZnO_2 , al igual que el TiO_2 , promueve la desvitrificación y separación de fases.

Los óxidos de metales de transición y tierras raras son empleados en vidrios coloreados.

Silicatos, son los vidrios más importantes y constituyen la mayoría de los vidrios producidos para aplicaciones usuales (construcción, transportación, etc.)

Existe una clasificación mas en donde se mencionan los diferentes vidrios de acuerdo al componente principal, presentan concentraciones características de los óxidos binarios originando un vidrio compuesto para aplicaciones específicas

- Boratos, son solubles en agua y tienen interés teórico solamente. Es estudiado debido a su baja temperatura de fusión, en relación a los silicatos, lo cual lo hace más accesible para numerosos experimentos.
- Borosilicatos, los vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ son ampliamente usados en química (Pirex, Vycor) debido a su buena resistencia química y bajo coeficiente de expansión (resiste el choque térmico).
- Boroaluminatos, del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, no contiene iones metálicos alcalinos, tiene alta resistividad y son usados en aplicaciones eléctricas.
- Fosfatos, vidrios solubles en agua y no tienen aplicaciones prácticas pero han sido extensamente estudiados por cromatografía el cuál permite la separación y análisis de varios aniones constituyentes de la red.
- Germanatos, vidrios de interés únicamente teórico, debido a que son isoestructurales con los silicatos se estudian solo con propósito comparativo.
- Vanadatos, vidrios con propiedades semiconductoras, los vidrios titanato y molibdato, los cuales pueden ser preparados en un estrecho rango, son comúnmente solo para intereses académicos.
- Vidrios de telurio tienen interés por sus propiedades de transmisión IR.

La gran variedad de vidrios no han sido examinados en su totalidad por lo que los detalles estructurales de los diferentes vidrios no se conocen, solo el número de coordinación de algunos cationes formadores de vidrio han sido determinados en algunos casos. Se tienen aproximaciones estructurales suponiendo el tipo de interacción entre los óxidos iniciales pero en casos como hierro no se tiene una estructura probable peso se sabe que forma un vidrio compuesto.

Tabla 3. Ejemplos de factores X_i para el cálculo de las propiedades de un vidrio a partir de la composición en fracción peso.

Oxido	Volumen específico $V \times 10^6$ ($m^3 kg^{-1}$)	Coefficiente de expansión térmica $\alpha \times 10^8 (K^{-1})$	Modulo de Young $E \times 10^8 (N m^{-2})$	Capacidad Calorífica $C_p (K kg^{-1} K^{-1})$	Conductividad Térmica $K_T \times 10^3 (W m^{-1} K^{-1})$
SiO ₂	4.35	2.67	7.0	8.00	12.85
B ₂ O ₃	5.26	0.33		9.51	6.66
P ₂ O ₅	3.92	6.68		7.96	
Li ₂ O		6.67			
Na ₂ O	3.85	33.3	6.1	11.2	-5.40
K ₂ O	3.57	28.33	4.0	7.78	2.44
MgO	2.63	0.33	4.0	10.21	24.79
CaO	3.03	16.67	7.0	7.96	13.27
BaO	1.43	10.0	7.0	2.51	1.93
Al ₂ O ₃	2.44	16.67	18.0	8.68	15.57
TiO ₂		13.67			
ZnO	1.69	6.0	5.2	5.22	8.46
PbO	1.04	13.0	4.6	2.14	3.18

Tabla 4. Número de coordinación y fuerza de enlace de diversos óxidos [62]

	M in MO.	Valence	Dissociation Energy per MO. (kcal/g-atom)	Coordination Number	Single-Bond Strength (kcal/g-atom)
Glass formers	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402-317	4	101-79
	B	3	356	4	89
	P	5	442	4	111-88
	V	5	449	4	112-90
	As	5	349	4	87-70
	Sb	5	319	4	85-68
	Zr	4	485	6	81
Intermediates	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Pb	2	145	2	73
	Al	3	317-402	6	53-67
	Th	4	516	8	64
	Be	2	250	4	63
	Zr	4	485	8	61
	Cd	2	119	2	60
Modifiers	Sc	3	362	6	60
	La	3	406	7	58
	Y	3	399	8	50
	Sn	4	278	6	46
	Ga	3	267	6	45
	In	3	259	6	43
	Tb	4	516	12	43
	Pb	4	232	6	39
	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Pb	2	145	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	34
	Ca	2	257	8	32
	Sr	2	256	8	32
	Cd	2	119	4	30
	Na	1	120	6	20
	Cd	2	119	6	20
	K	1	115	9	13
	Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11	
Cs	1	114	12	10	

Tabla 5. Composición química de algunos vidrios y pinturas [62].

Composition (mole fraction, with RO + R₂O = 1.00)

Description	Firing Temperature (°C)	$\left[\begin{matrix} \text{Na} \\ \text{K} \end{matrix} \right]_2\text{O}$	$\left[\begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{Ca} \end{matrix} \right]_2\text{O}$	PbO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Other	Ratio Oxygen to Network Former*
Leadless raw porcelain glaze, glossy	1250	0.3	0.7		0.4		4.0		2.46
Leadless raw porcelain glaze, mat	1250	0.3	0.7		0.6		3.0		2.75
High-temperature glaze, glossy	1465	0.3	0.7		1.1		14.7		2.25
Bristol glaze, glossy	1200	0.35	0.35		0.55		3.30	0.3ZnO	2.65
Aventurine glaze (crystals precipitate)	1125	1.0			0.15	1.25	7.0	0.75Fe ₂ O ₃	2.56
Lead-containing fritted glaze, glossy	1080	0.33	0.33	0.33	0.13	0.93	1.73		2.61
Lead-containing fritted glaze, glossy	930	0.17	0.22	0.65	0.12	0.13	1.84		2.25
Lead-containing fritted glaze, glossy	1210	0.05	0.50	0.45	0.27	0.32	2.70		2.30
Raw lead glaze, glossy	1100	0.1	0.3	0.6	0.2		1.6		2.30
Raw lead glaze, mat	1100	0.1	0.35	0.55	0.35		1.5		2.50
Raw lead glaze, opaque	1100	0.1	0.2	0.7	0.2		2.0	0.33SnO ₂	2.68
Jewelry enamel for copper	950	0.5		0.5	0.1	0.1	1.5		2.40
Sheet-iron ground-coat enamel	850	1.0			0.3	1.0	3.6	0.3CaF ₂ , 0.06CoO + NiO 0.08MnO ₂	2.28
Cast-iron cover-coat enamel, opaque	820	0.73		0.27			1.4	0.18SnO ₂	2.72
Sheet-iron cover-coat enamel, opaque	800	0.76				1.05	3.3	0.24Na ₂ SIF ₆ , 1.05TiO ₂	2.46

*Si + B = 1/3Al + 1/2Pb (this is fairly arbitrary).

2.4. Descripción de la Sílice.

En su forma pura [65, pp. 472], el SiO₂ solamente se presenta en dos formas, cuarzo y cristobalita. El silicio siempre está enlazado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno, pero el enlace tiene un considerable carácter iónico. En la cristobalita, los átomos de Si están colocados como los átomos de C en el diamante, con los átomos de O entre cada par. En el cuarzo existen hélices, de manera que se presentan cristales enantiomórficos, los que fácilmente se pueden reconocer y separar mecánicamente.

La interconversión del cuarzo y la cristobalita al ser calentados requiere la ruptura y reformación de enlaces, y la energía de activación es alta. Sin embargo, las velocidades de conversión se ven profundamente afectadas por la presencia de impurezas, o por la introducción de óxidos de metales alcalinos u otros “mineralizadores”. Los estudios del sistema han demostrado que la tridimita es una solución sólida de un mineralizador y sílice.

Al enfriar lentamente la sílice fundida, o al calentar cualquier forma de sílice sólida hasta la temperatura de reblandecimiento, proporciona una materia amorfa, de apariencia vidriosa. Este material es realmente un vidrio en el sentido general de la palabra, o sea, un material que no conserva un orden de largo alcance, sino más bien una serie desordenada de cadena poliméricas, capas o unidades tridimensionales.

Dentro de la sílice comercial se encuentra la sílice SNOWTEX, la cual es una solución de sílice coloidal obtenida por dispersantes negativamente cargados. Los iones OH existen en la superficie de las partículas con una doble capa eléctrica formada por iones alcalinos. La estabilización se logra por la repulsión entre partículas con la misma carga negativa. En la siguiente firma se presenta el análisis termogravimétrico de esta sílice después de secado.

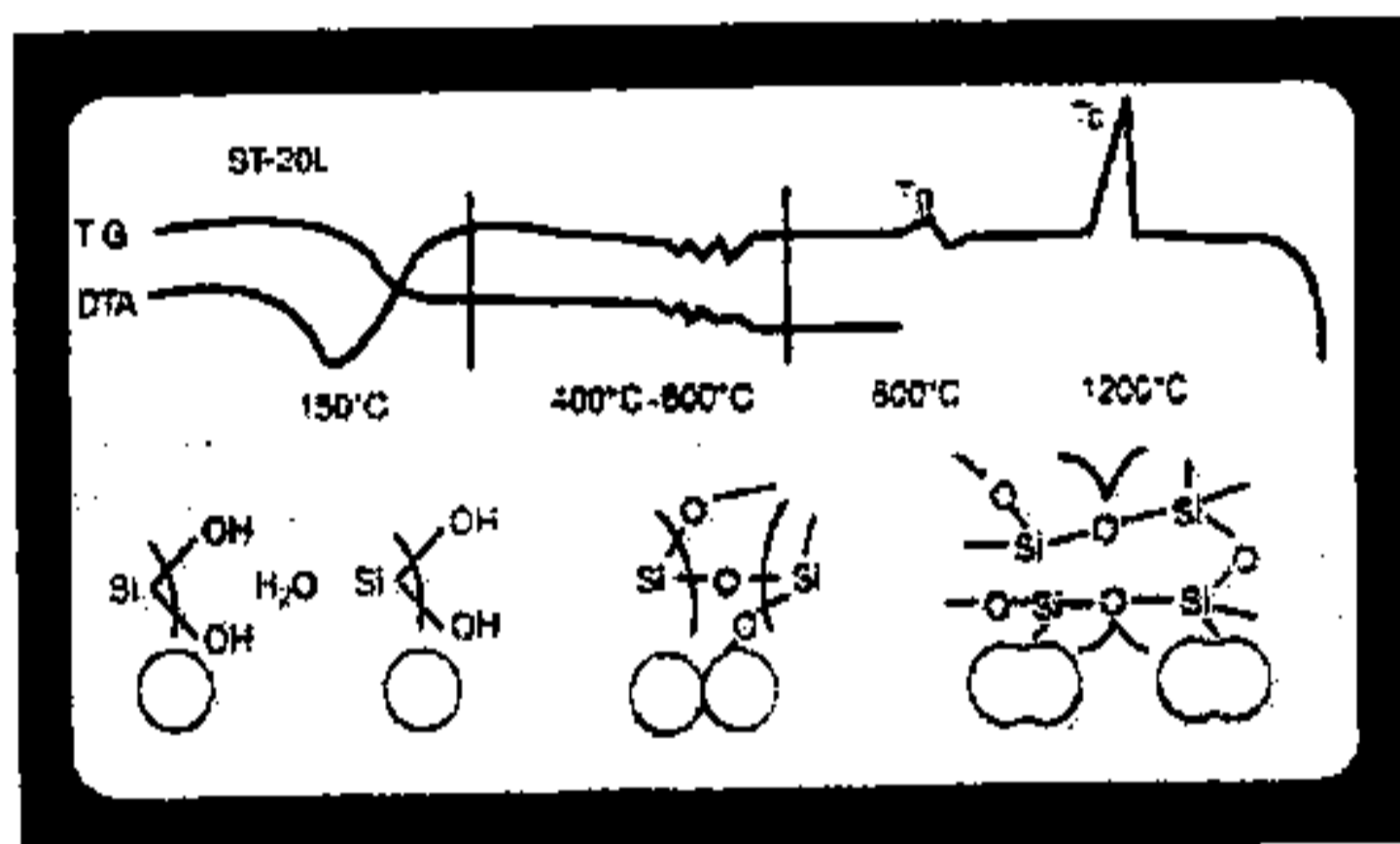


Figura 10. Termograma (DTA y TG) para la sílice coloidal SNOWTEX®.

El punto cercano en 150° C se debe a la remoción de agua adsorbida por la sílice en gel y se acompaña de una pérdida de peso cercano a 5%. La pequeña reducción de peso y absorción de calor entre 400 y 700° C es debida a la deshidratación de los grupos silanoles. Aproximadamente en 800° C se tiene la fusión de sílice. En el punto de transición vítrea (T_g), la fuerza mecánica de la sílice incrementa. En aproximadamente 1200° C, un pico exotérmico es causado por la cristalización (T_c) dentro de la fase cristobalita. La temperatura de fusión se estima a 1700° C. La temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización y punto de fusión dependen de la cantidad de ión sodio en la sílice.

2.5. Descripción de silicatos.

Cuando los carbonatos de los metales alcalinos se funden con sílice ($\sim 1300^\circ$), se libera CO_2 y se obtiene una mezcla de silicatos alcalinos [65, pp. 472-476]. Cuando esta mezcla es rica en metales alcalinos, los productos son solubles en agua, pero se hacen muy insolubles con un contenido alcalino bajo. Se supone que los segundos contienen aniones poliméricos muy grandes. Las soluciones acuosas de silicato de sodio parecen contener el ion $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ según los espectros de Raman; pero dependiendo del pH y la concentración, están también presentes especies tetraméricas y otras más altamente polimerizadas.

Ortosilicatos simples; Su estructura es SiO_4^{4-} . Los cationes asociados están coordinados por los átomos de oxígeno y se encuentran en diversas estructuras que dependen del número de coordinación del catión. Existen algunos cuantos compuestos del tipo M_2SiO_4 , donde M^{2+} es Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , o algún otro catión con número de coordinación preferente de 6, en los que los aniones SiO_4^{4-} están dispuestos de tal manera que proveen intersticios con seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro, en los que se encuentran los cationes.

Aniones silicato no cíclicos e individuales; El más simple de los aniones silicato condensados, es decir, los formados por la combinación de dos o más tetraédros SiO_4 , que comparten átomos de oxígeno, es el ión pirosilicato $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. En este tipo de compuestos se presenta una variación del ángulo Si-O-Si de 131° a 180° .

Aniones de cadena infinita.- Son de dos tipos principales, los piroxenos, que contienen cadenas sencillas, de composición $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ y los anfíboles, que contienen cadenas dobles interconectadas, o bandas de composición $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$. Se debe hacer notar que la fórmula general de un anión en un piroxeno es la misma que la de un silicato con un anión cíclico. Los silicatos con esta estequiometría general se conocen a menudo como "metasilicatos". En realidad no existen ni el ácido metasilícico ni ningún anión metasilicato aislado. Son notables por sus energéticas propiedades detergentes y emulsionantes y por su capacidad de suspensión [66]. Este material tiene buena adherencia y se usan grandes cantidades en soluciones acuosas para adhesivos industriales. En estado sólido el silicato de sodio es de aspecto vítreo y se disuelve en agua caliente. Se funde a 1018°C . Se usa como detergente, como protección para madera y piedra porosa, como fijador de pigmentos, para cimentar utensilios de piedra, para poteas destinadas a aplicaciones tales como cierre hermético de lámparas eléctricas, para impermeabilización de muros, para inmunizar envases de papel contra grasa, etc.

Debido a la fuerza de las cadenas $(\text{SiO}_3)_n$ y $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ en los piroxenos y anfíboles, y debido también a la debilidad relativa y falta de propiedades direccionales significativas de las fuerzas, esencialmente electrostáticas, que existen entre dichas cadenas a través de los iones metálicos, es de esperar que dichas sustancias se rompan con mucha facilidad en direcciones paralelas a las cadenas.

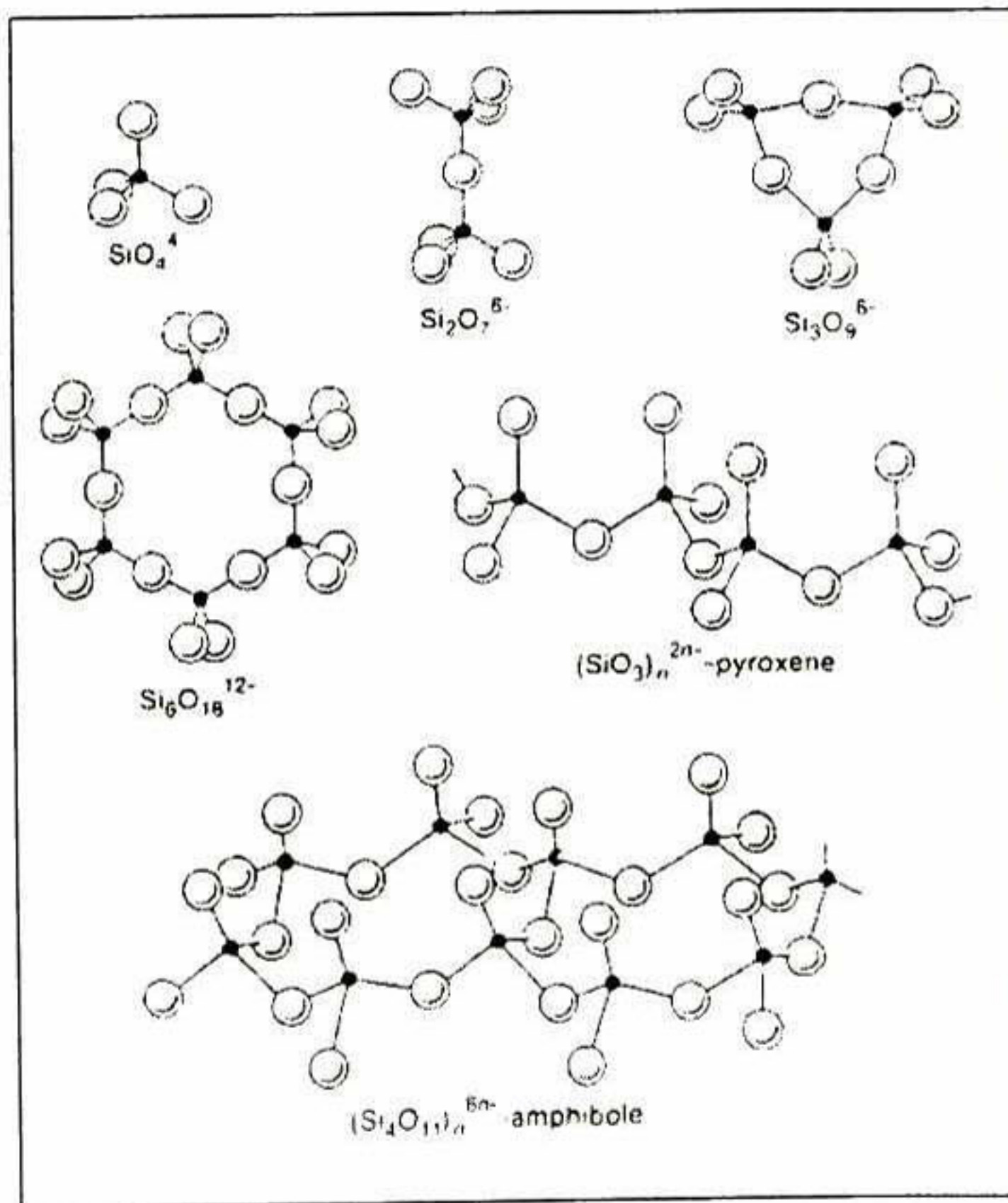


Figura 11. Representación de hidratos derivados de SiO_4 tetraédrico [62]

Aniones de láminas infinitas; Cuando los tetraedros SiO_4 están unidos para formar redes bidimensionales infinitas la fórmula empírica para el anión es $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$. Muchos silicatos tienen dichas estructuras laminares, con las capas unidas entre sí por los cationes que se encuentran entre ellas. Se puede esperar que tales sustancias se rompan con facilidad en capas finas, y esta suposición se confirma en micas, que son silicatos de este tipo.

Minerales de armazón.- La siguiente extensión serían las estructuras tridimensionales, en las que cada átomo de oxígeno está compartido por dos tetraedros. La fórmula empírica sería sencillamente $(\text{SiO}_2)_n$; o sea, sílice.

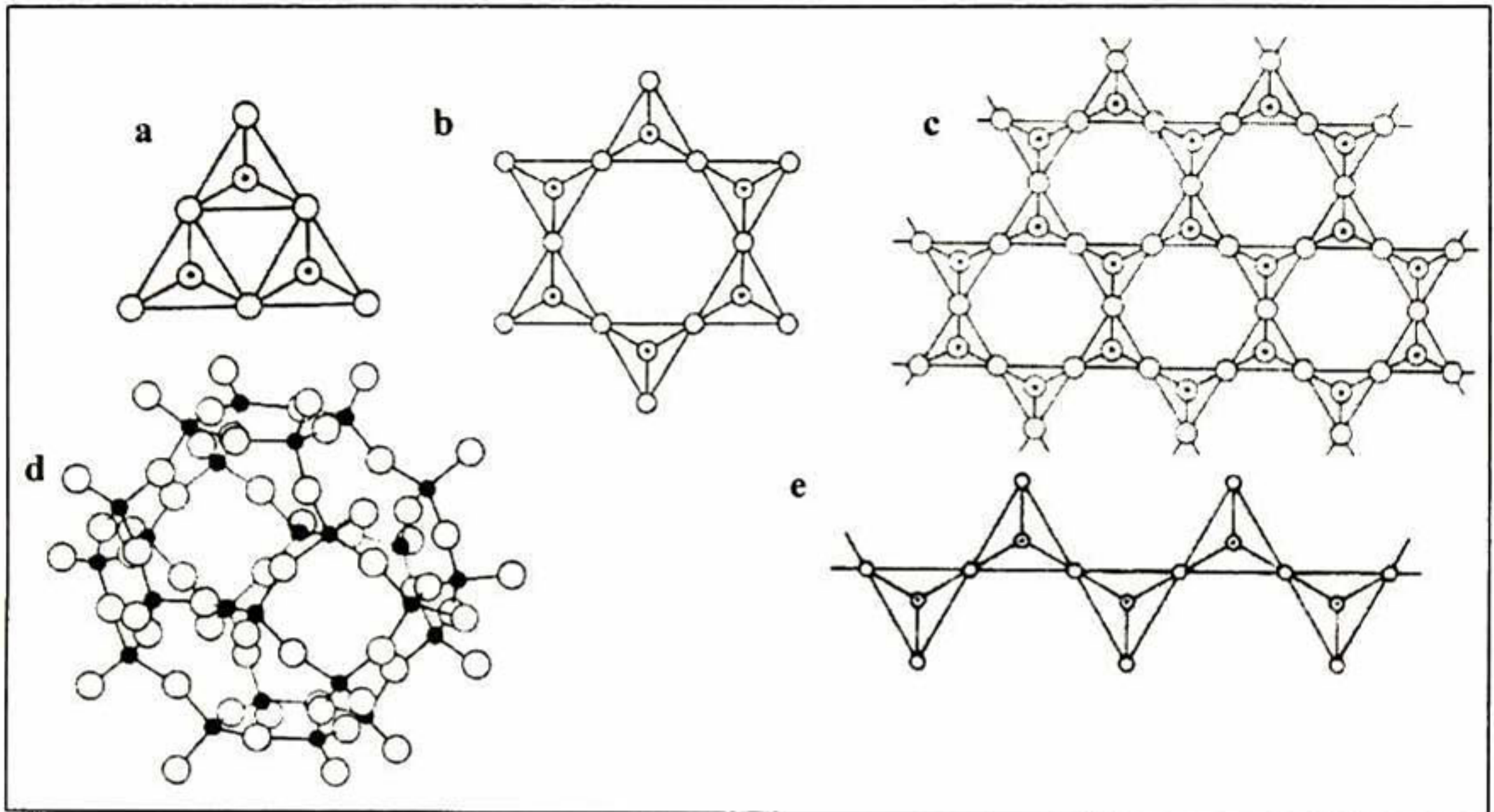
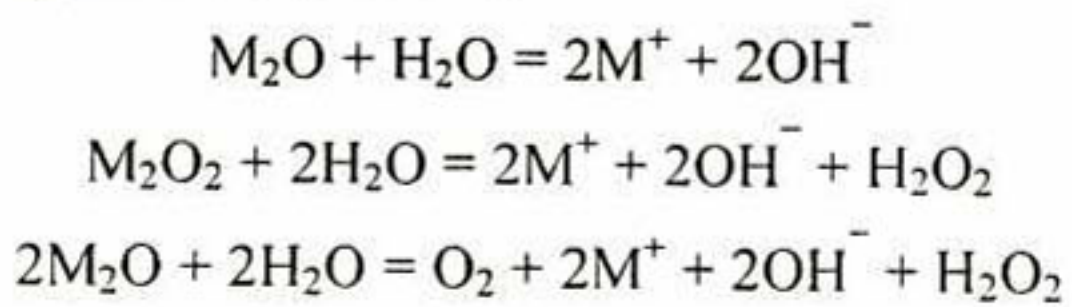


Figura 12. a) y b) Ejemplo de aniones silicato cíclicos, c) anión silicato de forma laminar idealizada, d) Distribución de tetraedros de AlO_4 y de SiO_4 , la cuál permite la formación de cavidades cúbico octaédricas en ciertas zeolitas y feldespatos, y e) Anión de un silicato de cadena lineal.

2.6. Descripción del ión sodio y potasio.

Debido al carácter altamente electropositivo, los diferentes óxidos se hidrolizan fácilmente por acción del agua, según las siguientes reacciones:



El KOH a temperaturas ordinarias es monoclinico, y cada K esta rodeado por un octaedro deformado de átomos de O, mientras que los grupos OH forman una cadena en zigzag de enlaces de hidrogeno, con distancias de un O a otro de 3.35 Å. La fuerza básica del hidróxido se reduce por los efectos de los solventes y los enlaces de hidrogeno. [65, pp324-327].

Los estudios de dispersión de rayos X muestran que el número primario de hidratación del K^+ es 4, y como se sabe que el Na^+ forma el ión estable $Na(NH_3)_4^+$ en amoniaco líquido, también tiene, supuestamente, una primera esfera de coordinación de cuatro moléculas de agua.

En todos los casos, las fuerzas electrostáticas operan más allá de la primera capa, y las moléculas adicionales de agua se unen en capas de solidez decreciente. Mientras mayor sea el propio catión, menor será su capacidad de unir capas exteriores. Así, aunque los radios cristalográficos aumentan según se avanza en el grupo, los radios hidratados disminuyen [65, pp324-327].

Tabla 6. Datos sobre la hidratación de los iones acuosos [65, pp. 317].

	Radios cristalinos ^a (Å)	Radios aproximados de hidratación (Å)	Números aproximados de hidratación ^b	Energía de hidratación (kJ mol ⁻¹)	Movilidades iónicas (para dil ∞ a 18°)
Na ⁺	1.12	2.76	16.6	406	43.5
K ⁺	1.44	2.32	10.5	322	64.6
^a Radios de Ladd;		^b De los datos de transferencia			

2.7 Descripción del ión plata así como la cristalización en depósitos.

2.7.1. Descripción.

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable (p.f. 961°) con la más alta conductividad eléctrica y térmica conocida. Es químicamente menos reactiva que el cobre, excepto con respecto al azufre y sulfuro de hidrogeno; este ultimo ennegrece rápidamente la superficie de la plata. El metal se disuelve en ácidos oxidantes y en solución de cianuro, en presencia de oxígeno o peróxido [65].

El estado normal de oxidación es plata (I). El ión Ag^+ en agua es probablemente $[Ag(O_2H)_2]^+$, pero el agua es muy lábil [67] y no se conocen sales hidratadas.

Es fuertemente básico y sus suspensiones acuosas alcalinas:



Como otros iones monovalentes, el ion Ag^+ muestra una alta tendencia a hidrolizarse. La adición de un álcali a soluciones de Ag^+ produce un precipitado café. Los iones Ag^+ son reducidos por H_2 , y su óxido es más soluble en soluciones fuertemente alcalinas que en agua pura. Estos ligandos, los cuales forman complejos fuertes con plata (I), tienden a formar estructuras lineales, L-Ag-L. Los iones Ag^+ forman complejos estables con ligandos de fuerte carácter de enlace π , del cual H_2O y OH^- son ejemplos pobres. [Baes]

La hidrólisis de plata (I) es sencilla, solamente se obtienen dos especies, AgOH y $\text{Ag}(\text{OH})^-$. Las expresiones para los coeficientes de la constante de equilibrio para la formación de AgOH y $\text{Ag}(\text{OH})^-$ se mencionan en la Tabla 7. No se tiene información para especies hidratadas de plata (II), pero para plata (III) tiene lugar con la base $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$. [68]

Tabla 7. Resumen de hidrólisis de Ag^+ a 25° C.

$$\text{Log } Q_{xy} = \text{Log } K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I^{1/2}) + bm_x$$

Especies o fase	Log K_{xy}	a	b	$\sigma(\text{log } Q_{xy})$
$\text{Ag}(\text{OH})$	-12.0	0	-0.20	± 0.3
$\text{Ag}(\text{OH})_2^-$	-24.0	1.022	-0.43	± 0.1
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}(c)(\text{log } Q_{s10})$	6.29	0	+0.23 (KNO_3) +0.19 (NaClO_4)	± 0.05

El óxido se descompone por arriba de $\sim 160^\circ$ y se reduce fácilmente al metal por el hidrógeno.

2.7.2. Cristalografía.

Dentro de los cristales de plata que pueden formarse se tienen [34]: (a) pirámides, que generalmente se obtienen a bajas densidades de corriente; (b) placas; (c) espirales; (d) fibras (whiskers), cristales compactos de forma cilíndrica con un diámetro más o menos constante; (e) dendritas, cristales que tienen forma de pino. Dicha clasificación está basada en la topografía de la superficie visible. Cabe mencionar que la actividad de una superficie es afectada por la presencia de impurezas en la solución. Estas se pueden absorber en la superficie del electrodo disminuyendo los sitios activos causando una posible adsorción no uniforme sobre la superficie, favoreciendo la formación de depósitos irregulares. Se tiene otra clasificación de tipo general [69]:

1. Depósitos orientados sobre la base como una continuación de la red cristalina del cátodo (RB, reproducción de la base), este depósito tiene una estructura compacta y ocasionalmente consiste de cristales con una apariencia externa en forma de gránulos;
2. Depósitos orientados en el campo eléctrico (TO, textura orientada), generalmente tienen la forma de haces compactos de fibras finas y paralelas a las líneas de corriente;
3. Depósitos no orientados (DNO) con respecto a la base ni a las líneas de corriente, éstos son compactos en forma de granos desordenados sin una separación visible entre los cristales individuales;
4. Cristales en parejas (Z), estos crecen como dos escalones sobre la superficie pero en direcciones contrarias para finalmente encontrarse y formar una única superficie;
5. Cristales aislados o cristales simples, éstos son agregados cristalinos que están aislados, bien desarrollados y completamente orientados a lo largo de las líneas de corriente (AO aislados orientados), éstos depósitos incluyen varios tipos de cristales como dentritos, whiskers, etc.

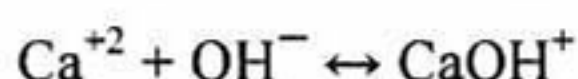
Hay depósitos no compactos donde se puede observar el crecimiento no orientado (depósito del tipo DNO) únicamente por la apariencia exterior. Una característica de la mayoría de ellos es la pobre adherencia (depósitos esponjosos y polvo), los cristales son de dimensiones similares en todas direcciones y de aquí su apariencia granular, por ello se les da la categoría de granular aislado (GA). En procesos anódicos o catódicos que se efectúan a altas densidades de corriente se favorece la formación de depósitos del tipo GA, que probablemente se debe a una alta polarización que favorece la formación de núcleos aislados no orientados, a diferencia de lo que sucede en la obtención de depósitos compactos y lisos.

Las razones para la formación de depósitos del tipo AO se conocen bien. Estos depósitos aparecen como consecuencia de una combinación entre las propiedades cristalográficas del electrodo y el efecto de transporte lento de los iones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo [34].

2.8. Descripción del ión calcio.

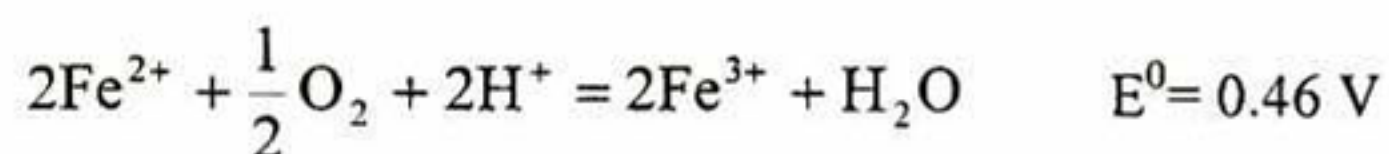
Los óxidos MO se obtienen relativamente de manera fácil por calcinación de los carbonatos [65, pp. 348-349]. Son sólidos blancos cristalinos con redes cristalinas iónicas del tipo del NaCl. Muestran una ligera tendencia a formar complejos y en solución, con pocas excepciones son con ligantes de oxígeno.

De los compuestos hidratados solamente se tiene CaOH^+ además del hidróxido correspondiente.

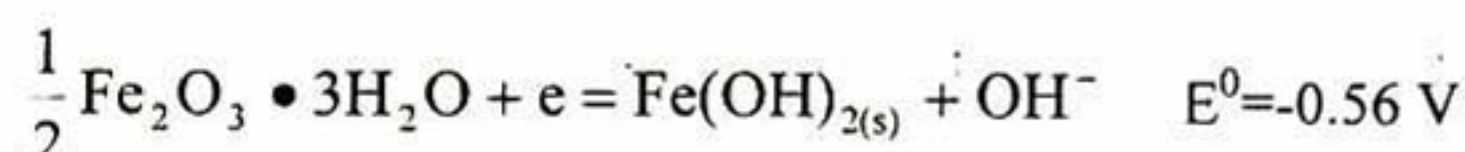


2.9. Descripción del ión hierro.

Los principales minerales de hierro son: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita [$\text{FeO}(\text{OH})$] y siderita (FeCO_3) [65, pp. 905-919]. Las soluciones acuosas de hierro (II) que no contengan otros agentes complejantes contienen el ión hexaacuoso del hierro (II), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de color azul verdoso pálido. El potencial del par $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, 0.771 v, es tal que el oxígeno molecular en solución ácida puede convertir el ion ferroso en férrico.

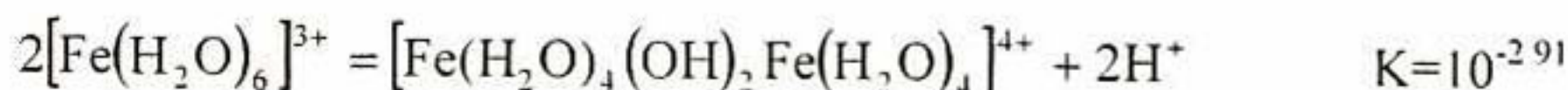
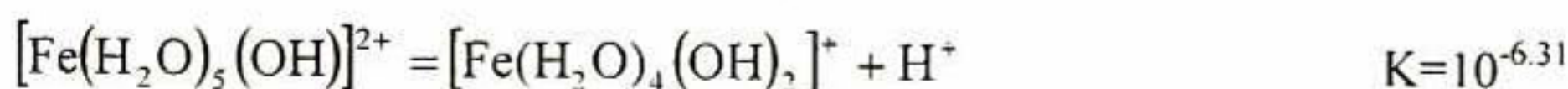
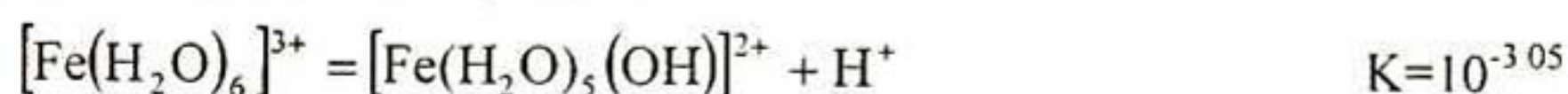


En solución básica, el proceso de oxidación es todavía más favorable:



Así el hidróxido ferroso se oscurece casi inmediatamente cuando se le precipita en presencia del aire y se convierte finalmente en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Una de las características más notables del hierro férrico en solución acuosa es su tendencia a hidrolizarse y/o a formar complejos. Se ha establecido que la hidrólisis (equivalente en la primera etapa a la disociación ácida del ión acuoso) está controlada en sus etapas iniciales por las siguientes constantes de equilibrio.



Durante mucho tiempo se aceptó la formulación del dímero anterior, con dos grupos $\mu\text{-OH}$, pero en otros trabajos [70] parecen indicar como más probable un puente lineal Fe-O-Fe. Aún para

valores de pH de 2 a 3, el grado de hidrólisis es muy grande. Según aumente el pH por arriba de 2 a 3, se forman especies más altamente condensadas que la dinuclear, se llega muy lentamente al equilibrio y se forman rápidamente geles coloidales. Finalmente, se precipita el óxido férrico hidratado como una masa gelatinosa color café rojizo. En soluciones básicas los equilibrio se alcanzan muy lentamente y los precipitados son a menudo sales básicas como $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ o $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ [71]. No se tiene evidencia de un hidróxido estequiométrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y en ausencia de otros aniones diferentes al OH^- , será mejor escribir los precipitados como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a pesar de que $\text{FeO}(\text{OH})$ pudiera a veces ser un componente.

Las varias especies hidrozoo, tales $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, son amarillas debido a bandas de transferencia de carga en la región ultravioleta, cuyos límites llegan hasta la región visible. Así las soluciones acuosas de las sales férricas, aún con aniones no complejantes, son amarillas, a menos que sean fuertemente ácidas.

Los sistemas binucleares son de dos tipos: de doble puente, que pueden describirse como dos octaedros que comparten una arista y los que tienen un puente lineal o casi lineal Fe-O-Fe.

En la Figura 13 se muestra el espectro de absorción para algunas especies hidratadas de hierro (III). Y en la Tabla 8 se muestran los valores para calcular los cocientes y constantes de equilibrio.

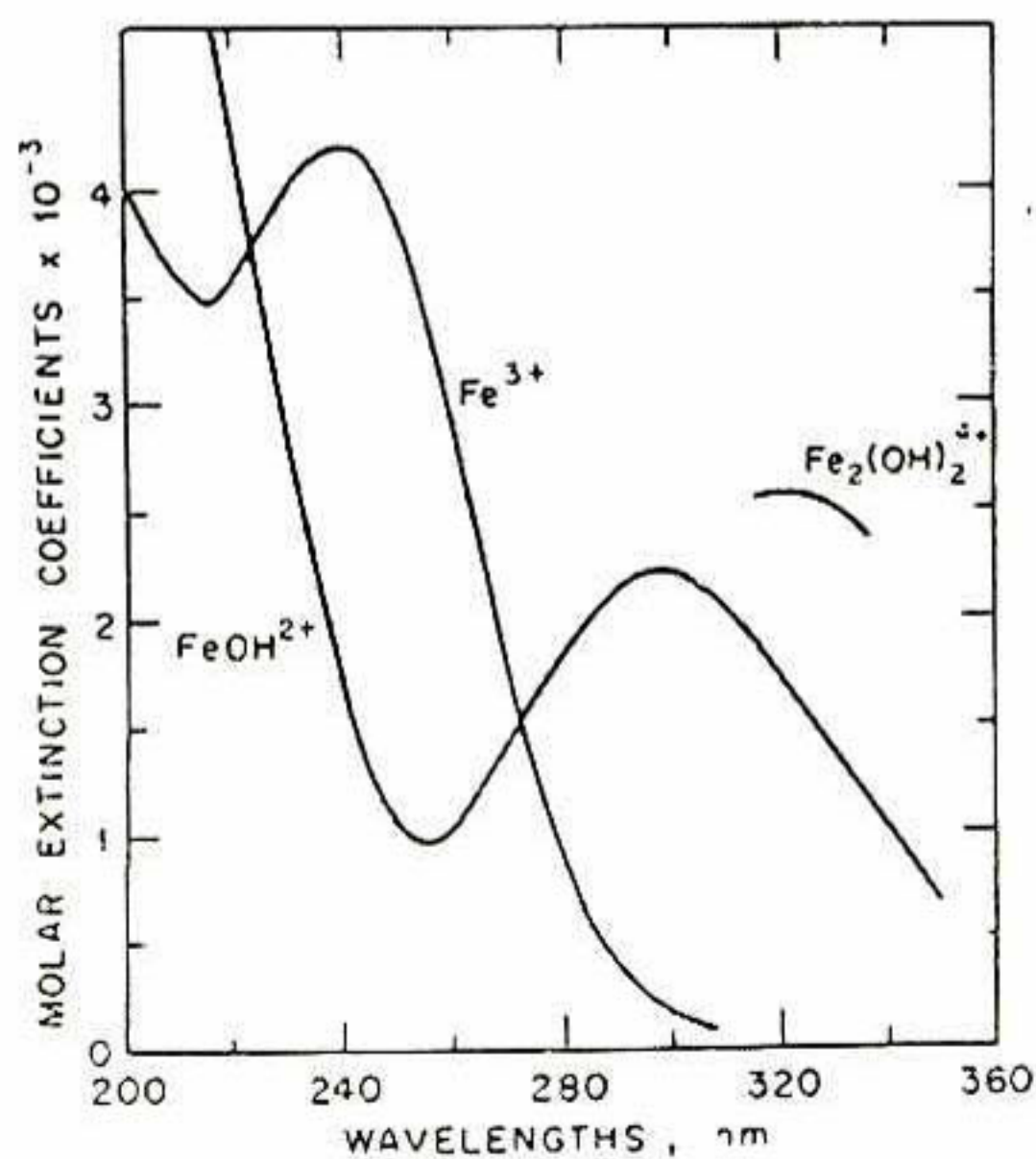


Figura 13. Espectro de absorción de las especies Fe(III). A partir de los datos de Turner y Miles [72] y Milburn y Vosburgh [73].

Tabla 8. Resumen de la hidrólisis de Fe⁺³ a 25° C. [68, pp 235]

$$\text{Log } Q_{xy} = \text{log } K_{xy} + aI^{1/2}/(1+I^{1/2}) + bm_x$$

Especies o fase	Log K_{xy}	a	b			$\sigma(\text{log}Q_{xy})$
			$m_x=0.1$	$m_x=1.0$	$m_x=3.0$	
FeOH ²⁺	-2.19	-2.044	1.18	0.44	0.18	±0.02
Fe(OH) ₂ ⁺	-5.67	-3.066	2.02	0.78	0.25	±0.1
Fe(OH) ₃	<-12	-3.066	2.40	0.86	0.34	
Fe(OH) ₄ ⁻	-21.6	-2.044	2.08	0.67	0.13	±0.2
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-2.95	0	1.07	0.32	0.06	±0.05
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	-6.3	1.022		(0)		±0.1
α-FeO(OH)(log Q_{s10})	0.5	3.066	-2.40	-0.86	-0.34	±0.8
FeO(OH)(am)	2.5					±0.1

2.10. Descripción de Melaza

La Asociación de Control de Alimentos Americana (AAFCO, 1982) describe los siguientes tipos de melaza:

Melaza de caña.- es un subproducto de la manufactura o refinado de la sacarosa a partir de azúcar de caña. No debe contener menos de 46% de azúcares totales expresados como azúcares invertidos. Si su humedad excede el 27%, su densidad será determinada por doble dilución y no deberá ser menor que 79.5° Brix.

Melaza de remolacha.- es subproducto de la manufactura de sacarosa a partir de remolacha. No deberá contener menos de 48% de azúcares totales expresados como azúcares invertidos y su densidad será determinada por doble dilución y no deberá ser menor que 79.5° Brix.

Melaza cítrica.- es el jugo parcialmente deshidratado obtenido de la manufactura de la pulpa cítrica. No deberá contener menos de 45% de azúcares totales expresados como azúcares invertidos y su densidad será determinada por doble dilución y no deberá ser menor que 71° Brix.

La melaza es un subproducto en la obtención de azúcar de remolacha. Contiene, en el extracto seco, alrededor de 60% de sacarosa y el 40% de sustancias no azucaradas (pureza de 60%) [74,75], o cantidades muy cercanas a ésta [76, 77]. Dentro de las sustancias no azucaradas se encuentran: 10% de sales inorgánicas, en particular de potasio. Además de sacarosa contiene

rafinosa (alrededor de 1.2%), el trisacárido cestososa como artefacto de fabricación, diversos ácidos, como el fórmico, acético, propiónico, butírico y valeriano, y por último compuestos nitrogenados (aminoácidos, betaína, etc.). Entre los aminoácidos predominan el ácido glutámico o ácido pirrolidón-carboxílico. La melaza se utiliza en la obtención de levadura de panadería, alcohol, ácido cítrico, láctico y glucónico, así como glicerol, butanol y acetona. También se emplea como aditivo de diversos compuestos y para la obtención de aminoácidos. La melaza rica en azúcar invertido que resulta en un 4% de la obtención de azúcar de caña contiene por término medio un 30-40% de sacarosa, 10-25% de sustancias reductoras, y cantidades muy pequeñas de rafinosa y nada de betaína. También se halla el ácido aconítico (5% aprox.), que no está presente en la melaza de azúcar de remolacha. Mediante hidrólisis de la sacarosa con ácidos o enzimas se forma azúcar invertido, a partir del cual se obtiene mediante separación cromatográfica glucosa y fructosa. El jarabe de azúcar invertido pertenece a los azúcares líquidos del comercio y constituye así mismo el material de partida para la obtención de sorbita y manita. Por isomerización enzimática de la sacarosa se forma isomaltulosa (palatinosa, I), y por hidrogenación a pH>7 se transforma vía isomaltosa (II), preferentemente en isomaltita (III); y, mediante hidrogenación a pH=7, en una mezcla denominada palatinita compuesta por isomaltita y glucopiranosido-1,6-manita (IV). La mezcla de azúcares-alcohol se separa por cristalización fraccionada. La palatinita es un potencial sucedáneo de la sacarosa. [74].

Tabla 9 se muestra la composición de melaza de acuerdo a Rampa [75] y temperaturas de fusión y ebullición de los componentes de acuerdo a Perry.

Sustancia	Contenido g/kg	T _{fusión} °C	T _{ebullición} °C	Fórmula
Materia Seca	880			
Sacarosa	488	170-186d		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
No-sacarosa	400			
Rafinosa	2.0	119	130d	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆ •5H ₂ O
Glucosa	1.06	150		C ₅ H ₁₁ O ₅ CHO(d-, α-) C ₆ H ₁₂ O ₆ •H ₂ O(d-, β-)
Ácidos orgánicos				
L-ácido láctico	11.1	16.8	122	CH ₃ CH(OH)CO ₂ H
Ácido cítrico	2.3	153	d	C ₃ H ₄ (OH)(CO ₂ H) ₃
Ácido málico	4.0	128-9	150d	HO ₂ CCH ₂ CH(OH)CO ₂ H

Ácido oxálico	0.23	101.5	Subl.	HO ₂ C•CO ₂ H•2H ₂ O
N total	25.7			
Betaina	40.3			
Ácido pirolidon carbónico	43.3			
Ácidos α-amino	6.36			
Ácido L-glutámico	3.35	199d		[-CHNH ₂ (CH ₂) ₂ -(CO ₂ H) ₂]
Cenizas	118			
Na	6.6			
K	40.0			
Ca	4.8			
Mg	0.16			
Nitratos	9.8			
Sulfatos	2.6			

Tabla 10. Puntos de fusión y ebullición de algunos componentes orgánicos de la melaza [Perry]

	Rafinosa	Ac. formico	Ac. Propionico	Ac. butirico	Ac. valerianico	Ac. glutamico	Ac. aconitico	Maltosa	Manosa	Sacarosa	Sorbosa
P _m (°C)	119	8.6	-22	-4.7	-34.5	199d	192d	d	132d	170-186d	165d
P _b (°C)	130d	100.8	141.1	163.5	187						

En la Figura 14 se muestra la secuencia de reacciones en la descomposición enzimática de la melaza.

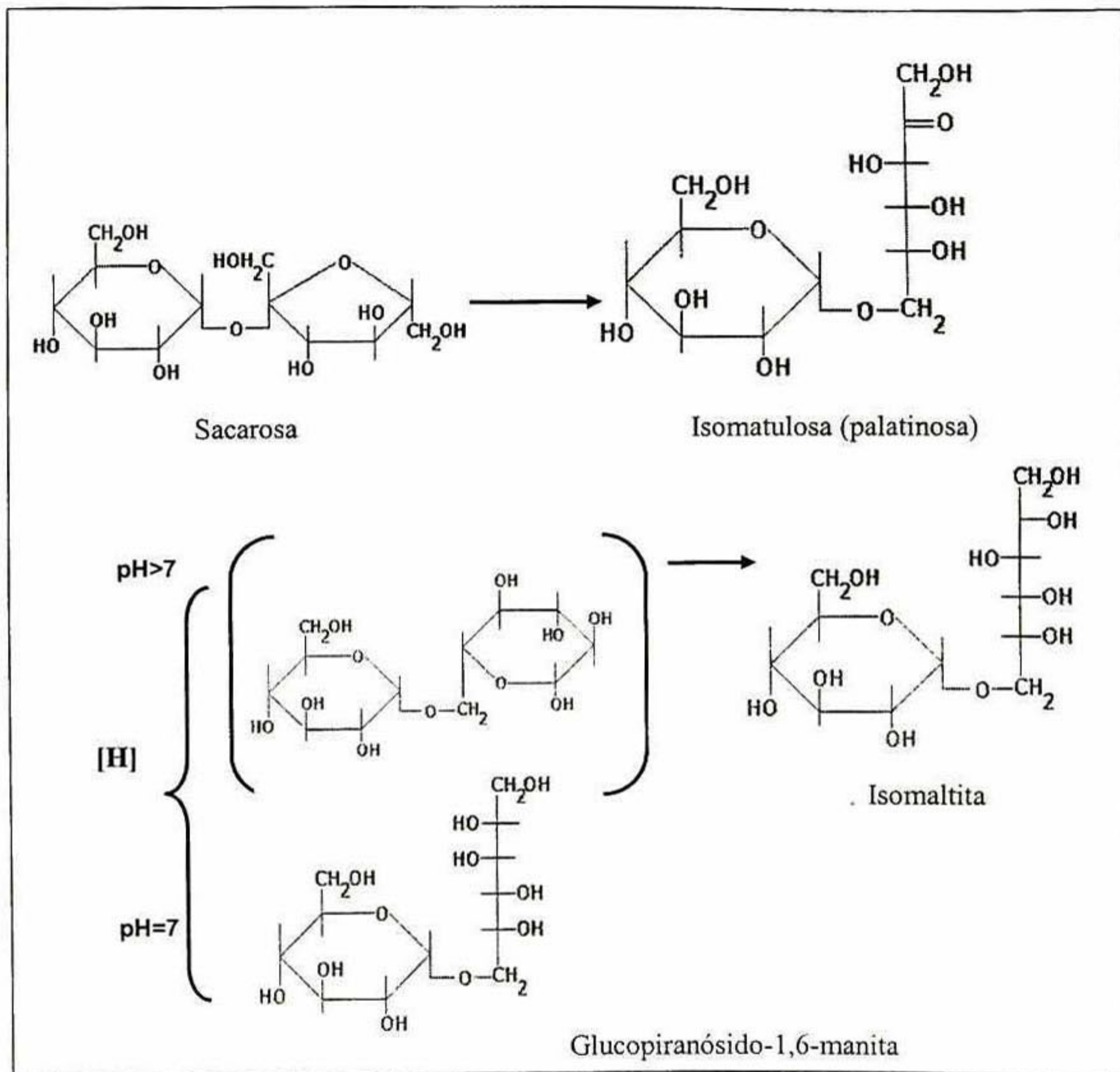


Figura 14. Descomposición enzimática de la melaza así como hidrogenación de palatinosa a diferentes pH.

Cuando se emplean materiales orgánicos en contacto con inorgánicos se puede llevar a cabo una reacción de reducción. Este es el caso de plata +1 en presencia de azúcares.

Uno de estos procesos es conocido como el proceso Brashear en el cual se parte de tres soluciones para realizar el plateado de diversos objetos. A continuación se presenta la formulación de dichas soluciones.

1. 2 litros de agua destilada, 50 gramos de nitrato de plata. Se disuelve el nitrato de plata y se mantiene en una botella oscura y se almacena.
2. 2 litros de agua destilada, 90 gramos de hidróxido de potasio.
3. 800 ml de agua destilada, 80 gramos de azúcar de caña, 100 ml de etanol, 3.5 ml ácido nítrico. Se deja envejecer 30 días o bien, se lleva a ebullición 30 minutos antes de su uso.

Se emplean las soluciones en una relación 1:2:3=64%:32%:4% en volumen

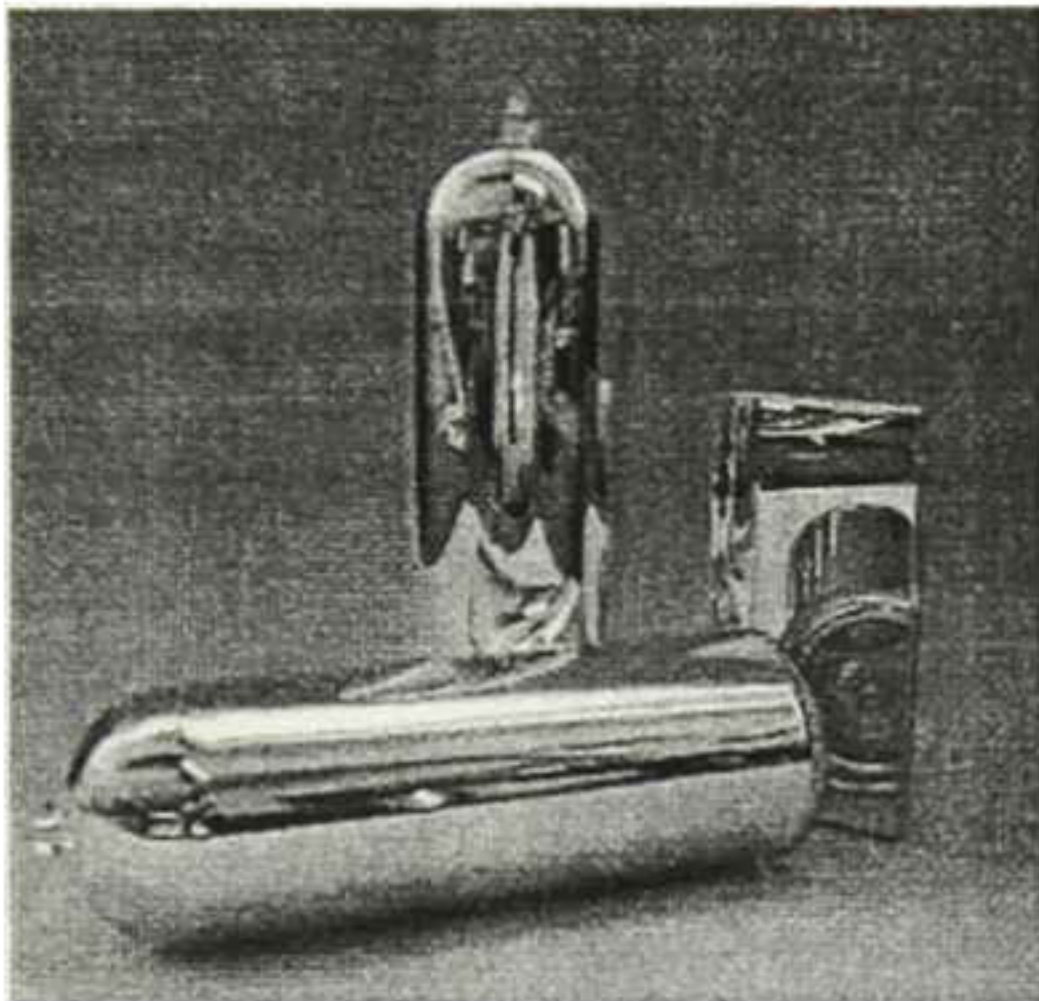


Figura 15. Objetos después del proceso de plateado
[<http://www.ecu.edu/chem/glassblowing/Data.htm#silver>].

Se ha propuesto una modificación del proceso Brashear para obtener espejos sin alfileres libres de plata [79]. También se tiene otro proceso llamado el método de la glucosa. En este método se emplean solamente dos soluciones [80]:

1. 3.5 g de nitrato de plata, solución de amonio, 60 ml de agua, solución de hidróxido de sodio 2.5 g/100ml.
2. 25 g de glucosa, 4 g de ácido tartárico, 1 litro de agua y 100 ml de alcohol.

También se tienen otros procesos de plateado tales como el método de la sal Rochelle, el método del Formaldehído, el método de la Hidracina, el método Martin así como el método de borano orgánico.

2.11. Estado coloidal.

Las moléculas y átomos algunas veces pueden formar conglomerados bajo la influencia de fuerzas intermoleculares. Si los conglomerados resultantes son estables, se les refiere como

coloides. De entre las formas diferentes en que se presenta un coloide nos referiremos a la suspensión coloidal de un sólido en un líquido, llamado sol [81].

Así se define un coloide como un sistema heterogéneo en el cual las interfases entre las fases, aun cuando no son aparentes a simple vista, son factores determinantes en las propiedades del sistema. Los tres atributos principales de los coloides son [82]:

1. Contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la unidad distintiva o fase dispersa.
2. Las partículas se distribuyen en un medio continuo (fase continua o dispersante).
3. Hay un agente estabilizante que tiene afinidad tanto con la partícula como con el medio.

En muchos casos el estabilizador es un grupo polar.

Cuando la densidad de las partículas es mayor que la del líquido, las partículas tenderán a sedimentar fuera de la solución. Para describir la velocidad de sedimentación se toman varias consideraciones: se considera la sedimentación de partículas sin carga de masa uniforme, m , este es el concepto de sol “monodisperso” el cual frecuentemente esta lejos de la realidad. Se emplea la Ley de Stokes para describir los efectos de la fricción del líquido contra las partículas descendientes bajo la influencia de la gravedad y esta ley asume lo siguiente [81]:

1. Las partículas son esféricas.
2. La solución o suspensión es muy diluida.
3. Las moléculas en el medio líquido son considerados muy pequeñas con forma de partículas coloidales y así pueden ser tratada como un medio continuo.

Las moléculas en suspensión están en colisión continua con las moléculas del solvente y las paredes del recipiente y describen un movimiento al azar a través del líquido conocido como movimientos browniano [81].

Generalmente, se considera como coloide a una partícula con tamaño de 500 nm o menor. Se emplea dispersión de luz como una técnica muy práctica para el estudio de coloides ya que reporta tamaño, forma del coloide e interacción entre partículas.

2.11.1. Categorías de coloides.

De acuerdo a la forma que adquiere un coloide y a su tamaño se puede clasificar de varias formas. A continuación se presenta una clasificación basada en estas dos características.

2.11.1.1. Soles coloidales monodispersos. Soles con forma y tamaño idéntico. Estos soles son muy apreciados como una vía en la preparación de polvos cerámicos de alta calidad y varios sistemas monodispersos, han sido sinterizados desde óxidos metálicos hidratados como zirconio, titania y alumina. Los soles de sílice son conocidos como capaces de ser obtenidos en forma monodispersa.

2.11.1.2. Soles coloidales polidispersos. Soles con un tamaño definido y/o distribución de forma. En varios sistemas no es posible dar un peso molecular o tamaño de partícula, así que se considera el sistema estadísticamente y por lo tanto se pueden reportar cantidades promedio. La importancia de estas cantidades depende de la distribución relativa que cada una de las especies toma en el fenómeno usado como la técnica de medición.

Si la distribución de cada partícula es proporcional a su masa entonces se puede definir una masa molecular promedio.

Si M_m es la masa promedio y M_n es el número promedio en un sistema polidisperso entonces $M_m > M_n$

Pero en un sistema monodisperso: $M_m = M_n$

Varios coloides en la naturaleza exhiben polidispersión. Ambos, soles monodispersos y polidispersos son coloides verdaderos y son termodinámicamente inestables.

Las partículas también tienen alta energía superficial por lo que se tiene un crecimiento progresivo de ellas y se separan formando otra fase que es un precipitado sólido. Las partículas no pueden ser incorporadas dentro de un sol otra vez y entonces la reacción es irreversible. Típicamente, estos soles coloidales tienden a ser la base sobre sistemas acuosos el cual da a las partículas un fino campo que puede ser usado como precursor cerámico. Otros factores importantes son:

- La presencia de iones que pueden influenciar la interacción de cargas entre las partículas y el solvente.
- Doble capa eléctrica.
- Constante dieléctrica del solvente.

2.11.1.3. Soles macromoleculares. El crecimiento de la partícula o masa se lleva a cabo por polimerización y entrecruzamiento entre las moléculas poliméricas. Como las especies

poliméricas crecen e interconectan, eventualmente el solvente es atrapado dentro del sistema y la fase resultante llega a ser un semisólido conocido como gel. La diferencia básica entre estos soles macromoleculares y los coloides convencionales es el hecho de que sobre la formación del gel estos sistemas son con frecuencia reversibles. El gel, una vez seco, puede ser redispersado de regreso dentro del solvente.

2.11.2. Física y química de coloides.

2.11.2.1. Desarrollo de carga superficial.

Un coloide, al estar inmerso en un medio de suspensión, puede desarrollar una carga superficial por la interacción de éste con el medio. Existen varios mecanismos por los cuales se logra la carga.

2.11.2.1.1. Ionización. En este efecto, la carga superficial se desarrolla por un grupo funcional sobre la superficie, formando un ión. La concentración de equilibrio de especies iónicas sobre la superficie y el signo de la carga se determina por el pH de la solución. En un ambiente ácido, los protones de la solución atacan a grupos básicos y toda la carga sobre las partículas es negativa. Por otro lado, en un medio básico, los protones se pierden desde la superficie dando al coloide una carga neta -ve. Además existe un punto en donde no hay carga neta sobre la superficie a un cierto valor de pH. Este punto se conoce como el punto isoeléctrico. Si se grafica una propiedad relacionada al signo e intensidad de carga, también como un fenómeno de transporte, contra pH se podrá determinar el punto isoeléctrico.

2.11.2.1.2. Absorción iónica. Como el nombre lo dice, esta es la carga desarrollada sobre la superficie debido a la absorción de iones preferenciales de iones particulares desde la solución. En solución, todos los iones deben estar con carga balanceada; esto es, el número de cationes es igual al número de aniones. En primera instancia, los cationes están generalmente rodeados por una capa hidratando en solución acuosa debido a la fuerza del campo asociado con cationes. Este tiende a estabilizar cationes en la solución pero los cationes mas pequeños poco hidratados son mas libres para difundirse a la superficie de la partícula y son entonces absorbidos preferentemente. Esto daría a la partícula coloidal una carga negativa. En este punto se necesita pensar acerca de la diferenciación entre iones adsorbidos y la doble capa. La doble capa es causada por una fuerza de atracción electrostática interrumpida por difusión térmica, pero

eventualmente alcanza el equilibrio. Los iones adsorbidos forman una estrecha coraza discreta alrededor del coloide y lejos desde el difuso en donde solamente se tiene partículas de medio de suspensión.

2.11.2.1.3. Disolución de iones. Cuando una partícula coloidal esta en contacto con una solución, habrá tendencia por disolver la superficie. Si la partícula esta compuesta por dos especies iónicas entonces seguramente los aniones y cationes disolverán a diferentes velocidades. Cuando se tiene un exceso de OH^- con un sol hidróxido, estas partículas llegarán a estar cargadas negativamente, mientras que, con un exceso de iones H^+ los hidroxilos se pueden disolver más rápidamente dejando una carga neta positiva. Ya que el OH^- y el H^+ deciden la naturaleza de la carga de los coloides se les llama “iones determinantes de potencial”

La partícula coloidal es esencialmente una especie inestable. Termodinámicamente se dice que cualquier partícula con un área superficial específica alta tiene asociada una energía superficial alta. Así el área de una esfera sencilla es mucho menos que la de dos esferas separadas del mismo tamaño. Esto provee de una conducción fuerte de la fuerza para que las partículas se combinen. Cuando las partículas pasan muy cerca una de otra, experimentan una fuerza de atracción conocida como fuerza de Van der Waals. Esta fuerza actúa solo cuando los átomos están cerca uno de otro. Las fuerzas más familiares como la atracción electrostática obedece la ley del cuadrado inverso. Así la fuerza varía con el recíproco del cuadrado de la distancia de separación. Por otro lado, las fuerzas de Van der Waals obedecen una ley de potencia mayor, así una fuerza Van der Waals varia en $1/x^6$ de la distancia.

La fuerza disminuye rápidamente con pequeñas separaciones. Se da lugar a las fuerzas de Van der Waals debido a la polarización permanente o inducida en átomos adyacentes una vez que la valencia normal requerida en la molécula se satisface.

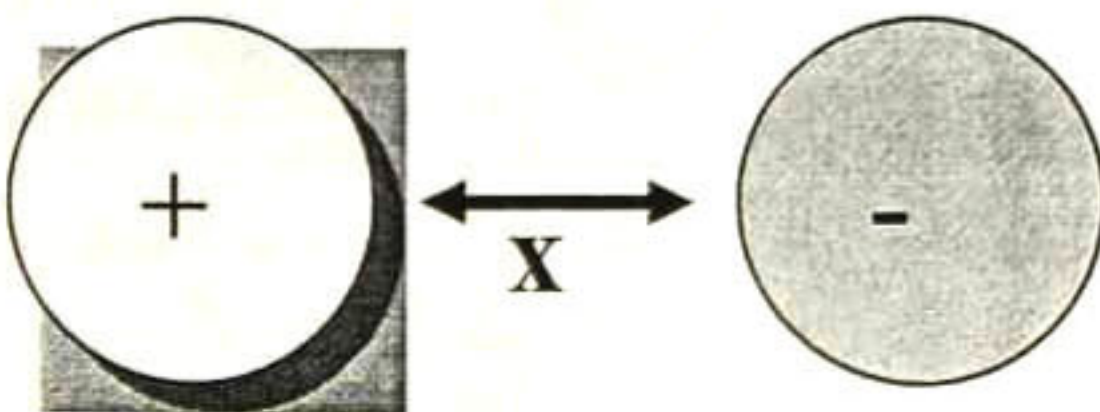


Figura 16. La distancia de separación existente entre dos partículas define el potencial de atracción Van der Waas ($1/x^6$)

2.11.2.2. Comportamiento bipolar.

2.11.2.2.1. Dipolos permanentes. Las moléculas con dipolos permanentes pueden orientarse en el camino en que se produce la fuerza atractiva. Las orientaciones atractivas corresponden a un estado de mas baja energía que las repulsivas y en un fluido las orientaciones promedio de la red causa atracción.

2.11.2.2.2. Dipolo inducido. Se induce un dipolo en una molécula no polar por un dipolo permanente. La nube electrónica alrededor de la partícula no polar se distorsiona y forma un dipolo inducido. La fuerza de esta interacción depende del momento bipolar de la molécula polar y la polarizabilidad de la segunda molécula.

2.11.2.2.3. Inducción resonante de dipolos. Si la nube electrónica de una molécula resuena, esta puede inducir un dipolo en una nube electrónica adyacente permitiendo la atracción. Esta interacción dipolo inducido-dipolo se llama alguna veces atracción de London o interacción de dispersión. La fuerza de esta depende de la polarizabilidad de cada molécula o la perdida con la cual cada nube electrónica se una al núcleo. Este tipo de interacción aplica a moléculas polares desde que poseen dipolos “instantáneos”

La fuerza que se opone a las fuerzas de atracción es la desestabilización física de la partícula. Así es frecuente que la partícula tenga una capa protectora por reacción con el solvente, como es el caso de los surfactantes.

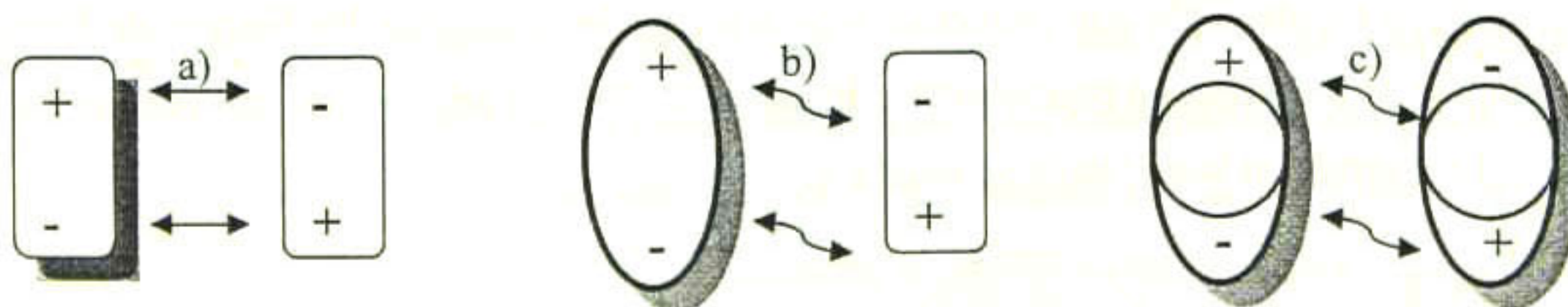


Figura 17. Representación de dipolos, a) permanentes, b) inducido, y c) inducción resonante.

2.11.2.3. Doble capa eléctrica.

La superficie de una partícula coloidal es capaz de adquirir una carga cuando se encuentra en una solución polar. Esta superficie cargada tendría una fuerte influencia sobre los iones de los alrededores particularmente aquellos de carga opuestos conocidos como iones-contrarios. Los iones contrarios atraídos hacia las partículas coloidales se les conoce como contraiones y los iones similares del mismo signo, co-iones. Esta migración continuamente se distorsiona por agitación térmica de la solución. Eventualmente una situación de equilibrio se establece cuando la capa difusa de los iones contrarios forma, alrededor de la superficie del coloide, una capa de iones entremezclados, contrarios y algunos co-iones. Esta atmósfera compleja es, en efecto, una “doble capa” eléctrica.

2.11.2.3.1. Estructura de la doble capa.

La primera teoría de la Doble Capa Eléctrica, EDL (Electrical Double Layer), fué sugerida por Helmholtz en 1879 [83]. Este autor sugiere el concepto de la doble capa como un capacitor plano paralelo, uno de los planos es formado por cargas del cuerpo sólido y el otro por cargas localizadas en el líquido. El espesor del capacitor es cercano a la dimensión molecular. La capa molecular del líquido directamente adyacente a la superficie del sólido es estacionaria, mientras otras capas se mueven bajo la acción del campo eléctrico. Esta teoría asume que el sólido es un aislante y el líquido es conductor eléctrico.

Gouy y Chapman [84, 85] tomaron en cuenta la importancia del movimiento térmico de iones equilibrando la carga superficial de la partícula. La distribución espacial de los contraiones es gobernada por atracción electrostática de la superficie y por su movimiento térmico. Esto resulta en una atmósfera difusa de contraiones cuyo espesor depende de la concentración del electrolito. A bajas concentraciones de electrolito el espesor de EDL puede ser considerable. El espesor EDL δ comúnmente se caracteriza por la magnitud de la distancia de Debye κ^{-1} , que es la distancia desde la superficie de la partícula a la cual el potencial decrece por un factor e :

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\frac{4\pi e_e \sum C_i z_i^2}{\epsilon \kappa T}} \quad (9)$$

Donde e_e es la carga electrónica, C_i la concentración del ión, z_i la carga en los iones, ϵ la permitividad, κ la constante de Boltzmann, y T la temperatura absoluta.

Para soluciones acuosas de sales uni-univalentes:

$$\delta = \frac{3.06}{\sqrt{C_m}} \times 10^{-8} \quad (10)$$

Donde C_m es la concentración molar.

Para un electrolito con concentración de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ la doble capa es de alrededor de 100 \AA de espesor, y para una concentración de $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, alrededor de 10 \AA . La parte difusa de la EDL apantalla completamente a la carga superficial. Esto significa que el campo eléctrico no penetra dentro del volumen del electrolito y por tanto una partícula con su EDL alrededor es un sistema eléctricamente neutro.

Stern [86] sugirió un modelo que describe la influencia del potencial de adsorción para los diferentes tipos de iones espaciados a una distancia mínima de la superficie de la partícula. Este modelo consiste de dos partes, capa interna y capa externa, la primera comienza con la adsorción de una monocapa de iones contrarios, y la segunda, una región difusa. El potencial ϕ_δ , llamado potencial de Stern, corresponde al potencial cuando se separa la monocapa estacionaria de iones adsorbidos de la capa difusa, que comprime una alta concentración de contraiones móviles y una baja concentración de iones del mismo signo como los de la superficie (co-iones). El potencial electrocinético ζ es el potencial del plano deslizante que separa la parte de la capa difusa donde el líquido es hidrodinámicamente estacionario desde el líquido que tiene movilidad normal. La posición normal de la frontera deslizante se define por el espesor de la frontera de la capa.

Es razonable considerar la doble capa como dos regiones principales. La región cerrada interna a la partícula es el enlace estrecho a la región cargada rodeada por las regiones más difusas de iones contrarios, que establece una distribución de equilibrio. Existen varias teorías con diferentes tratamientos para la doble capa, sin embargo se emplea con mayor frecuencia la desarrollada por Debye & Huckel [81].

Esencialmente las soluciones de electrolitos se desvían de las "soluciones ideales" Las soluciones ideales obedecen la ley de Raoult:

$$P_A = X_A P_A^* \quad (11)$$

Esta ley establece que si disolvemos una especie en un solvente, su presión de vapor será proporcional a la fracción molar del material presente en el solvente. Las soluciones se desvían del ideal cuando el soluto puede interactuar con el solvente por otra vía diferente de las fuerzas de

Van der Waals, por ejemplo fuerzas electrostáticas o asociación en alguna forma con el solvente como lo es la solvatación de un ión.

Los electrolitos son soluciones en las cuales las interacciones electrostáticas (carga) dominan sobre fuerzas más débiles como Van der Waals, y así se puede tener un modelo cuantitativo que describa sus alrededores prediciendo la desviación de la realidad. Se puede tratar un electrolito como una versión simple de una dispersión coloidal. Se puede decir lo siguiente de un electrolito:

- Cargas contrarias se atraen una a la otra.
- Debido a su atracción, cationes y aniones no son eventualmente distribuidos en toda la solución.
- Se tiene que toda la solución es eléctricamente neutra y que cerca de cada ión se tiene un exceso de iones contrarios.
- Esto permite una atmósfera promedio difusa de iones contrarios alrededor de cualquier ión.

Entonces, la energía de cualquier ión central (o partícula coloidal) se reduce como resultado de la interacción electrostática con su atmósfera iónica asociada. Esto puede estabilizar una partícula coloidal. El modelo de Debye & Huckel asume que la densidad de carga promedio en cualquier punto moviéndose lejos desde la superficie del ion cargado permite la competencia entre:

- La atracción electrostática del ion central por sus iones contrarios y,
- El efecto de perturbar el movimiento térmico en la solución.

Se puede definir una subestructura de la atmósfera iónica difusa como sigue: primeramente, se tiene un ión (o coloide cargado) con su carga superficial y enlazado fuertemente a la superficie como primer capa de iones contrarios que están por lo tanto inmovilizados.

En un coloide, el radio de la esfera que captura este enlace fuerte se llama “radio de cizalla”.

El radio de cizalla es un factor importante en la determinación de la movilidad de las partículas. Si se mide el potencial eléctrico en el radio de cizalla y se compara con el potencial eléctrico en algún lugar distante de la solución esta cantidad se llama: “potencial zeta ζ ”

Por lo tanto, el casco del enlace interno combinado y la atmósfera difusa atraída se llama doble capa eléctrica. El tratamiento resultante realizado por el método teórico Debye-Huckel toma a la capa difusa como una serie de cascos concéntricos alrededor del ión central. El radio de cada casco r_D dependerá del tipo de carga. Esto se relaciona a la fuerza iónica del casco.

En teoría se define la carga iónica como la mitad de la sumatoria de la masa del ión multiplicada por su respectiva valencia al cuadrado dividido entre la molalidad total de la solución.

$$I = \frac{1}{2} \frac{(m_+ Z_+^2 + m_- Z_-^2)}{M} \quad (12)$$

Por ello, cuando se tienen soluciones con la misma concentración de electrolito pero con diferentes cargas, se tiene diferente carga iónica. Los iones con fuerza iónica más alta proveen una pantalla más efectiva al ión o partícula coloidal. Es posible determinar un radio conocido como la longitud Debye r_D , que determina que tan fuerte es la carga sobre la partícula o ión así como la protección por iones contrarios. Si r_D es grande, el potencial de protección es similar al potencial de no protección, mientras que, si es pequeño el potencial de protección es mucho menor que el de no protección.

Aplicando estas ideas a coloides, se puede describir la atmósfera iónica alrededor de la partícula coloidal teniendo en cuenta que la longitud de Debye decrece a medida que la fuerza iónica del medio aumenta.

A una fuerza iónica grande, se tiene una atmósfera iónica densa alrededor de la partícula, lo que causa el potencial sobre la superficie de la partícula para caer en su valor promedio en la solución observando una distancia muy corta.

Si el potencial cae rápidamente en una distancia corta, esta es muy pequeña para obtener la aproximación cerrada de partículas coloidales y entonces ocurre la coagulación. Con relación a los cerámicos esto se conoce con frecuencia como floculación. Este efecto se dirige por fuerzas de Van der Waals.

Smoluchowski predijo que una partícula esférica rígida posee una doble capa eléctrica e incrustado en un campo de flujo sin enlace puede ser forzado a moverse si se somete a un gradiente de potencial eléctrico. La movilidad de la partícula depende linealmente sobre la constante dieléctrica del fluido, el gradiente de potencial, y el potencial zeta de la partícula y es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido.

Es posible modelar la doble capa como más detalle por definición de las siguientes subestructuras, Figura 18:

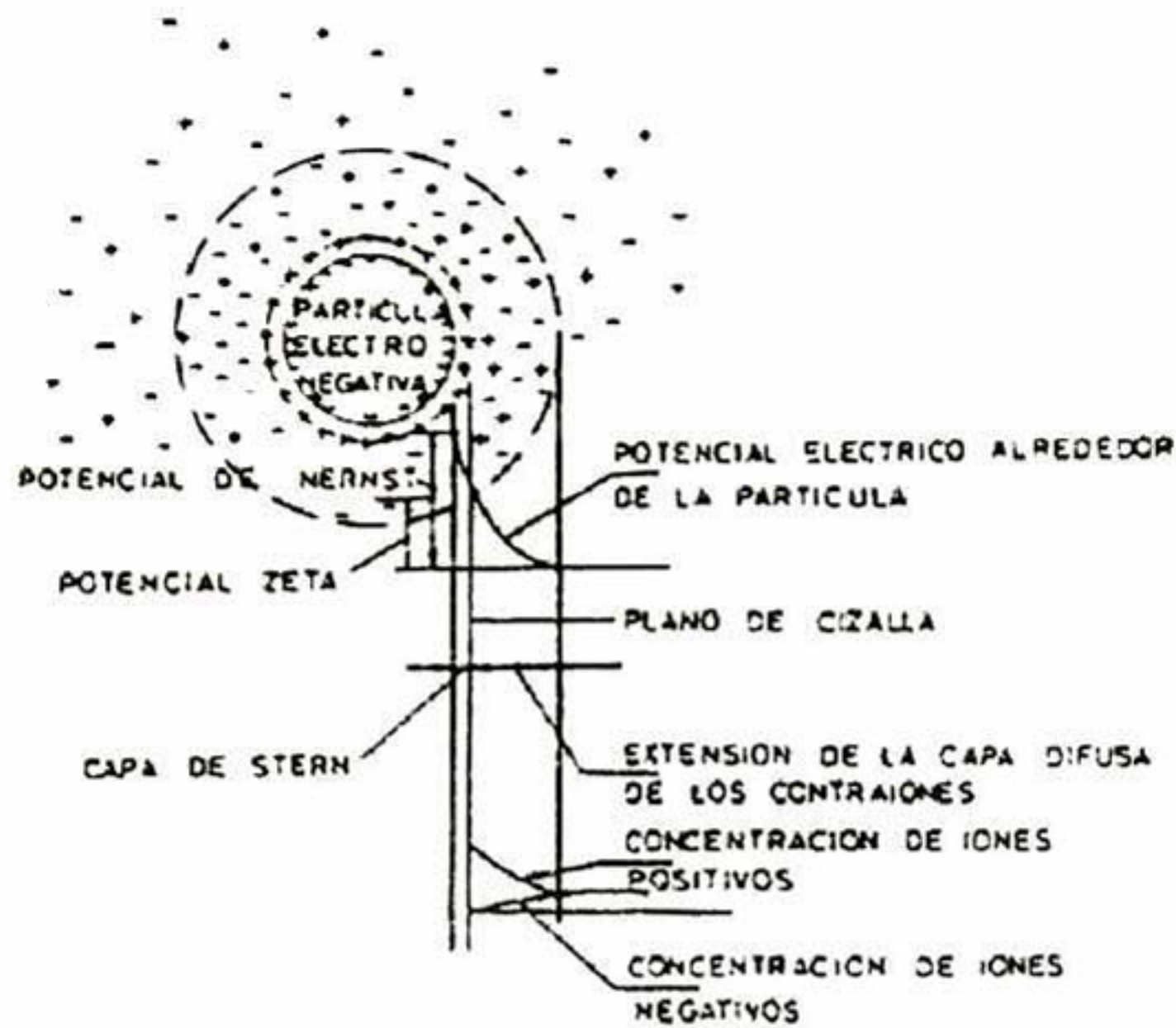


Figura 18. Diagrama de la doble capa difusa presente en una partícula solvatada [87].

En un óxido metálico se adsorben moléculas del solvente sobre la partícula, en la siguiente figura se presenta la distribución de moléculas de alcohol alrededor de hidróxido de aluminio [88].

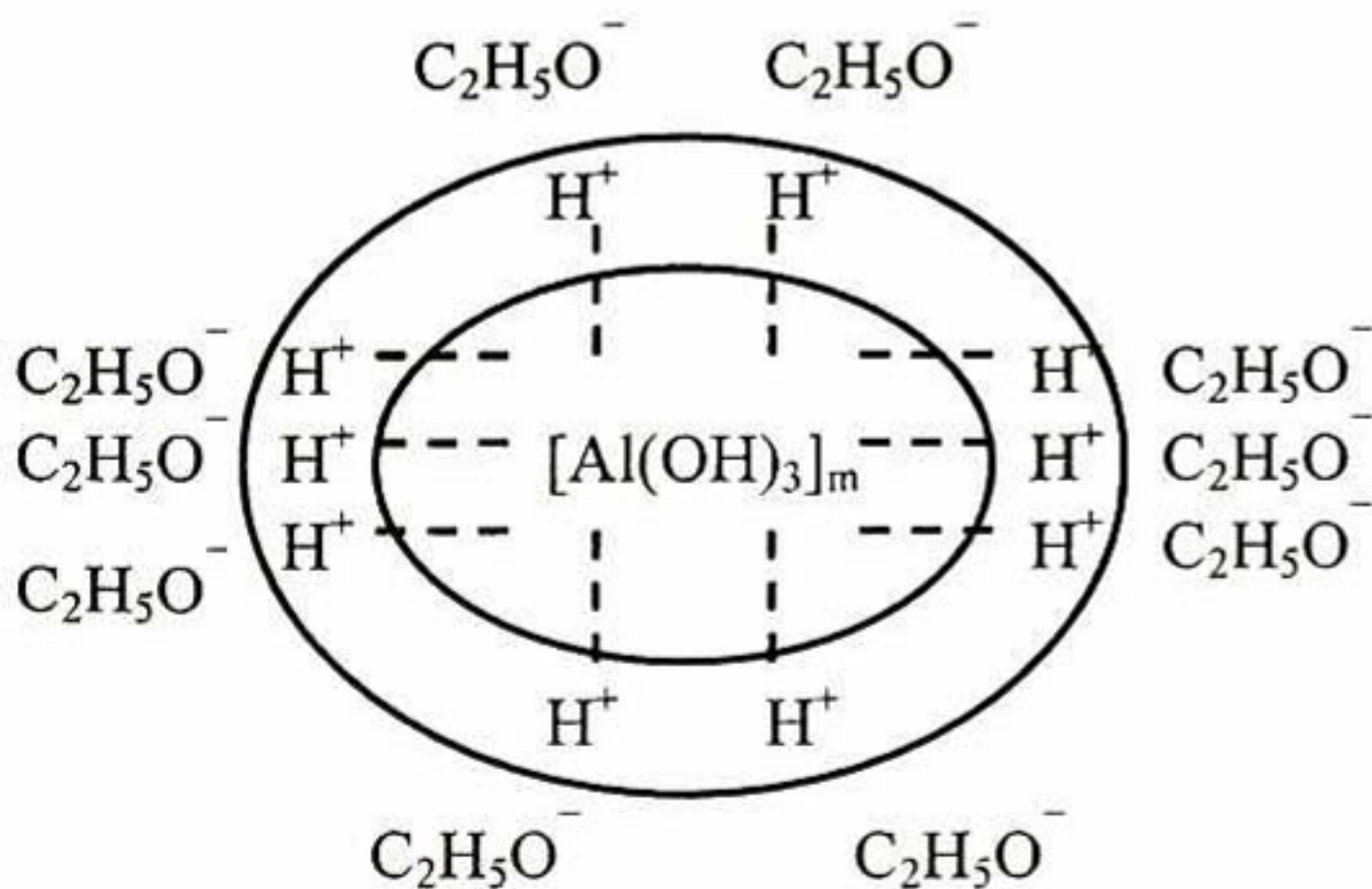


Figura 19. Grupo coloidal para las partículas de $Al(OH)_3$ en sol.

2.11.2.3.2. Potencial Zeta

Es de gran importancia examinar mapas de potencial eléctrico desde la superficie de la partícula exterior dentro del solvente. De acuerdo a la teoría establecida por Stern, el diagrama de potencial cruza la forma partícula/solvente como se muestra en las Figura 20.

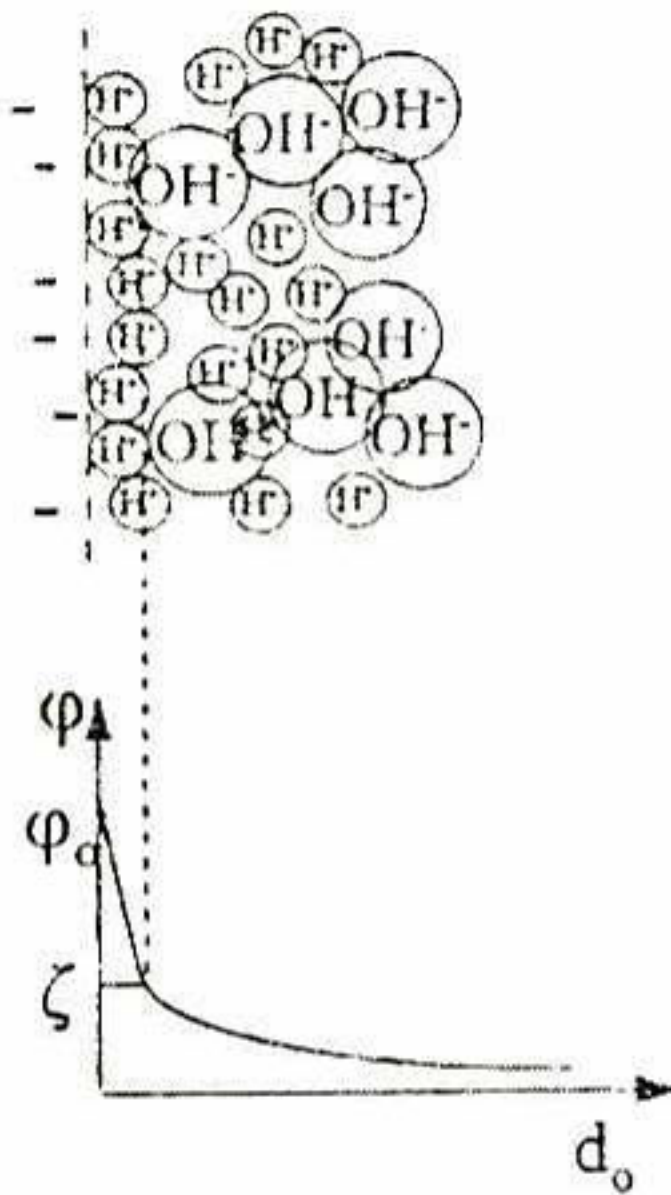


Figura 20. Sugiere el concepto de la doble capa como un capacitor plano paralelo, un plano es formado por cargas del cuerpo sólido y el otro por cargas localizadas en el líquido. La parte interna comienza con la adsorción de una monocapa de iones contrarios, y la capa externa, una región difusa.

Los iones absorbidos están situados dentro de la capa de Stern, que es la región conocida como las fronteras de la superficie de la partícula y el plano de Stern. Esta situación representa una doble capa normal en la cual la absorción de iones contrarios domina sobre la absorción de co-iones.

El potencial zeta es el potencial entre la superficie cargada y el electrolito. No es posible localizarlo cuantitativamente en las diferentes capas y planos. Todo lo que podemos decir es que la superficie de cizalla esta localizada un poco mas alejado dentro de la doble capa que el plano de Stern. El único momento en que hay discrepancia es cuando se tiene una concentración alta de electrolito cuando la doble capa se comprime. Si el coloide absorbe una especie no iónica surfactante, haría el efecto de desplazar la superficie de cizalla complemente una gran distancia fuera desde el plano de Stern, entonces el potencial zeta es mucho menor que el potencial en la capa de Stern [81].

2.11.2.3.3. Doble capa eléctrica en electroforesis.

En un punto de contacto de dos fases (sólido y líquido), las cargas eléctricas son distribuidas entre ellas. La redistribución espontánea de iones origina la frontera en la fase una doble capa eléctrica (EDL) y de acuerdo a un diferencial de potencial entre la fase sólida y líquida. Sencillamente, la generación de cargas opuestas entre ambas fases, y la fuerza ejercida por el campo eléctrico, son las causas de la electroforesis o electroósmosis [1].

El signo y la magnitud de la superficie cargada en el origen de la EDL dependen de la naturaleza química de las fases sólida y líquida. Las principales causas que originan la EDL son:

1. diferentes velocidades de paso de iones de carga opuesta desde una fase a otra después del comienzo de equilibrio químico. Por este lado, los potenciales de electrodo aparecen sobre el metal sumergido en un electrolito, los potenciales de membrana aparecen sobre iones que se intercambian en la membrana, y en el caso general, los potenciales aparecen en la mayoría de los iones.
2. La ionización de las moléculas del material en fase sólida,
3. Adsorción específica de iones, contenidos en el medio de dispersión, sobre la superficie o la fase dispersa. Este mecanismo subraya la carga y recarga de partículas con ayuda de surfactantes.
4. Sustitución isomorfa de iones en la red de fase sólida con iones de valencia diferente, presentes en la solución.
5. Orientación selectiva (en una dirección) de moléculas dipolares del solvente a la superficie de la partícula.

Es necesario puntualizar que un papel importante en la formación de carga medio hidrogenado es llevado a cabo por el mecanismo "protonación", que consiste en el transporte de ión hidrogeno entre las dos fases. La adsorción o desorción de un protón depende de la acidez relativa del medio (se acuerdo a Brönsted). Varios polímeros polares, los cuales pueden ser donadores o aceptores de protones, sirven como cargadores.

La carga de partículas en sistemas reales con frecuencia ocurre a través de diversos mecanismos más que por uno solo. Por ejemplo la disociación combinada con adsorción. La adsorción también es posible en la orientación de moléculas de solvente en la superficie. EL tipo de carga predeterminada podría ser distinguida, y la magnitud de la carga podría ser controlada de acuerdo con el mecanismo prevaeciente.

2.11.3. Efecto de la adición de iones en sistemas coloidales

Cuando se adicionan iones con carga alta a una suspensión coloidal, ellos efectivamente protegerán la carga superficial sobre el coloide y causan una floculación uniforme a bajas concentraciones. La adición de electrolitos tiene el efecto de compresión de la doble capa difusa además de absorber agua a la cual se adhiere a la superficie de la partícula. El incremento de la concentración del electrolito progresivamente reduce la interacción de la doble capa y las fuerzas de Van der Waals gradualmente superan a la doble capa y causan coagulación. Así que debe haber una concentración crítica a la cual las fuerzas repulsivas son vencidas. Esta concentración es conocida como Concentración de Coagulación Crítica (CCC). Se realiza una serie de consideraciones: el electrolito es inerte el cual sugiere que no va a tener interacción con la partícula coloidal. La concentración a la cual ocurre la coagulación es arbitraria. El CCC es muy dependiente del número de carga de iones contrarios, por ello se requerirán menores cantidades de un catión trivalente que de un monovalente para propiciar una coagulación del sistema coloidal. Es casi independiente del tipo de ion también independiente del número de carga de cationes y la concentración del sol pero muestra una ligera dependencia de la naturaleza del sol, en la Tabla 11 se muestran cantidades de x concentración que varía dependiendo de la carga del catión presente.

Tabla 11. Comparación entre las concentraciones de cationes de diferente carga para promover coagulación del sistema.

Ión contrario	C coagulación (mmol/l)	Valores típicos (mmol/l)
Monovalente	C	25-150
Divalente	C/64	0.5-2
Trivalente	C/729	0.01-0.1

La eficacia de un electrolito como precipitante depende de la tendencia de sus iones a hidratarse. A continuación se presentan series liótrópicas de poder precipitante descendente, Series de Hofmeister:

Cationes: $Ma^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Rb^{+} > Cs^{+}$

Aniones: $Citrato^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > I^{-} > CNS^{-}$

2.11.4. Estabilidad coloidal.

En un sistema coloidal se tienen mecanismos compitiendo, tratando de establecer una dinámica de equilibrio. Podemos generalizar esto empezando con [Jones 1989]:

- A pequeño y gran espacio entre partículas, las fuerzas de Van der Waals dominan.
- A separaciones intermedias, las fuerzas repulsivas de la doble capa dominan.

Cuando se tienen distancias a la cual la energía repulsiva es máxima, hay una barrera de potencial para las partículas acercándose a la superficie para lograr una coagulación. Pero, de que depende la barrera?, esta depende de:

- Potencial en la capa de Stern y,
- El rango de las fuerzas repulsivas.

Desde el punto de vista de estabilidad, al agitar se tiene presente un movimiento térmico, lo cual es considerado como un factor determinante en la coagulación del sistema. La gran actividad térmica en la solución presenta una gran posibilidad del acercamiento cerrado entre partículas coloidales [81].

CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se presenta la propuesta de la parte experimental que se realizó en búsqueda de los objetivos planteados inicialmente. De acuerdo a lo expuesto en la parte teórica es de suma importancia conocer las materias primas para lograr establecer una metodología adecuada que evite la formación de compuestos no deseados; así como alcanzar un buen control dentro de los parámetros involucrados en el proceso.

3.1. Materiales.

Una de las características del proceso es el requerimiento de materiales de bajo costo y que sean fiables para el desarrollo a mayores escalas de aplicación. Por esta razón se utilizaron los siguientes materiales.

- Metasilicato de sodio, Baker, 90% pureza.
- Hidróxido de potasio, Baker, 85% pureza.
- Agua destilada.
- Sílice coloidal, optacol NX1030.
- Melaza alimenticia.
- Nitrato de Plata, Baker, Q.P.
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado, Baker, Q.P.
- Nitrato de calcio tetra hidratada, Baker, Q.P.

3.2. Preparación de muestras.

Con el propósito de observar el efecto del campo eléctrico en los depósitos, se procedió a la preparación de suspensiones para la evaluación de los parámetros electrocinéticos así como la caracterización completa para lograr la comprensión de los fenómenos resultantes. Dentro de los electrodepósitos se considera que el depósito se lleva a cabo en el electrodo (ánodo o cátodo), y depende del pH de la suspensión. En este trabajo se prepararan suspensiones básicas donde se espera tener partículas con carga superficial negativa y por tanto se tendrá un depósito en el ánodo.

3.2.1. Suspensión de sílice coloidal.

Se parte de la suspensión coloidal optacol NX1030 con un contenido de 30% en peso y un tamaño de partícula promedio de 13 nm. Se toman 50 ml de suspensión y se coloca en un recipiente de plástico manteniendo agitación mecánica constante de 400 rpm, se adicionan 82 ml de agua destilada con la finalidad de reducir los sólidos totales y evitar una coagulación del sistema. Después de 5 min. se adicionan

2.4 g de KOH manteniendo la agitación durante 5 min. mas, posteriormente se incorpora una solución de metasilicato de sodio (12.5 g de metasilicato disueltos en 60 ml de agua destilada) agitando por 10 min. más. Transcurrido este tiempo se procede a cerrar el recipiente y colocarlo dentro de una estufa con circulación de aire a 60° C por espacio de 1 hora 45 minutos en promedio. Este tiempo varía debido a que se debe agitar el recipiente cada 15 min. con la finalidad de homogenizar la suspensión, por ello el punto final de la

reacción se determina por un cambio en la apariencia de la suspensión, al cambiar de una apariencia lechosa a una translúcida. En la Figura 21 se muestra el diagrama de flujo empleado para la obtención de suspensiones coloidales de sílice.

En el caso de adición de partículas modificadoras del coloide de sílice se debe considerar lo siguiente: la adición deberá ser en forma de solución, por lo que se hace el calculo debido para ajustar a un miliequivalente químico de cada ión de interés. La selección de los diferentes iones se llevó a cabo considerando que tienen alta solubilidad en agua y bajo grado higroscópico (por ello se emplearon nitratos hidratados estables). En el caso de melaza se empleo la que se utiliza como alimento para ganado vacuno. La adición de estos iones se hizo en la última etapa de la mezcla de componentes, así al acelerar la reacción en el horno se tiene la interacción de estos iones con el metasilicato desde el momento en que comienza la adsorción de material en la

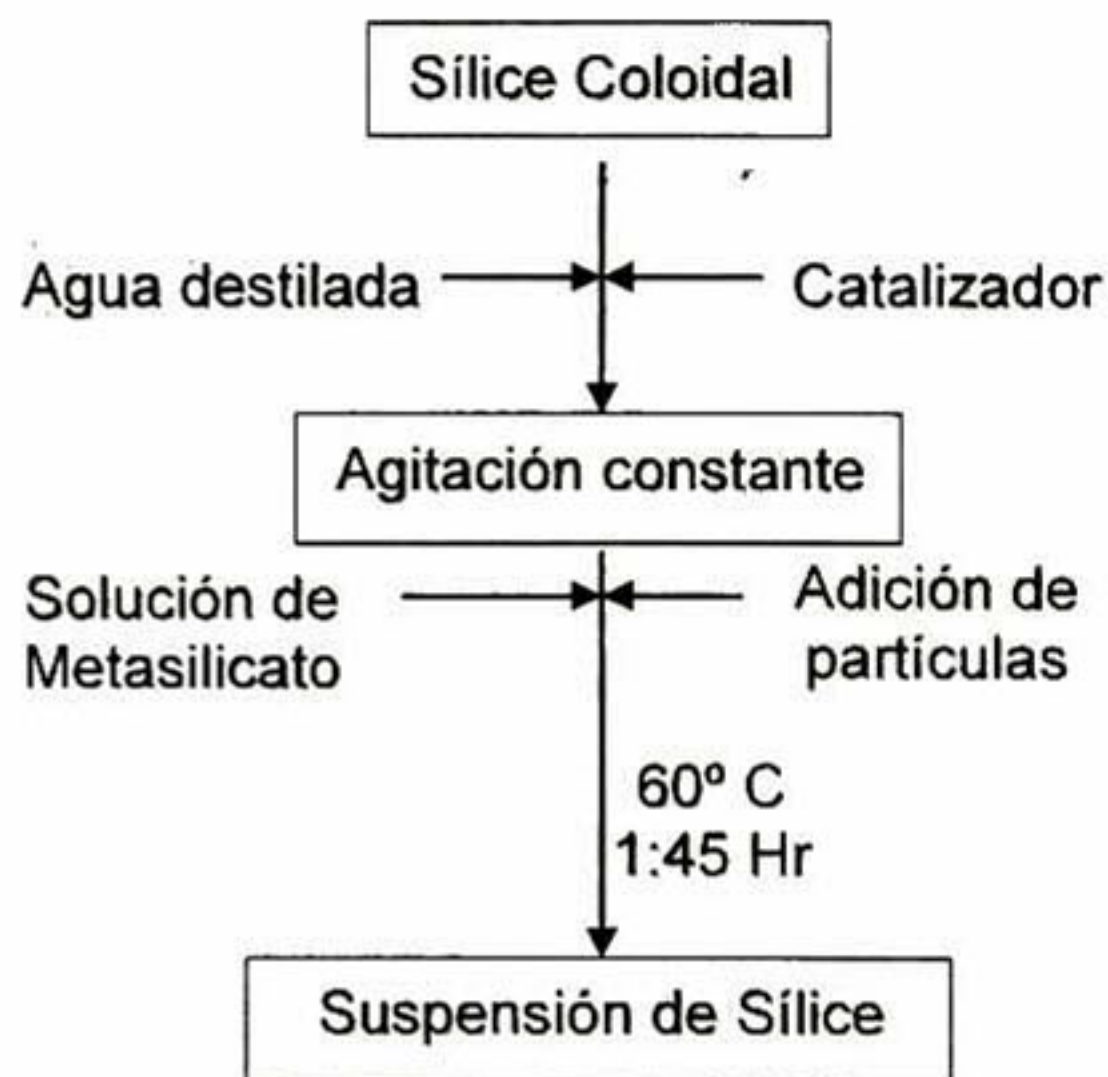


Figura 21. Diagrama de flujo para la preparación de suspensiones de sílice.

superficie coloidal de sílice. De esta manera se tiene la influencia directa de los iones sobre la capa difusa de la partícula.

3.2.2. Electroodos.

De acuerdo a bibliografía la variedad de electroodos es amplia, pero debe considerarse la conductividad del mismo para mantener un flujo constante y con mínima resistencia a los electrones. Se consideró el empleo de electroodos de platino debido a la muy baja resistencia que presenta, pero el elevado costo de obtención y producción del mismo limita su aplicación. Por esta razón se procedió a buscar materiales inertes y se decidió emplear grafito proveniente de pilas Sony AA se midió su resistencia, la cual fue de $0.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$, siendo satisfactoria para el proceso. De esta manera se contaba con el cátodo. El ánodo funciona como electrodo así como sustrato.

3.2.3. Substratos metálicos.

En la selección de materiales se consideró el uso de materiales conductores en los electroodos debido a que se requiere de un buen flujo de electrones a través de la suspensión. Para el ánodo se prefirieron sustratos conductores y de importancia tecnológica para una aplicación a gran escala. Por ello se optó por el empleo de acero inoxidable 316 y cobre tanto en placa como en lámina. En el caso de cobre se prepararon sustratos con un pulido con lijas #600, #800 y #2400 y finalmente un pulido con paño y alfa alúmina (0.5 micrómetros) para obtener un acabado espejo. Para el acero inoxidable solamente se limpiaron con alcohol etílico debido a que la superficie presenta menor rugosidad en comparación con el cobre y solamente se limpió para retirar restos de grasa superficial. Se debe recordar que este acero presenta una capa de óxido protector y si se retira en cuestión de segundo se comenzará a formar.

3.2.4. Substratos no conductores.

De acuerdo al proceso descrito por Tabellion [54] es posible realizar un deposito sobre un material que funciona como membrana, sin paso de corriente a través de la misma, por tal motivo se optó por el empleo de placas de vidrio Corning (7.5x2.5 cm) donde se tienen propiedades del vidrio muy parecidas y no presentan un factor de error considerable de una a otra placa. Se

limpiaron con alcohol etílico para eliminar polvo y grasa. La limpieza se llevó a cabo minutos antes de realizar los depósitos de sílice.

3.2.5. Obtención de depósitos.

Los depósitos se realizaron siguiendo el diagrama que a continuación se muestra. Se colocó una celda que consiste de un vaso de precipitado de vidrio en donde se colocan los electrodos en contacto con las paredes del recipiente quedando separados una distancia de 5 cm. uno frente al otro, Figura 22. Se fijaron con cinta aislante y se sujetó con broches a la para mantenerlos a la misma distancia durante todo el proceso. Posteriormente se procede a adicionar 80 ml suspensión coloidal de tal manera que los electrodos queden dentro de la suspensión, evitando el contacto con los caimanes, conectados a la fuente de poder. Posteriormente, con ayuda de un electrodo de de acero inoxidable y cobre, se ajusta el voltaje o la intensidad de corriente que se desea controlar, según sea el caso, para mantener un campo eléctrico constante. Una vez ajustado se comienza a depositar el material con el menor tiempo de flujo de corriente en el seno de la suspensión, de esta manera se trata de evitar descomposición de la suspensión por tiempos prolongados y sometidos a intensidades de corriente que promueven dicha descomposición. Para el caso de sustratos metálicos se recubrieron por tiempos de 1, 10,20 y 30 minutos a 50 mA (para el cual el campo eléctrico fue de 0.24 V cm^{-1}) para el caso de cobre, y en el caso de acero inoxidable éste se empleó durante todos los depósitos obtenidos sobre vidrio y se trabajo a $1 \text{ y } 2 \text{ V cm}^{-1}$ Se analizó el electrodo de acero inoxidable para un tiempo promedio de 10 minutos.

Para el caso de análisis de pérdida de peso se realizo una combinación de los procesos de disolución y erosión con la finalidad de remover la mayor cantidad de material depositado. La disolución se realizo en un recipiente con agua destilada, en la cual las sales remanentes de la reacción de descomposición del metasilicato de sodio son solubles. El proceso de erosión se realizo incorporando agitación al proceso de disolución debido a que la superficie del recubrimiento es erosionada por el movimiento de agua. Para los análisis en donde solamente se requería eliminar las sales superficies se aplico únicamente disolución por periodos de 30 segundos.

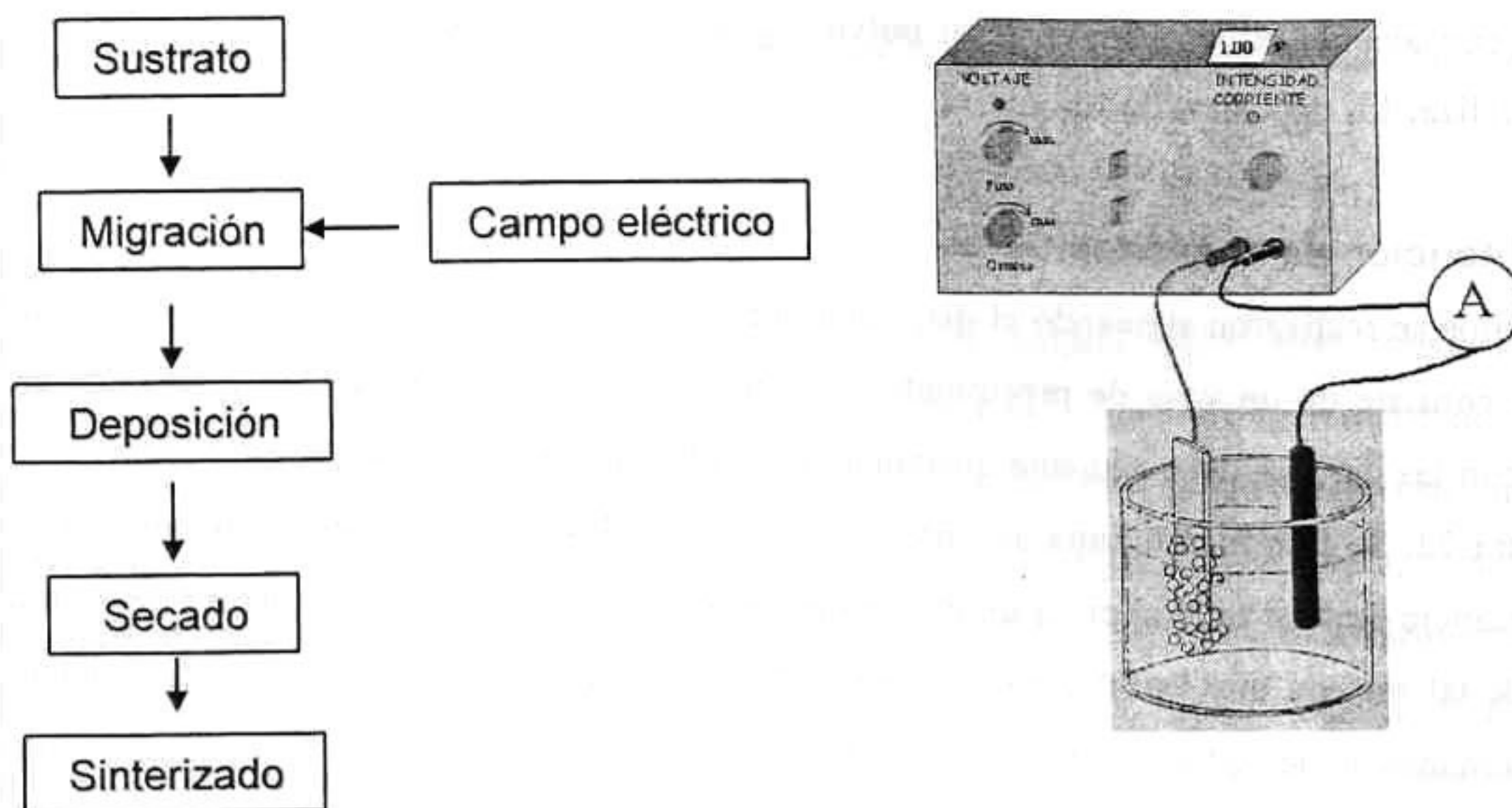


Figura 22. Diagrama de flujo para la obtención de recubrimientos y la celda electroforética empleada.

3.2.6. Obtención de polvos.

Para las diversas pruebas realizadas en polvos fue necesario medir por diferentes técnicas los polvos provenientes tanto de la suspensión sin paso de corriente tanto como la suspensión después de obtener los diferentes depósitos. Los polvos se obtuvieron colocando 20 ml de suspensión en cajas petri de plástico, secando el material a 50C durante 24 horas. Posteriormente se retiró de la caja petri y se molió manualmente en mortero hasta obtener un tamaño de partícula adecuado para los diferentes análisis.

3.3. Equipos de caracterización.

Los equipos de caracterización contemplados en el presente trabajo son aquellos que permiten la descripción detallada de propiedades de las suspensiones de trabajo, de los polvos y de los depósitos obtenidos. Los resultados proporcionados describen al sistema en su totalidad. Los equipos empleados se mencionan a continuación:

- 1) Zetametro Zeta Probe (en corriente directa) de la empresa Colloid Dynamics. Este equipo emplea suspensiones que van desde 0.5. a 60 % v/v, 250 mL de suspensión, un máximo de 20.000 cp de viscosidad. Puede determinar conductividades de 0 a 5 S/m, intervalo de pH de

- 1-13, de 10 a 50 C, con medición de potencial +/- 200 mV y requiere un tiempo menor de 30 segundos para la determinación. Emplea la técnica ESA, descrita en el apartado de anexos.
- 2) Medidor de tamaño de partícula Beckman Coulter L32 con rango de medición de 0.01 a 1000 μm . Realiza la medición por dispersión de luz.
 - 3) Viscosímetro Brookfield Model LVDVI+.
 - 4) Calorimetría Diferencial de Barrido. Se empleó un equipo DSC 822^e Mettler toledo con rango de -70° C a 700° C, potencia de 400 W, rapidez de calentamiento de 100 K/min., sensibilidad de 0.04 μW con constante de tiempo de señal de 1.1 seg. Para el método ADSC se emplearon las siguientes condiciones: 1° C/min., amplitud de 1° C, con periodo de 1 min. y con un incremento de ciclo (loop) de 2° C,
 - 5) Difracción de rayos X. Rigaku D/max-2100 que emplea radiación Cu-K α con corriente de 16 mA y voltaje de 30 kV
 - 6) Espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 2. Se empleo el rango de 300 a 800 nm para espectros de absorción.
 - 7) Espectrómetro de Descarga para Emisión Óptica. Trabaja a 700 V, 20 mA y 7 torr en Vacío.
 - 8) Microscopio Óptico. Olympus BX60 System Microscope con objetivos 5, 10, 50 y 100x. Equipo con analizador de imágenes Image Pro-Plus. En el presente trabajo solamente se emplearon los objetivos de 5x, 10x y 50x.
 - 9) Microscopio de Fuerza Atómica. Park Scientific Instruments; Área de barrido máximo: 75 μm ; Sensibilidad en Z: 221 $\text{\AA}/\text{V}$, en X,Y: 1782, 2182 $\text{\AA}/\text{V}$. Velocidad de motor en Z: 90 pasos por segundo. Las zonas analizadas se realizaron en un área de 4x4 μm con frecuencia de barrido de 0.1, 0.5 y 1 Hz dependiendo de las características de la muestra.
 - 10) Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental. Marca Philips Modelo XL30 ESEM equipado con Microsonda de Análisis Químico Elemental con el empleo de Energy Dispersive Spectroscopy (EDS o EDX) marca EDAX. Las condiciones de operación empleadas fueron 15 eV a alto vacío para muestras recubiertas con una monocapa de oro.

CAPITULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se contemplaron diversas técnicas de caracterización para tener un conocimiento del proceso de electro deposición en su totalidad. De acuerdo a referencias mencionadas, se conoce que una partícula en un medio de suspensión, agua o solvente orgánico, se rodeará de pequeños iones y/o coloides formando una capa difusa de material con lo que es susceptible a la influencia de campos eléctricos. Los procesos de adquisición de carga superficial pueden ser propiciados por una adsorción de iones en la superficie de la partícula. La información obtenida se relacionó con los parámetros electrocinéticos que presentan estos coloides y así interpretar el efecto del campo eléctrico en diversas suspensiones coloidales con adición de cationes de carga diferente con aplicación de campo eléctrico de diferente magnitud.

4.1 Sistema Sílice.

4.1.1. Análisis de suspensiones.

4.1.1.1. Análisis de especies.

Para la realización de este estudio inicialmente se trabajo con la suspensión sin aditivos para poder apreciar los cambios que se tienen debido a la adición de partículas y iones modificadores. Algunos de ellos se consideran formadores de red (unión Si-O-M, M es metal diferente del Si), deformadores de red y otros más pueden promover estos dos comportamientos. Solo el pH y otros parámetros tales como concentración de ión y temperatura, determinaran el comportamiento preferente a seguir.

Una forma explicar el comportamiento de la suspensión en la producción de recubrimientos fue simular, mediante el programa MINTQA2, las probables especies presentes. En este programa se utilizan datos de concentración de las especies iónicas adicionadas (mg/L). Se consideró que la sílice, en contacto con agua, forma hidratos y por tanto la forma química utilizada en el programa fue la del ácido silícico (H_4SiO_4) y sus diferentes especies protonadas. Para los diferentes compuestos empleados se utilizan las concentraciones de cada ión participante en la suspensión de trabajo. En el caso del hidróxido de potasio solamente se considera la cantidad del catión adicionado debido a que se realiza un barrido en pH, de 1 a 14, aumentando o disminuyendo la concentración de H_3O^+ para ajustar un valor de pH. Se utiliza una temperatura de 25° C con un

máximo de 500 iteraciones del modelo matemático y empleando la ecuación de Davies para calcular los coeficientes de actividad. Inicialmente se tiene el inconveniente de tener un exceso de material suspendido, lo que provoca que se viole la ley de disoluciones en la ecuación usada para evaluar la actividad del agua. A pesar de esto, se logra obtener una buena aproximación del sistema. Cabe mencionar que no se permite, en primera instancia, la formación de especies susceptibles de precipitar. En la Figura 23a se presenta la distribución de especies para el ácido metasilícico, H_4SiO_4 y dos formas protonadas del mismo: $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-1}$ y $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$, desde un pH 1 hasta 14. Se observa que en medios ácidos se favorece la formación de la especie neutra y conforme se tiene un incremento en el pH (de acuerdo a escala estándar se tendrá una disminución de la concentración de iones H^+) se tiene mayor número de grupos OH^- , propiciando la disociación del compuesto. De esta manera, a pH básico se tiene una concentración de cero para el compuesto neutro en tanto que la especie con mayor carga negativa será la principal especie. A pH 11.6 se tiene mayoritariamente la presencia de $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-1}$, que se debe a la constante de equilibrio y las propiedades termodinámicas de dicha especie. Mediante la repulsión de cargas de igual signo se mantiene una distancia en la que no se presenta la coagulación y esta mantiene a la suspensión en un frágil equilibrio ya que la presencia de un agente externo, orgánico y/o inorgánico, puede lograr el desequilibrio a concentraciones muy bajas. Las partículas de SiO_2 pueden incorporar un cierto número de moléculas de agua en su entorno, por la acción del hidróxido de potasio, promoviendo la generación de verdaderos enlaces Si-O y haciendo que el tamaño del coloide crezca considerablemente. La Figura 23b muestra una distribución de carga para una proteína [89]. Se puede observar, a modo de ejemplo la posible distribución de carga negativa en la superficie del coloide sustituyendo a este por la molécula de proteína, que el grupo determinante de carga se encuentra directamente unido a la proteína en tanto que los iones positivos, cuya función es mantener la electro neutralidad del sistema, se sitúan alrededor de la misma.

En la simulación del sistema coloidal de sílice se realizó una segunda forma de interacción entre las partículas en la cual se contemplaron las colisiones entre ellas y la formación de agregados de gran tamaño, los cuales finalmente precipitan y permiten la formación de dos fases en el sistema. De esta forma se tiene precipitación de sílice en forma de cuarzo, esta observación se debe a que el software MINTQA2 se basa en las propiedades termodinámicas para determinar si un cierto compuesto se presenta en forma iónica, molecular o complejo. Las formas hidratadas de la sílice

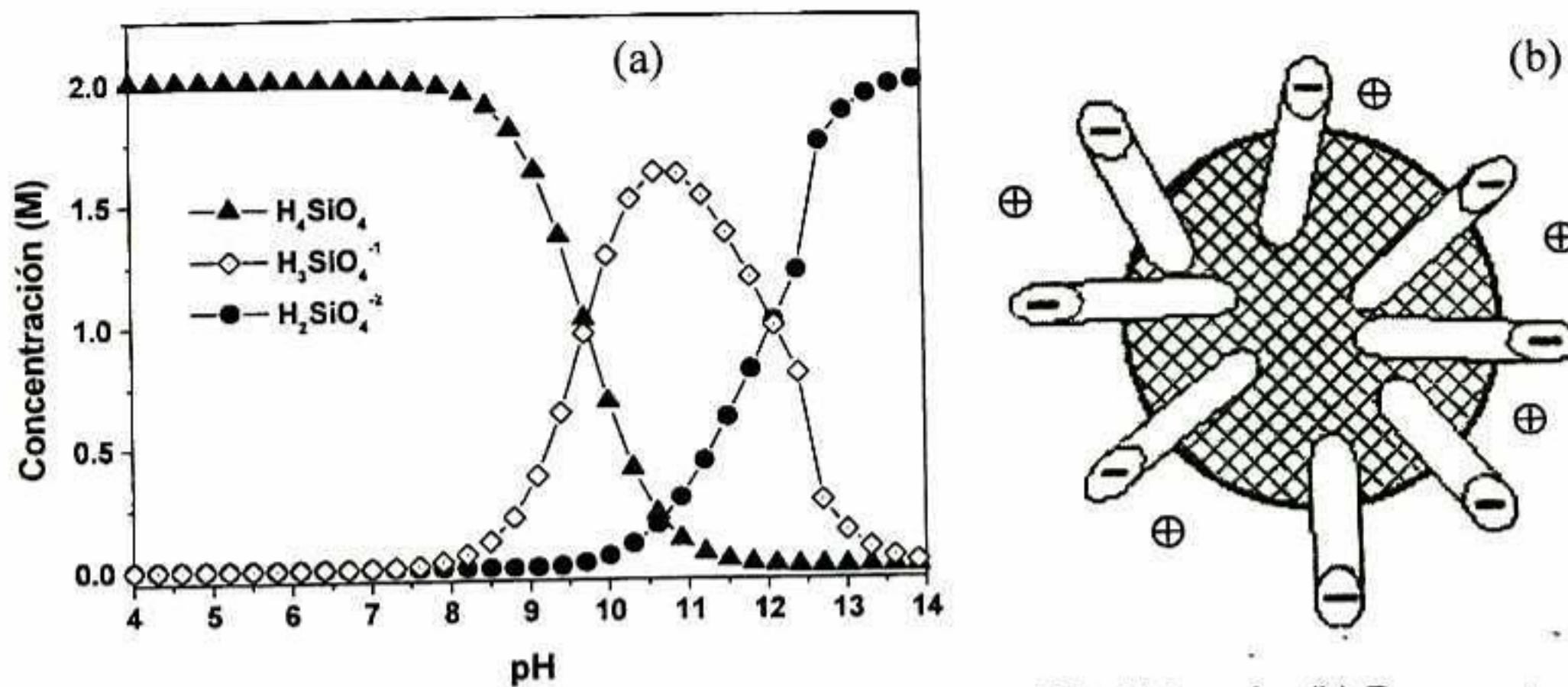


Figura 23. (a) Diagrama de distribución de especies para SiO_2 hidratada. (b) Representación de distribución de carga de una proteína [89]

se mantienen con una concentración muy baja hasta que se alcanza un pH 12 donde se presenta el compuesto iónico $H_2SiO_4^{-2}$. El hecho de obtener una aproximación a cuarzo en la simulación no quiere decir que realmente se obtuvo en esta forma de acuerdo con los resultados de Difracción de rayos X. Por otra parte es de esperarse que se tenga material precipitado debido a la alta cantidad de sílice en el sistema; pero el tamaño del coloide así como las características que adquiere de la doble capa difusa determina si el coloide es lo suficientemente estable para mantenerse en forma suspendida en el medio acuoso. En la Figura 24 se presenta el diagrama correspondiente a la precipitación de sílice. Cabe mencionar que el diagrama no abarca el pH 14 debido a que en la simulación se permite un máximo de 500 iteraciones para ajustar las ecuaciones matemáticas y llegar a las condiciones de equilibrio.

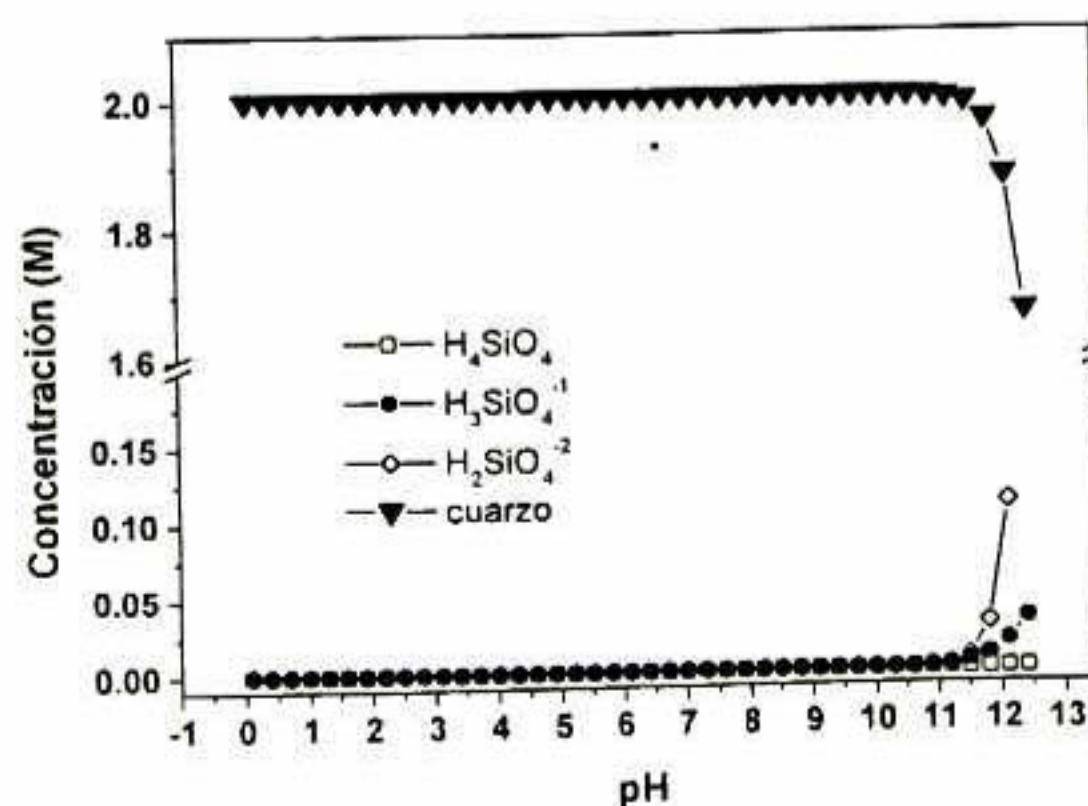


Figura 24. Diagrama de distribución de especies para SiO_2 hidratada permitiendo precipitación

Debido a la cantidad de Na^+ presente en el sistema, no logra ajustar dichas expresiones y por ello el último dato se presenta como una aproximación a las condiciones de equilibrio. Cuando se refiere a precipitación de especies se debe tener presente que en sistemas coloidales se parte de un tamaño pequeño de partícula. Dependiendo de las condiciones del medio, principalmente pH y concentración de los diferentes complejos y/o iones, se promueve el crecimiento del coloide hasta el punto en que el medio de suspensión no es capaz de mantener a la partícula suspendida y esta precipita en una especie sin carga.

4.1.1.2. Comportamiento eléctrico.

En sistemas coloidales se habla de una fase sólida suspendida en un medio continuo, donde la combinación de las propiedades de ambas fases o compuestos propicia propiedades evaluables y que afectan a todo tipo de procesos. En esta parte se analizará el comportamiento eléctrico que tienen las diversas suspensiones cuando están sujetas a la influencia de un campo eléctrico de 2V cm^{-1} . Se considera este valor de campo eléctrico ya que es suficiente para promover una orientación de partículas sin dañar en gran medida las propiedades de la suspensión. En esta parte se presentan los resultados obtenidos para el electrodo de acero inoxidable debido a que no sufre reacciones visibles en la superficie (macroscópicamente) a tiempos prolongados de exposición al campo eléctrico. En el caso de electrodos de cobre no se emplearon voltajes tan altos debido a la formación de óxidos en la superficie del cobre (producto de reacción). Para el cobre fue suficiente la aplicación de 0.24 y 0.46 V cm^{-1} (50 mA y 100 mA , respectivamente) para lograr un buen depósito.

En el sistema de sílice se tiene una “semilla” presente que es la sílice coloidal comercial. Dicha sílice tiene un tamaño aproximado de 13 nm y presenta propiedades que pudiesen ser aplicables al proceso de electroforesis. Debido a esto se procedió, en primera instancia, a conocer el comportamiento de la suspensión coloidal al hacer pasar por el seno de la suspensión un potencial controlado. Inicialmente se aplicó 1 V cm^{-1} pero la suspensión permaneció sin efecto aparente ya que no se obtuvo recubrimiento alguno. Se observó que cuando se trabaja a 2 V cm^{-1} se tiene un comportamiento muy estable, esto es adecuado para el proceso de electroforesis ya que no hay cambios drásticos en la suspensión a través del tiempo. Al evaluar la suspensión a 4 V cm^{-1} se detectan cambios graduales en la intensidad de corriente, dichos incrementos mantienen cierto equilibrio durante periodos cortos de tiempo. Físicamente se observa un depósito ligero de

material en el electrodo y un incremento en la generación de gases en los electrodos. Se tiene un cambio en la coloración de la suspensión ya que originalmente se tenía un tono blanco traslúcido y finaliza en un tono verdoso debido a la oxidación del sustrato. A tiempos prolongados se observa un depósito de gran espesor al centro del electrodo de acero que incluso puede llegar a hacer contacto con el cátodo (electrodo de grafito). Este depósito presenta dicha distribución de material debido a que el electrodo de grafito posee una forma cilíndrica, lo que indica que existirá una línea a lo largo del electrodo que tendrá una menor distancia de separación al electrodo de acero que el resto del electrodo. El incremento en los gases producidos genera cierta porosidad en el depósito. Desafortunadamente, la adherencia de este depósito a los cátodos de cobre y acero fue pobre y se procedió a la desestabilización del sistema coloidal original para incrementar su adhesión y, como consecuencia, mejorar las propiedades del recubrimiento. En la Figura 25a se presenta la gráfica de comportamiento eléctrico Intensidad de corriente (I) vs. Tiempo (t), a 2 V cm^{-1} , en donde se tiene un comportamiento totalmente constante, sin variación, y por consiguiente no se tiene descomposición de la suspensión, desafortunadamente no se obtuvo depósito, el valor inicial de la intensidad de corriente a este campo eléctrico fue de 140 mA. En el caso de 4 V cm^{-1} se tienen pequeños incrementos en la intensidad (escalonado) hasta aproximadamente 1200 segundos, donde se tiene una intensidad de corriente de 350 mA, posteriormente se tiene un aumento considerable en un tiempo muy corto. Físicamente en el recubrimiento se observó que existía un área de depósito, reacomodo y finalmente desprendimiento de material. El mencionado escalón corresponde a un desprendimiento notorio de material; sin embargo, no se tiene gran variación en intensidad ya que el material removido queda atrapado entre los dos electrodos debido a la influencia del campo eléctrico aplicado.

En cuanto se logra la desestabilización del sistema se tiene una mayor producción de materiales susceptibles de sufrir polarización en tiempos cortos y también se tiene una reducción en la cantidad de sólidos totales suspendidos en el medio. Originalmente se cuenta con una cantidad de sólidos del 31% en sílice coloidal y mediante la modificación del sistema bajamos a una cantidad de 13.74% de sólidos debido a una dilución ya que se incrementa considerablemente la cantidad de agua en el sistema.

Debido a estos compuestos se tiene un incremento en la intensidad de corriente cuando se mantiene constante el campo eléctrico. Por ello, incluso en el campo eléctrico menor estudiado, se acelera la descomposición de la suspensión debido a la gran cantidad de iones presentes. A

diferencia de la sílice coloidal comercial, no se tienen puntos en que se muestre claramente la pérdida de material del depósito, pero si se tiene una gran generación de gases en los electrodos y el cambio de coloración es muy rápido (este comienza antes de 500 segundos y su Intensidad de corriente inicial es de 470mA, Figura 25b). A un tiempo de 480 segundos se tiene el primer desprendimiento de material con una coloración verdosa, posteriormente se tiene la formación de una capa de material con tonos naranjas y verdes. Este material puede deberse a la oxidación que tiene lugar en la superficie del acero. Cabe mencionar que el depósito solamente se observa en la cara que se encuentra frente al electrodo de grafito, en tanto que en la cara posterior solamente se tiene formación de burbujas y estas remueven el depósito que se forma lentamente. Por otro lado no se tiene la misma interacción ya que las moléculas deben rodear al cátodo además de tener influencia de la pared de la celda ya que el electrodo se coloca en contacto directo con esta. Por otro lado, se tiene un incremento de la temperatura ya que inicialmente se registraron 25°C y al terminar el depósito este se incrementa a 45°C, con ello se comprueba la presencia e incremento de iones y como ocurre en algunos circuitos, se tiene calentamiento por el paso de corriente eléctrica. Así mismo se tiene un Energía liberada en forma de calor de 15300 J, de acuerdo a la Ley de Joule de acuerdo a la ecuación 5 tomando la temperatura final de la suspensión en la celda, el tiempo total de aplicación de campo eléctrico y la resistencia del medio, este ultimo valor se obtiene de la ley de Ohm.

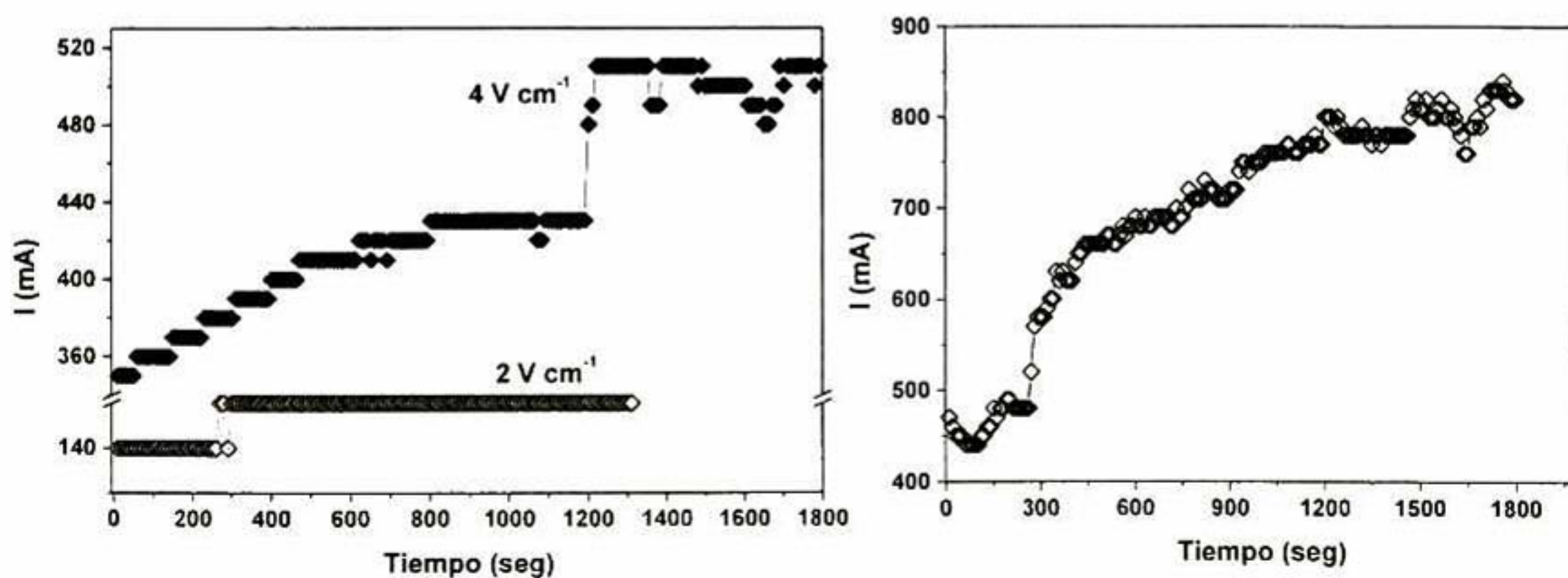


Figura 25. Comportamiento eléctrico de la suspensión de sílice. (a) Comercial, y (b) desestabilizada.

4.1.1.3. Potencial zeta

En esta parte se presentan las propiedades electrocinéticas de los diferentes sistemas empleados, tratando de correlacionar estos con los efectos que se observan en el comportamiento eléctrico; así como tratar de atribuirlo a uno o más tipos de especies hidratadas responsables de la carga y polarización de las partículas. En la obtención de datos se hace uso de una secuencia de titulación para determinar los parámetros electrocinéticos a diferentes valores de pH, se emplea un titulante el cual es una solución valorada, en este caso se emplean dos soluciones: una de ácido clorhídrico y hidróxido de sodio o potasio como fuentes de iones H^+ y OH^- , respectivamente. En la titulación de la suspensión se espera obtener el punto de carga cero del sistema, sin embargo el sistema de sílice coloidal coagula con la variación de pH y por tanto no es posible determinar el punto de carga cero.

En las mediciones de potencial zeta se realizaron cinco lecturas para posteriormente obtener un promedio en cada uno de los parámetros medidos.

Tabla 12. Comparación de parámetros electrocinéticos de la suspensión de sílice modificada con respecto a la sílice comercial.

	pH	Conductividad [mS/cm]	Movilidad dinámica [SIx10 ⁻⁸]	Potencial Zeta [mV]	Kappa [nm ⁻¹]
Sílice coloidal comercial	10.08	9.154	-2.372	-42.404	0.93
Sílice desestabilizada	11.84	25.36	-1.262	-17.72	1.404

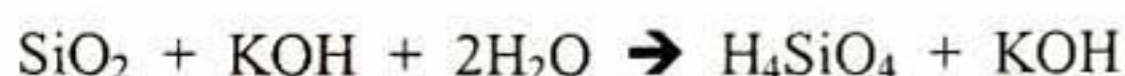
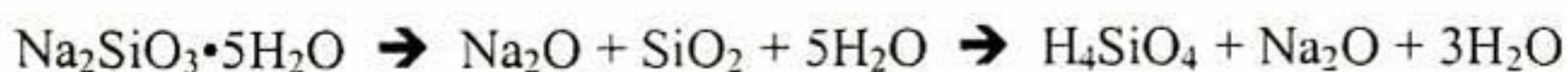
Se puede observar, en primera instancia, que se tiene un incremento de grupos OH^- con respecto a la suspensión de sílice coloidal comercial. De acuerdo a la teoría [89] se tiene la presencia de grupos de carga negativa expuestos en la superficie del coloide tendiendo a formar un ión. La conductividad se incrementa como resultado de la exposición de cargas superficiales en el coloide y la mayor cantidad de compuestos iónicos (electrolitos) y/o partículas polarizadas, por tanto se reduce la cantidad de partículas neutras. La disminución en la movilidad dinámica indica un aumento en el tamaño de partícula debido al material adherido en la superficie, lo que provoca un incremento en el peso del coloide, reduciendo así su velocidad en la suspensión. El valor del factor kappa (κa) relaciona el espesor de la doble capa eléctrica con el radio de la partícula. Cuando $\kappa a \ll 1$, se tiene una partícula cuyo radio es menor al espesor de la doble capa eléctrica y por lo tanto se encuentra protegida la partícula por la nube de co-iones (iones con carga igual) y

contra-iones (iones con carga contraria) requiriendo un mayor potencial para promover la coagulación de las partículas; cuando $Ka \gg 1$ se tiene una partícula cuyo radio es mayor al espesor de la doble capa eléctrica requiriendo menor potencial para promover la coagulación de las partículas. Se puede observar que existe una compactación de la doble capa eléctrica, ya que por un lado la sílice coloidal comercial presenta una distribución muy amplia de contraiones y coiones a su alrededor provocando un efecto pantalla con respecto al resto de las partículas evitando de esta manera la coagulación del sistema. Por otro lado, se tiene una reducción del espesor de la doble capa difusa en la sílice desestabilizada lo que permite la interacción entre partículas, dando paso a la coagulación del sistema en menor tiempo. Esto se refleja en el tamaño de partícula obtenido para los dos sistemas coloidales que son relacionados al cambio del valor del factor kappa, disminución del potencial zeta así como de la movilidad dinámica y cuyo resultado final es el rápido crecimiento de la partícula hasta alcanzar la coagulación completa del sistema en menor tiempo que las partículas sin desestabilizadores. La reducción del valor del potencial zeta se traduce en una reducción de la distancia entre las partículas suspendidas y cuyo potencial requerido es menor para lograr dicha reducción de distancia. Desafortunadamente no se logró obtener un punto de carga cero debido a que al reducir el pH se tiene la presencia de aglomerados de gran tamaño y por tanto se pierde la característica de homogeneidad de la suspensión. Con estos datos se puede apreciar porque el sistema sílice coagula en un periodo de 3 semanas, en tanto que la sílice coloidal comercial tiene una vida útil por más de 1 año.

4.1.1.4. Tamaño de partícula.

En este apartado se observara cual es la influencia de los diferentes modificadores de estructura sobre el tamaño del coloide. Con los resultados de parámetros electrocinéticos se observa una influencia al modificar la movilidad del coloide sin embargo, es necesario realizar estas mediciones para evaluar el efecto de cada aditivo cuando se incorpora antes de la reacción de descomposición del metasilicato.

Las reacciones involucradas en estos sistemas coloidales, y que propician los cambios ya mencionados son:



Una de las variables más importantes en el proceso de electrodeposición es el tamaño de partícula, entre mas grande sea se requerirán mayores potenciales para promover un desplazamiento de la misma en el seno de la suspensión además, de ofrecer cierta viabilidad para una aglomeración de material y finalmente precipitarlo. Por otra parte, un coloide muy pequeño presenta movilidades muy altas y por tanto el potencial necesario para su orientación será bajo. El análisis de este parámetro reportó para la solución de sílice blanco un tamaño promedio de 87 nm, lo que representa un valor adecuado para lograr un buen depósito. Al cabo de un mes se tiene una distribución del tamaño en dos grandes bloques: 31.5 y 55.2 micras, lo que imposibilita el uso de la suspensión para efectos de campo eléctrico. De esta forma se recomienda realizar depósitos en los primeros siete días, a partir de la elaboración, de la suspensión con la finalidad de mantener un tamaño promedio pequeño.

4.1.2. Análisis de polvos.

4.1.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se evaluó el sistema mediante calorimetría diferencial de barrido para determinar las temperaturas de transición y/o formación de nuevos compuestos. Se analizaron películas de sílice y de sílice/aditivo obtenidas mediante secado a 50° C durante 24 hrs.

Debido a que se tienen diferentes procesos de menor energía se tiene la posibilidad de ser encubiertos por las transiciones de mayor energía. Con la finalidad de conocer estos procesos de menor energía y poder diferenciar entre mecanismos físicos y químicos involucrados se procedió a la realización de un análisis ADSC (Calorimetría diferencial de barrido alternante). Se tomó una cantidad menor de 10 mg y con un calentamiento desde 25° hasta 280° C, con un incremento de 1° C/min., amplitud de 1° C, con periodo de 1 min. y con un incremento de ciclo (loop) de 2° C, se obtuvieron los siguientes diagramas. En este método de análisis se obtienen tres termogramas, los cuales se consideran importante en el reporte debido a que se tiene el termograma del proceso total (reversible+irreversible), reversible e irreversible por separado con la finalidad de un mejor análisis de los procesos involucrados. En el diagrama de procesos reversibles, Figura 26b, se pueden detectar propiedades como capacidad calorífica a presión constante (C_p), transición vítrea, fusión-solidificación, etc. Se puede ver que se trata de un valor muy pequeño de potencia, pero se tiene la presencia de una transición vítrea a 60° C y un pico prominente referente a una coalescencia del material. Posteriormente se tiene un hombro a 235° C.

Cuando se evalúa la parte no reversible, Figura 26c, se puede determinar la evaporación de agua presente a 60° C, seguida de una reacción química a 171° C y finalmente una evaporación de agua de hidratación. Con estos resultados se puede trabajar con temperaturas menores a 100° C para secado y por arriba de 180° C para un sinterizado de la matriz de sílice.

En los resultados después de aplicación de campo eléctrico no se tienen variaciones apreciables en estos termogramas.

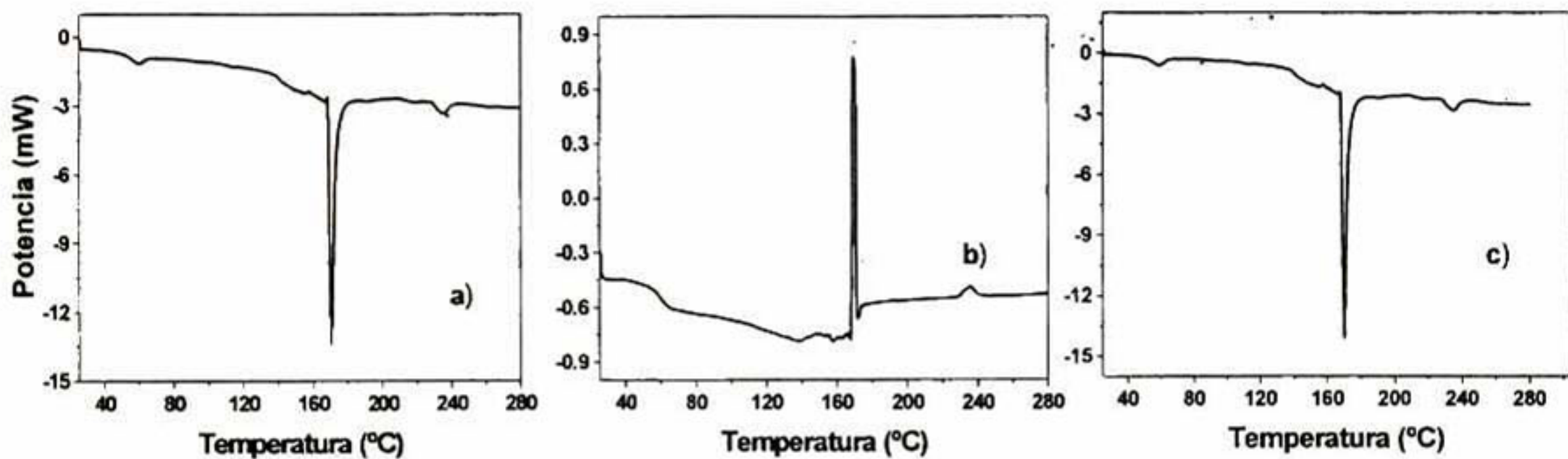


Figura 26. Termograma ADSC para polvo SiO₂. a) Total, b) Reversible, y c) Irreversible.

4.1.2.2. Difracción de Rayos X

Para la suspensión inicial se obtuvieron polvos a diferentes temperaturas de sinterizado para determinar la temperatura donde se comienza el ordenamiento de los átomos dando lugar a estructuras cristalinas. En el diagrama de distribución de especies se mencionó que había una tendencia a formar cuarzo. En la Figura 27 se muestra que con el incremento de temperatura se favorece la formación de la estructura de alta cristobalita. De acuerdo a los patrones de difracción el pico principal para esta estructura se presenta en 21.46° y el segundo en 35°; pero dicha estructura comienza a formarse cerca de los 600° C. Con este resultado se pueden esperar solamente estructuras amorfas de la sílice a partir de suspensiones acuosas coloidales. Se presentan los difractogramas solamente para aquellos aditivos que pudiesen ser evaluados con esta técnica.

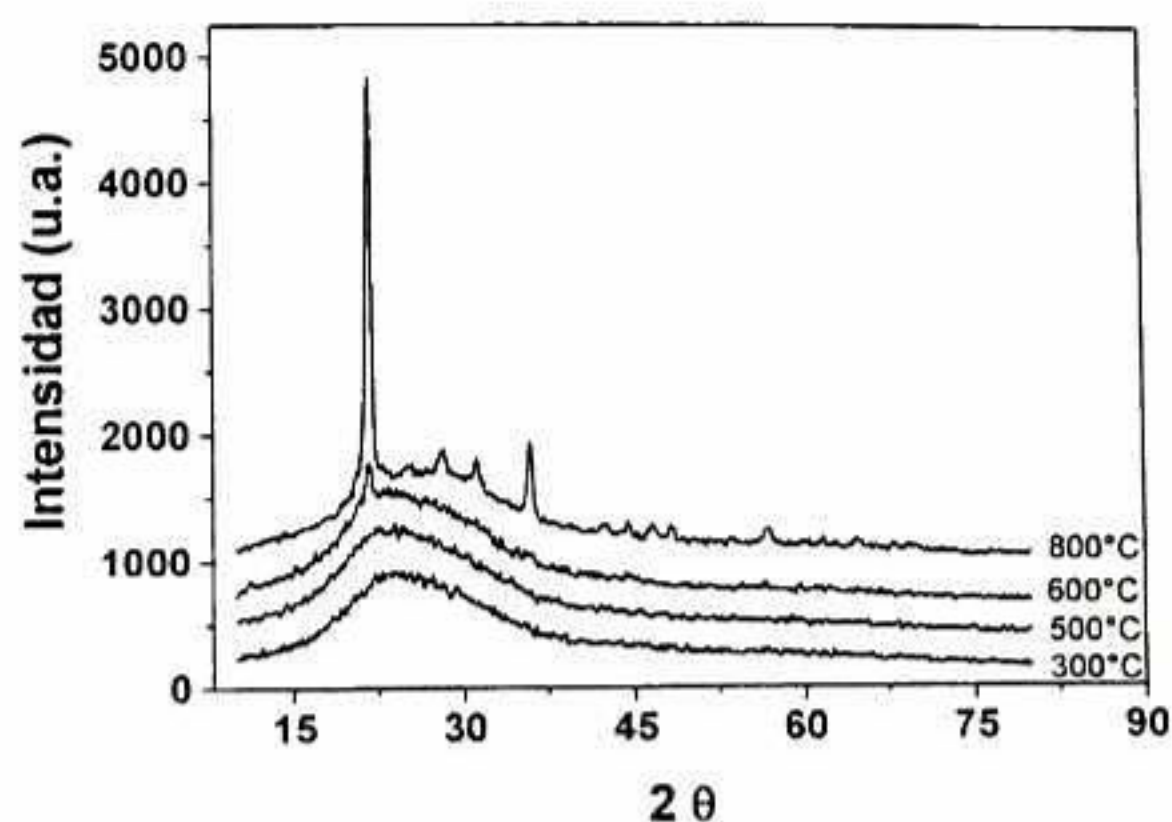


Figura 27. Difractograma de SiO_2 a diferentes temperaturas.

4.1.3. Recubrimiento de sustratos metálicos.

De los sustratos empleados algunos solamente se limpiaron con agua y alcohol (placas de acero inoxidable y láminas de cobre) en tanto que las placas de cobre se pulieron y posteriormente fueron limpiados con agua y alcohol. El estudio sobre los sustratos metálicos se propuso con la finalidad de evaluar el efecto del campo eléctrico sobre el recubrimiento cuando se tiene una orientación de partículas y se tiene reacomodo de las mismas sobre el sustrato.

4.1.3.1. Recubrimientos envejecidos.

Inicialmente se elaboraron recubrimientos sobre lámina de cobre y se expusieron a condiciones ambientales, polvo, lluvia, sol, con el objeto de observar el posible deterioro del recubrimiento. En los electrodos de cobre se presentó el problema de corrimiento del material debido a la baja adherencia de la suspensión, sobre el sustrato metálico que es una superficie hidrofóbica. Por esta razón se emplearon láminas de cobre sin pulir. Con este acabado fue posible obtener buenos recubrimientos como a continuación se muestra. Se observó que una temperatura de 60°C no es suficiente para consolidar el material cuando se emplea inmersión solamente ya que se observan indicios de oxidación en las láminas.

En la Figura 28 se presenta una serie de recubrimientos sobre lámina de cobre recubiertos combinando las técnicas de inmersión y electrodeposición a 1 y 2 V cm^{-1} . Cabe destacar que la imagen corresponde a la cara expuesta directamente a la suspensión y al electrodo de grafito, por lo cual el depósito es muy homogéneo, pero en el reverso se tiene la presencia de óxidos. Es

recomendable usar estos voltajes cuando se trata de metales propensos a sufrir oxidación y formación de pátinas superficiales que pueden contaminar la suspensión.

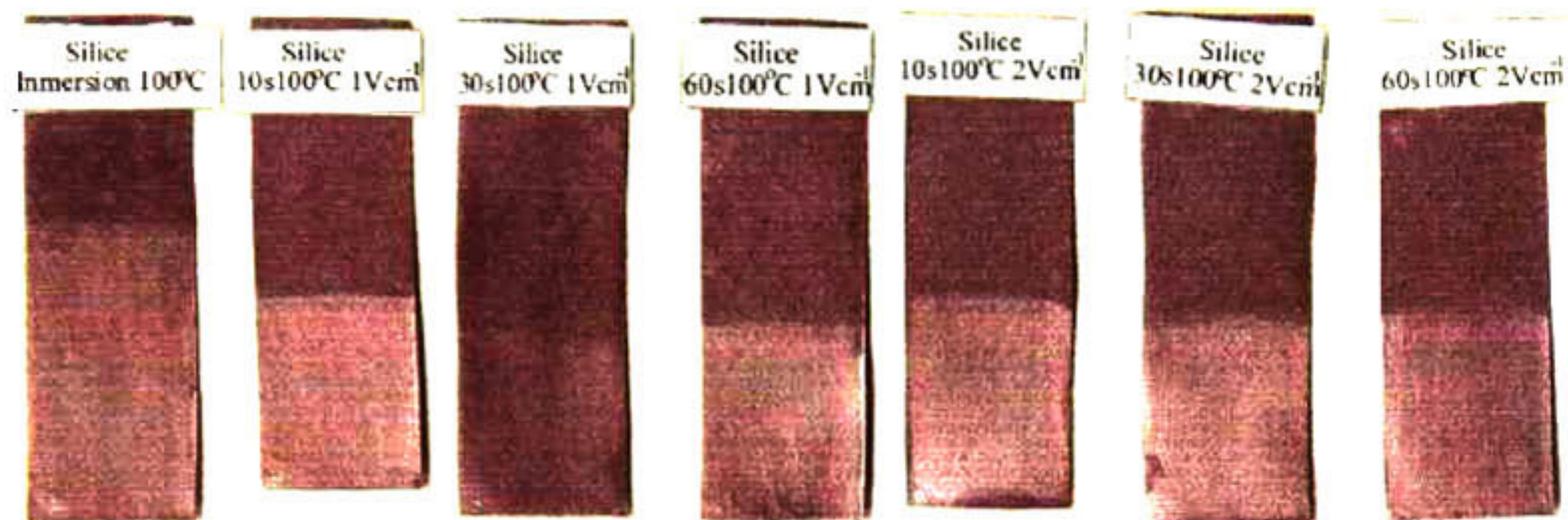


Figura 28. Imágenes de láminas de cobre con depósito de sílice con y sin aplicación de campo eléctrico envejecidos durante 2 años en condiciones ambientales.

Dentro de las observaciones para este electrodo se tiene la recomendación de trabajar controlando la intensidad de corriente a un máximo de 100 mA con campo eléctrico constante (0.48 V cm^{-1}), con lo cual no se tiene presencia de óxidos y el depósito es homogéneo. Se observa que a 60° C , se tiene un buen secado del recubrimiento protegiendo el material cuando se tiene influencia de campo eléctrico. A 100° C se consolida la estructura del material, observándose solo ligeros defectos debido a excesos donde se tiene la presencia de óxidos.

Por otra parte se usó acero inoxidable para trabajar con campos eléctricos altos. Esto se considera muy importante ya que se tienen intensidades de corriente elevadas, que dañan y promueven la formación de material no deseable sobre los sustratos de cobre. Se emplearon láminas y placas de acero inoxidable para realizar pruebas de comportamiento eléctrico de las suspensiones sin observar daño aparente. Los espesores de los recubrimientos fueron menores a 300 nm además de observar depósitos homogéneos. Solamente para campos altos se tiene presencia de burbujas en el depósito.

En la Figura 29 se muestran los electrodos de acero inoxidable empleados en la determinación de comportamiento eléctrico. No se observa macroscópicamente el recubrimiento sobre estos electrodos, pero microscópicamente se tiene la formación de un recubrimiento homogéneo.

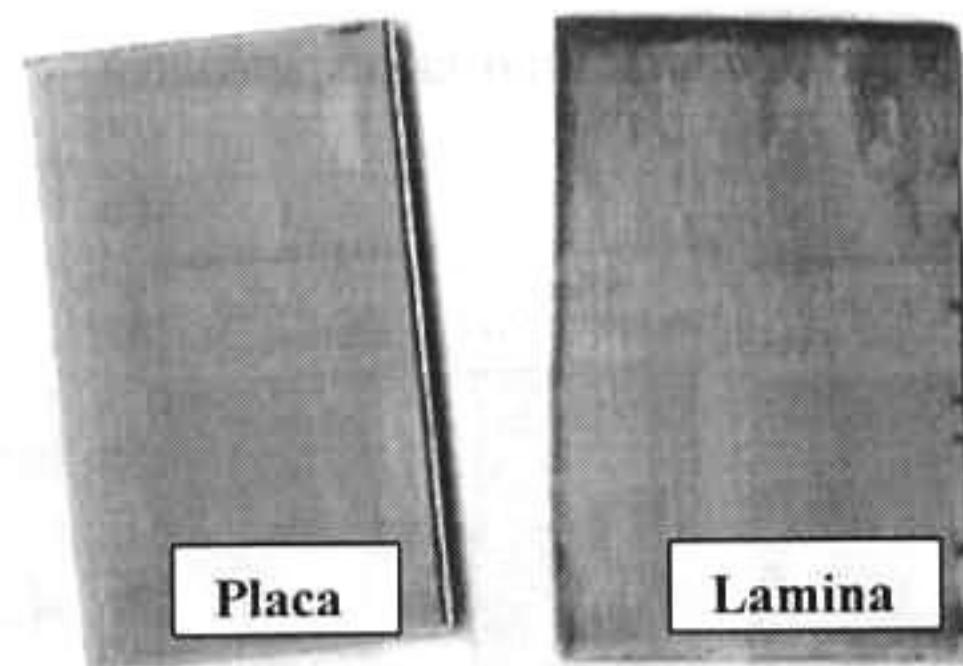


Figura 29. Imágenes de lámina y placa de acero inoxidable después de la prueba de comportamiento eléctrico de las suspensiones empleadas en el presente trabajo.

4.1.3.2. Espectrometría de descarga de chispa (GDS)

Se realizaron recubrimientos sobre cobre y acero inoxidable con el objetivo de evaluar la compactación del material y poder deducir como se distribuyen las especies a diferentes profundidades del recubrimiento. En los análisis realizados sobre los sustratos de cobre se puede observar que cuando no se tiene campo eléctrico en la suspensión se tiene acumulación de oxígeno en la superficie del recubrimiento. Esto muestra que se tiene un alto contenido de silicatos en la superficie pero que se difunden casi a la mitad del recubrimiento en tanto que cuando se tiene campo eléctrico se observa que la relación Si-O se mantiene en todo el depósito. En la Figura 30 se muestran los perfiles de composición con respecto a la profundidad (QDP, quantitative depth profile) del recubrimiento, donde además de las relaciones que guardan los elementos del recubrimiento, se puede observar el espesor del mismo y se tiene un depósito mayor sin campo eléctrico. Este resultado muestra que el campo eléctrico empleado puede ser el apropiado para inducir una orientación del movimiento del coloide pero se puede hacer un ajuste en la intensidad del campo eléctrico, distancia de separación entre electrodos, etc. para optimizar el proceso y mejorar la calidad de los depósitos. En la respuesta de intensidad de corriente se tiene un hombro predominante en el caso del depósito sin campo eléctrico. Esto indica que se tiene una mayor cantidad de material conductor, es decir sales con alto contenido de oxígeno, en los primeros 12 nm. Posteriormente, se tiene un aumento de material aislante, sílice, que aumenta la resistencia y posteriormente se homogeniza cuando se tiene un equilibrio en la relación Si-O, se debe considerar que esta técnica requiere establecer una diferencia de potencial entre los electrodos de tal forma que la muestra se convierte en el cátodo a partir del cual se tendrá

remoción de átomos de los diferentes elementos presentes en el recubrimiento por la acción del plasma de argón.

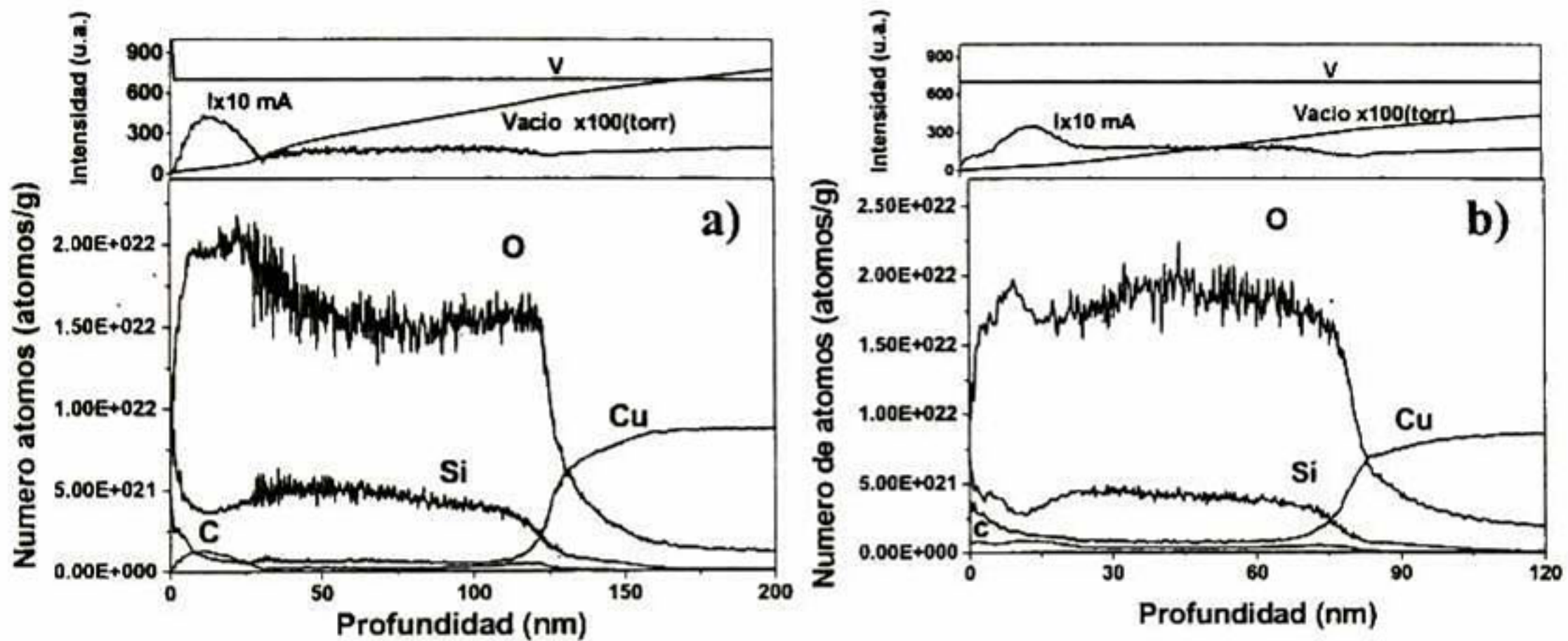


Figura 30. Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice sobre cobre. a) Sin campo eléctrico, b) Con campo eléctrico.

En los recubrimientos de sílice sobre acero, Figura 31, se puede observar que sin aplicación de campo eléctrico se tiene una gran cantidad de oxígeno en los primeros nanómetros y un alto contenido de carbono. Posteriormente, se observa una reducción de la cantidad de carbono y un incremento del silicio pero la relación de átomos Si-O rebasa a la relación establecida en SiO_2 , lo cual indica un exceso de oxígeno no puente y por tanto el silicio realmente tiene un mayor

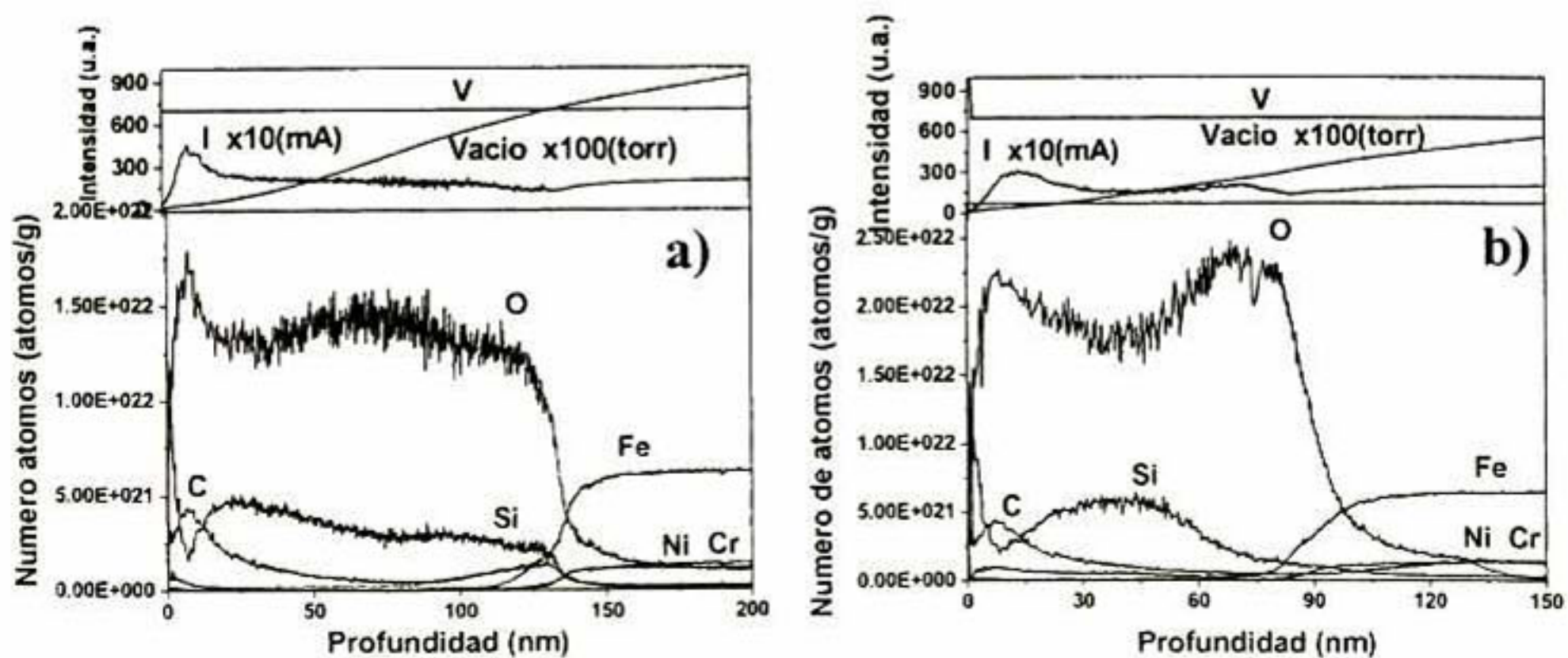


Figura 31. Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.

número de oxígenos unidos dando como resultado la formación de silicatos y por consiguiente se tiene una polimerización incompleta. Cuando se aplica un campo eléctrico se obtiene una matriz rica en silicio en donde la mayor parte del oxígeno presente forma sílice, se tiene un promedio de tres oxígenos por cada silicio. En la interfase se tiene un drástico incremento del oxígeno y por tanto se tiene mayor número de oxígenos terminales (con sodio o potasio como contra-ión) que, por influencia del campo eléctrico, son orientados y depositados en las primeras capas del depósito así como en la superficie incrementando notablemente el número de oxígenos por cada silicio (10 oxígenos en la superficie y cerca de 16 en la interfase por cada silicio).

Como resumen de estos análisis se puede comentar que cuando se tiene la aplicación de un campo eléctrico de magnitud controlada se promueve un movimiento orientado de las partículas coloidales. Parte de las partículas poseen carga superficial y otras mas son susceptibles de sufrir polarización por efecto del campo eléctrico.

Se puede observar que cuando existen oxígenos no puente, estos pueden ser orientados hacia las primeras capas del depósito, por atracción electrostática, y en la superficie del depósito, formando carbonato de sodio principalmente. Se puede tener otro tipo de óxidos en el recubrimiento, tales Na_2O y K_2O provenientes de la reacción de descomposición del metasilicato de sodio así como de la interacción de este compuesto con el catalizador. Desafortunadamente el equipo empleado no cuenta con los canales adecuados para el análisis de sodio y potasio así como del elemento plata pero que se tienen presentes en la superficie así como en el recubrimiento. Se puede concluir que el campo eléctrico influye directamente sobre las propiedades del recubrimiento.

En el análisis de las muestras en Microscopio electrónico de barrido (MEB), previamente estudiadas en GDS, se observa el límite de área de erosión analizada. En la Figura 32 se muestra parte de la circunferencia analizada para sustratos de acero y cobre; donde se tiene una remoción completa del recubrimiento dentro del área de prueba y fuera de este se mantiene el depósito. Adicionalmente se observa que el área presenta un ancho menor de $500\ \mu\text{m}$ el cual es debido a la forma en que el equipo GDS sella el área a analizar. Se puede observar que el sustrato de cobre presenta muchas irregularidades que pueden afectar el análisis ya que el problema recurrente en este tipo de sustratos es no lograr el vacío necesario para la prueba.

En la Figura 33 se muestra el análisis químico superficial en diferentes puntos para el recubrimiento de sílice sobre acero inoxidable posterior al análisis de GDS donde se observa la

remoción completa de recubrimiento dentro del área analizada manteniendo el recubrimiento fuera de esta área.

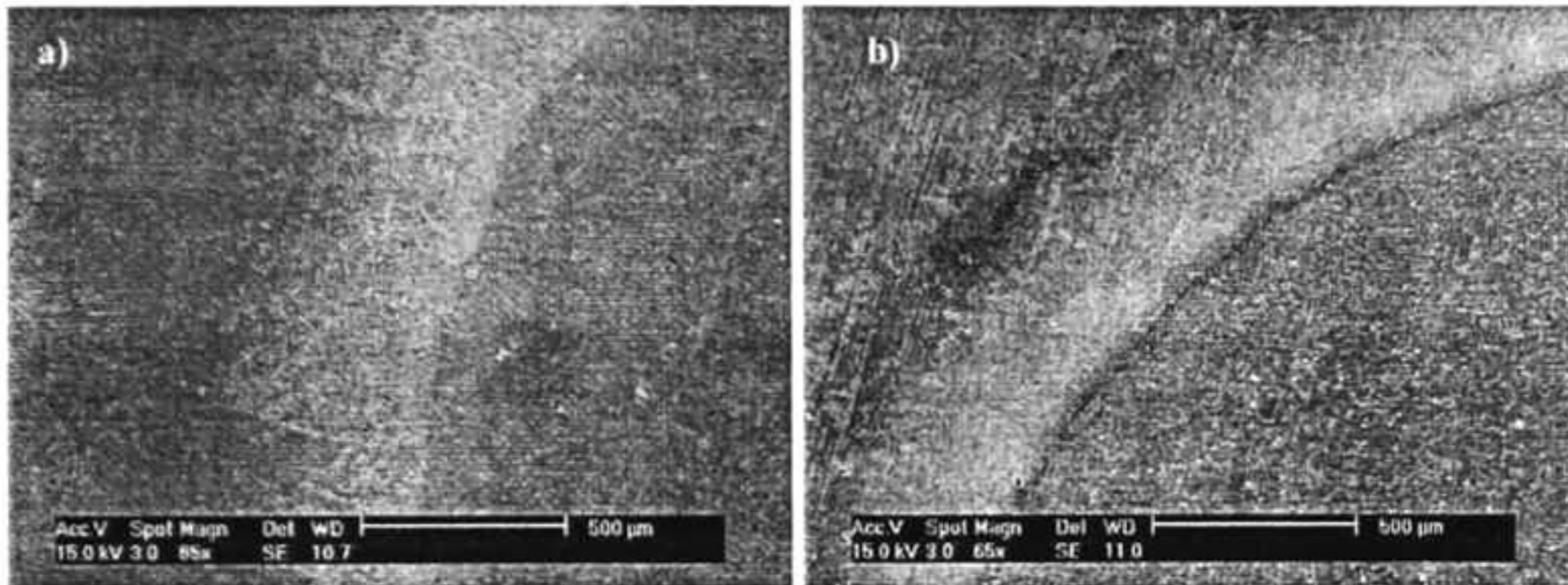


Figura 32. Imagen SEM de muestra analizada por la técnica GDS, en donde se emplea a) Acero inoxidable y b) Cobre como sustratos.

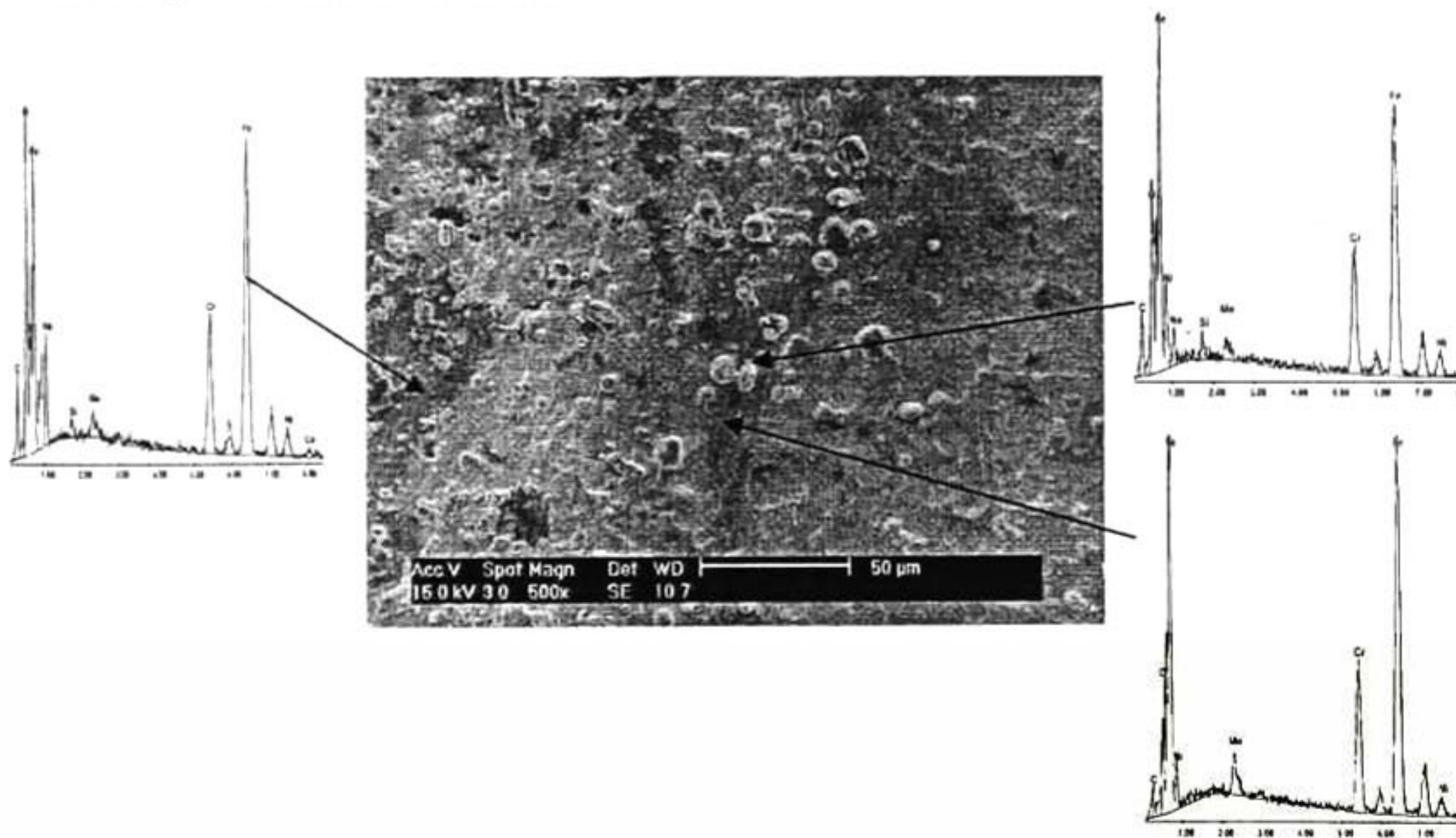


Figura 33. Análisis químico semicuantitativo en diversos puntos de un recubrimiento sobre acero inoxidable después de analizar la muestra en GDS

En el caso de muestras sobre cobre (Figura 34) se realizó el mismo análisis químico sobre diversos puntos de la muestra, donde se puede apreciar que las partículas dentro del área de erosión presentan un ligero contenido de silicio en tanto que el resto del área atacada se encuentra libre de éste elemento.

Se puede observar que cuando se tienen sustratos de cobre es muy importante la calidad del mismo, cuando el sustrato presenta fisuras o grietas se hace un depósito en donde el material se depositará sobre dichas grietas. Cuando se obtiene un depósito con pequeñas cantidades de aire en las grietas del sustrato se presume una nucleación heterogénea del aire contenido en las fisuras que, durante el sinterizado, escapa de la fisura promoviendo la formación de defectos en el recubrimiento. La presencia de dichas cavidades también tendrá un efecto positivo al recubrimiento cuando se encuentra libre de aire ya que se promociona una adhesión mecánica. En la Figura 34 se presenta se presenta el análisis químico puntual de la lamina de cobre después de la remoción de recubrimiento con la técnica GDS. Se puede apreciar una superficie heterogénea con cavidades propias del sustrato metálico así como pequeñas partículas superficiales. El análisis químico muestra un bajo contenido de sílice que no fue removido y que la cavidad del sustrato presente contribuyo a la adhesión del recubrimiento ya que no se tuvieron fracturas en el recubrimiento.

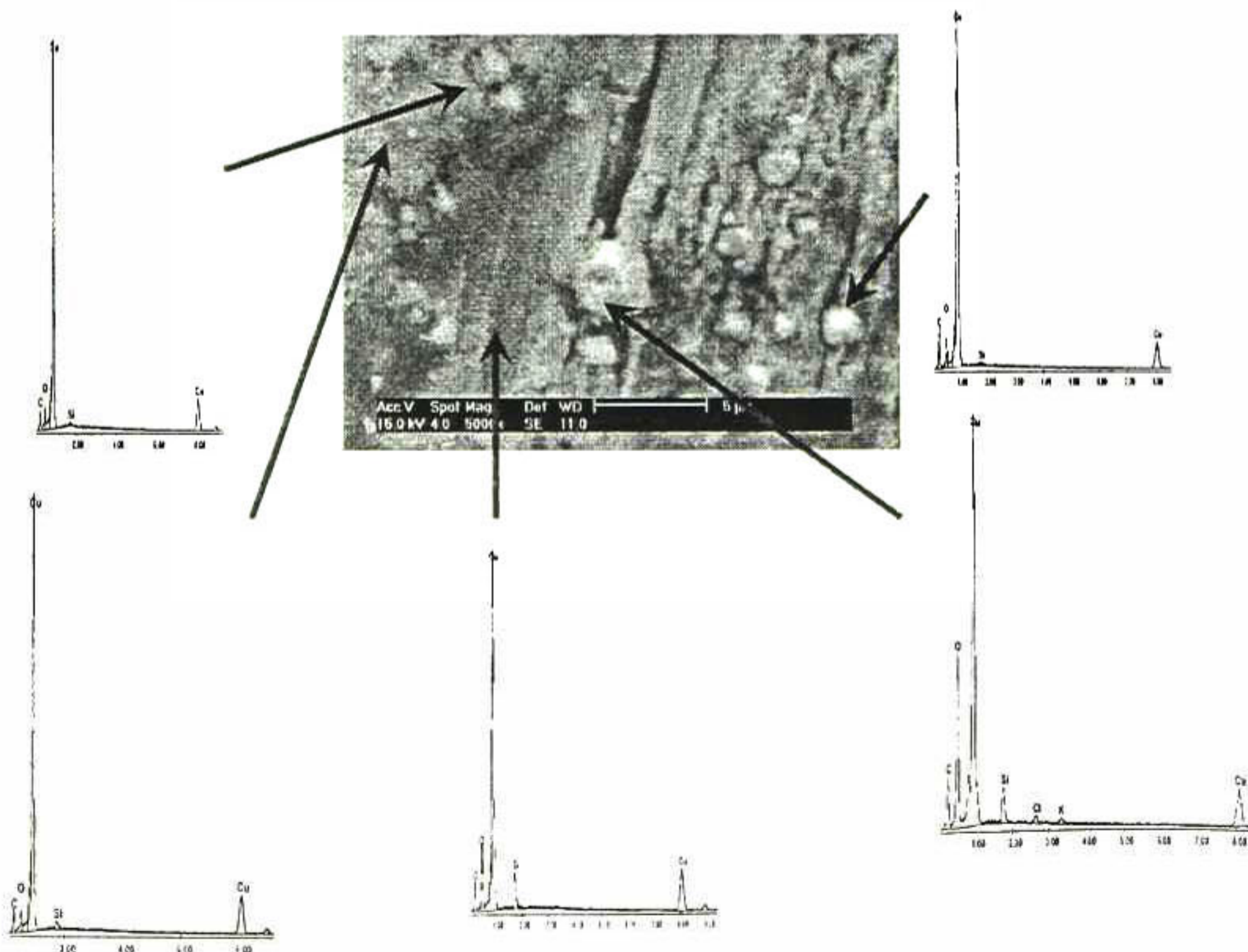


Figura 34. Análisis químico semicuantitativo en diversos puntos de un recubrimiento sobre lámina de cobre después de analizar la muestra en GDS

4.1.4 Recubrimiento de sustratos no conductores: Control de voltaje.

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos para recubrimientos realizados sobre sustratos de vidrio, por un lado con el control del voltaje y tiempo, y en el segundo, para intensidad de corriente y tiempo. Se presentan en mayor detalle los resultados para voltaje controlado debido al control de ± 0.1 V que permite la fuente de poder (campos eléctricos de 1 y 2 V cm^{-1}) además de involucrar un mayor número de cambios en la suspensión (rompimiento de partículas, generación de gases, cambio en el tamaño del aglomerado, etc.). En tanto, el control de intensidad de corriente, en el cual se manejan campos eléctricos menores de 0.5 V cm^{-1} , presenta depósitos con bajo contenido de burbujas. Las burbujas observadas en los electrodos muestran indirectamente la rapidez de formación de oxígeno e hidrógeno gaseoso debido a la electrolisis del agua al aplicar potenciales mayores al mínimo necesario para dicha electrolisis. Otra forma indirecta de observar el efecto del incremento del campo eléctrico es la variación de las propiedades de la suspensión así como el tiempo en que aparecen óxidos en los electrodos. Cuando se tiene una producción elevada de gases en los electrodos se obtienen recubrimientos esponjosos, lo cual reduce la calidad del mismo.

Se ajustó el voltaje aplicado para generar campos eléctricos de 1 y 2 V cm^{-1} . Los estudios se realizaron una vez que los recubrimientos fueron obtenidos evitando el envejecimiento de los mismos y así evitar la presencia de sales que emergen de la matriz lo que provoca un recubrimiento opaco. En primer lugar se procedió al arreglo geométrico de la celda electroforética esquematizada en la metodología, posteriormente se colocó un sustrato de sacrificio para calibrar el campo eléctrico y finalmente se procedió al control de tiempo de deposición.

4.1.4.1. Masa depositada.

En esta prueba se emplearon vidrios Corning de $2.5 \times 7.5 \text{ cm}$, se procedió a realizar la limpieza de dichos vidrios con etanol dejándolos secar durante 10 minutos a temperatura ambiente, posteriormente fueron pesados en una balanza analítica. Una vez obtenido un peso constante se procedió a recubrir y secar a 60° C y posteriormente se trataron térmicamente a 100° C durante 15 min permitiendo el enfriamiento de estos a temperatura ambiente. Una vez fríos se pesan nuevamente y se midió el área recubierta. Cabe mencionar que en estas mediciones solamente se

contó con un balanza analítica cuya sensibilidad es de 0.0001 g de tal manera que no es posible observar las variaciones menores a este valor.

Se observa que en el momento de aplicar un campo eléctrico a la suspensión, se tiene una mayor cantidad de masa depositada sobre el vidrio en relación a inmersión, esto se ilustra en la Figura 35 donde se observa en la parte inferior la masa obtenida para recubrimientos vía inmersión. Cabe destacar que la muestra depositada durante 30 seg. con un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} presenta una mayor cantidad de material depositado, lo que podría indicar un punto crítico en cuanto a tiempo de deposito se refiere y puede ser debido a que la velocidad que presenta el coloide, indirectamente observado por la formación de gases en los electrodos así como el crecimiento del espesor del recubrimiento, permite el reacomodo de partículas reduciendo esfuerzos, principalmente repulsión. A 2 V cm^{-1} se tiene un mínimo lo cual nos indica que es la velocidad dinámica, inducida por el voltaje, la variable que controla la cantidad de depósito. En general se tiene un incremento gradual de sílice en el sustrato, y todos estos puntos indican que se tiene mayor cantidad de material con relación a inmersión. Esto lleva a considerar que la partícula realmente tiene una orientación y la repulsión-atracción entre las partículas provoca un mejor reacomodo. Para este sistema solamente se tiene sílice con los cationes sodio y potasio interaccionando entre partículas semejantes por lo cual el resultado será una promoción de la formación de enlaces Si-O-Si y en algunos casos Si-O-Si-O-Na y de esta manera se tendrá una coagulación sobre el sustrato.

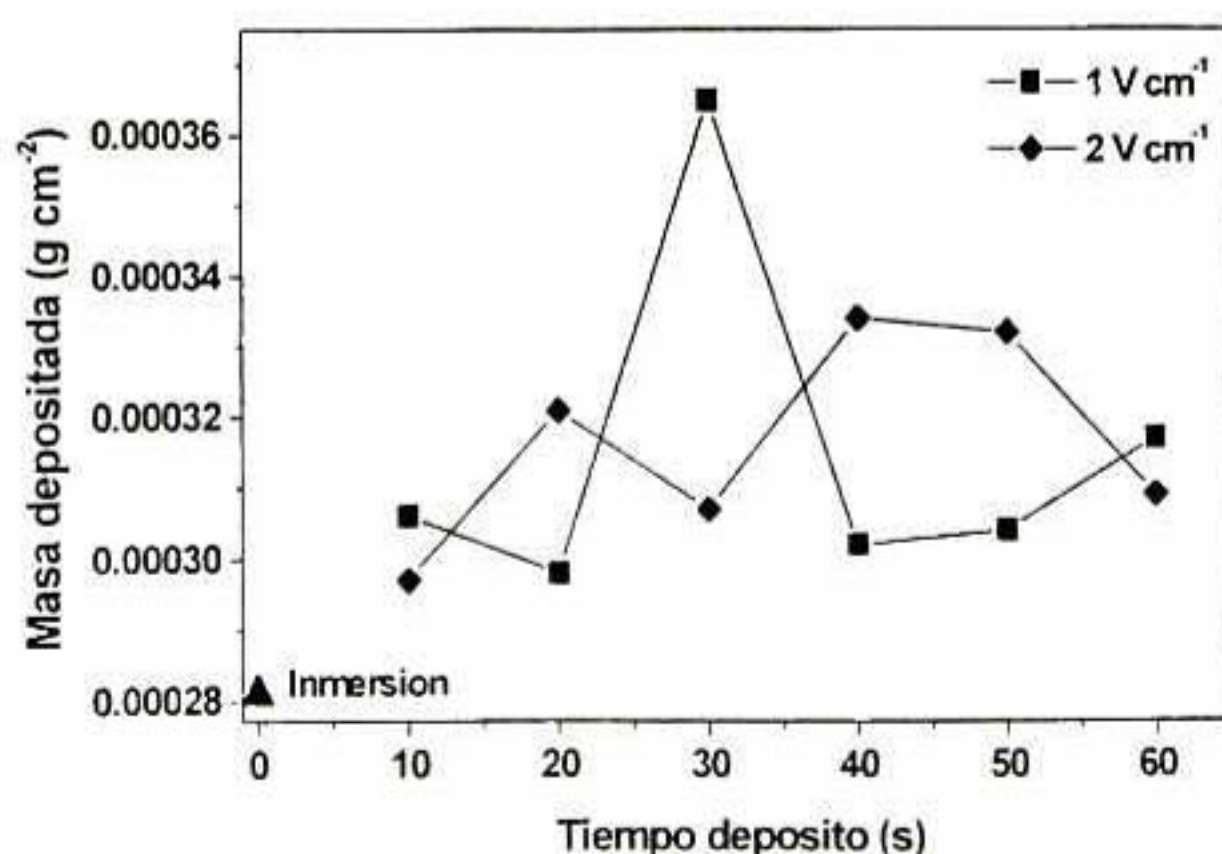


Figura 35. Masa depositada de sílice sobre sustrato no conductor a 100° C.

4.1.4.2. Pérdida de peso.

Una forma de evaluar la cohesión del material en la matriz es la prueba de disolución/erosión del material. Se combinan estos dos procesos con la finalidad de lograr un mayor daño en un menor tiempo. Se emplea agua destilada con el objeto de eliminar las sales remanentes de la reacción de descomposición del metasilicato las cuales son solubles en agua. Mediante un agitador magnético se proporciona el efecto de erosión al mantener en agitación continua el agua durante tiempos controlados. Se realizó este estudio para las muestras de sílice donde cada punto se analizó por triplicado. En la Figura 36 se presenta el desgaste de estos recubrimientos.

Cuando se analizan los recubrimientos obtenidos a 1 V cm^{-1} con tratamiento térmico a 100° C se observa que los electrodepositos mantienen la misma pérdida de peso que vía inmersión, solamente a 10 y 30 segundos difieren de ese patrón de comportamiento. Se mencionó en el análisis de masa depositada que en este sistema se tiene un punto crítico, que se fijó a 30 segundos de aplicación de campo eléctrico. Precisamente es este punto que pierde mayor cantidad de material por la disolución, esto evidencia que existe la formación de pequeñas cavidades que permiten la acción de disolución del agua al presentar mayor área de contacto. A 10 segundos se tiene una menor cantidad de masa depositada y por otra parte el tiempo de aplicación de campo eléctrico no es el suficiente para reducir potenciales de repulsión entre las partículas. Conforme se incrementa el tiempo de depósito se tiene tiempo suficiente para promover un reacomodo de partículas lo que aumenta la fuerza de cohesión entre ellas tendiendo

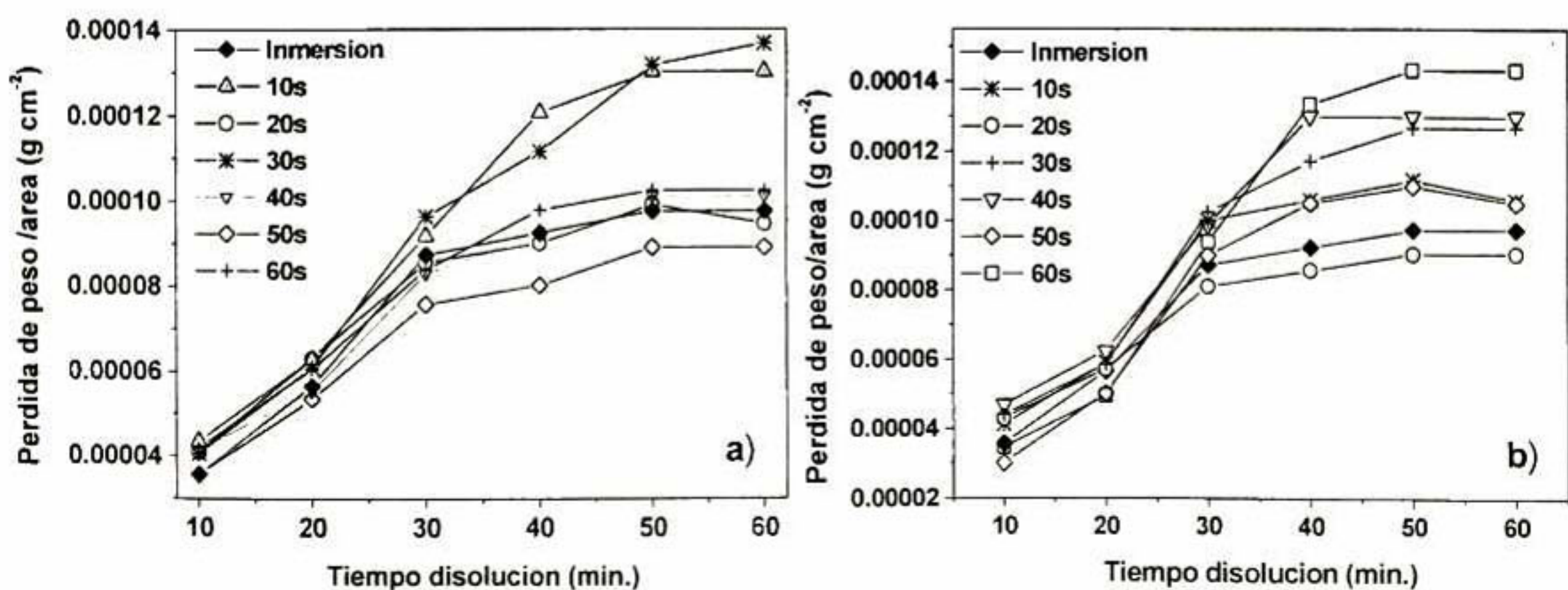


Figura 36. Diagrama de disolución/erosión en función del tiempo para los recubrimientos de sílice por inmersión y aplicación de campo eléctrico: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1}

a un comportamiento browniano, como el que se presenta en inmersión.

En el momento en que se incrementa el campo se tiene una mayor movilidad, por lo tanto el reacomodo de las partículas es tan rápido que pueden dejar una gran cantidad de espacios vacíos entre ellas. Se puede observar que solamente cuando se aplican 20 segundos de campo eléctrico el depósito presenta mayor cohesión al tener una menor pérdida de material. En general se observa que a partir de 40 minutos de disolución ya se tiene un material compacto y con un mínimo de material soluble. Se observa que el depósito a 60 segundos de campo presenta la mayor pérdida de peso debida presumiblemente a la gran cantidad de diminutas cavidades que se generan en la matriz. Por inmersión se tiene un comportamiento browniano de las partículas que logran reacomodarse paulatinamente. Con campo eléctrico se tiene un movimiento direccionado y el aumento del campo promueve una mayor movilidad de las partículas generando espacios vacíos y en el momento en que se retira el campo eléctrico se cierran reduciendo el espacio existente, pero no en su totalidad, además de reducir la repulsión existente en el recubrimiento.

4.1.4.3. Espectroscopia UV-Visible.

Se realizaron pruebas de UV-Visible para las muestras viables de presentar hombros de absorción de esta radiación.

La sílice es transparente en el intervalo UV-Vis, por tanto se tiene una transmitancia cercana al 95%. En la Figura 37 se presenta un espectro obtenido para diferentes tiempos de aplicación de

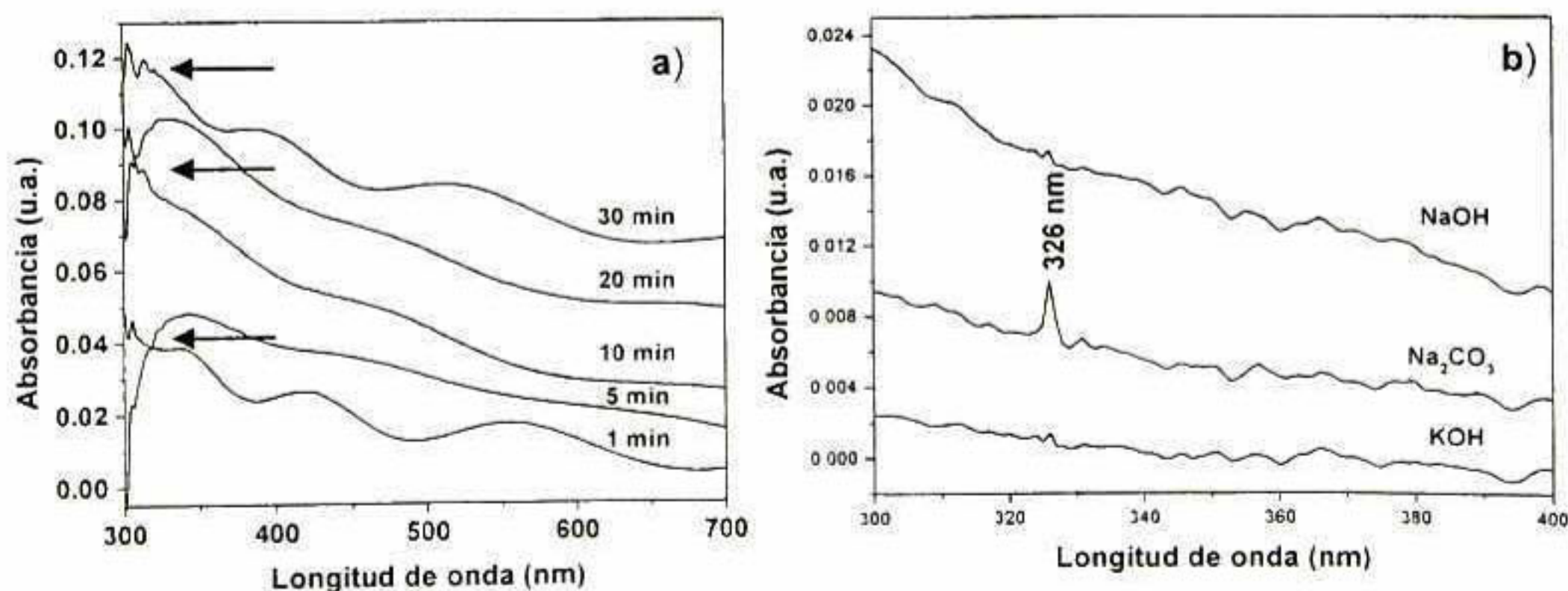


Figura 37. a) Espectro de absorción UV-visible para recubrimientos de sílice obtenidos con una intensidad de corriente de 50mA y tratamiento térmico a 60° C. b) Espectros de absorción UV-visible para las soluciones de NaOH, KOH y Na₂CO₃.

campo eléctrico de 0.24 V cm^{-1} (con 50mA en intensidad de corriente) secados a 60° C durante 15 minutos, el resultado obtenido fue similar al obtenido con control de voltaje, por ello se presenta en esta sección solamente para la discusión de una sección del espectro en particular. En primer lugar se tienen pequeñas oscilaciones (interferencias constructivas y destructivas), además de un ligero hombro de absorción cerca de los 300 nm que pudiera atribuirse a la sílice o, en su defecto, al efecto de modificadores de red que posteriormente se analizan. Se realizó también el estudio con una serie de soluciones que se consideraron probables de coexistir con la matriz de sílice, además de ser posibles productos secundarios de la polimerización de la sílice coloidal y a su vez que hubiesen reaccionado con compuestos del medio ambiente. De esta forma se presenta el espectro de absorción del hidróxido de potasio e hidróxido de sodio como productos secundarios y de carbonato de sodio debido a que es viable su formación por la reacción de CO_2 ambiental y los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos que emergen de la matriz hacia la superficie. Se observa que el espectro de carbonato de sodio coincide con el pico observado y corresponde a una longitud de onda de 326 nm. De esta manera se descarta la presencia de compuestos absorbentes de luz y por lo que se identifica el carbonato de sodio como un componente residual de la polimerización de sílice.

4.1.4.4. Microscopia Óptica.

Las partículas, de acuerdo al posible reacomodo en la matriz, pueden presentar diversas estructuras superficiales, algunas de las cuales se pueden observar macroscópicamente y otras más mediante el empleo de microscopio. Se realizó una inspección superficial mediante un microscopio óptico, se analizó por completo el recubrimiento y se muestran, en la Figura 38, diversas micrografías en donde se muestra la morfología de las muestras estudiadas, dichas imágenes son representativas de la superficie total por lo que es posible asociar estructuras a parámetros de proceso.

Para el caso de inmersión, Figura 38a, no se presentan arreglos preferentes en las estructuras superficiales. Cuando se aplica un campo eléctrico se tiene la formación de ramificaciones distribuidas en el recubrimiento, Figura 38b y 38c, y con el incremento del mismo se tiene un ensanchamiento de las ramificaciones y por tanto se tiene mayor área del recubrimiento cubierta por estructuras tipo espiga, Figura 38d y 38e.

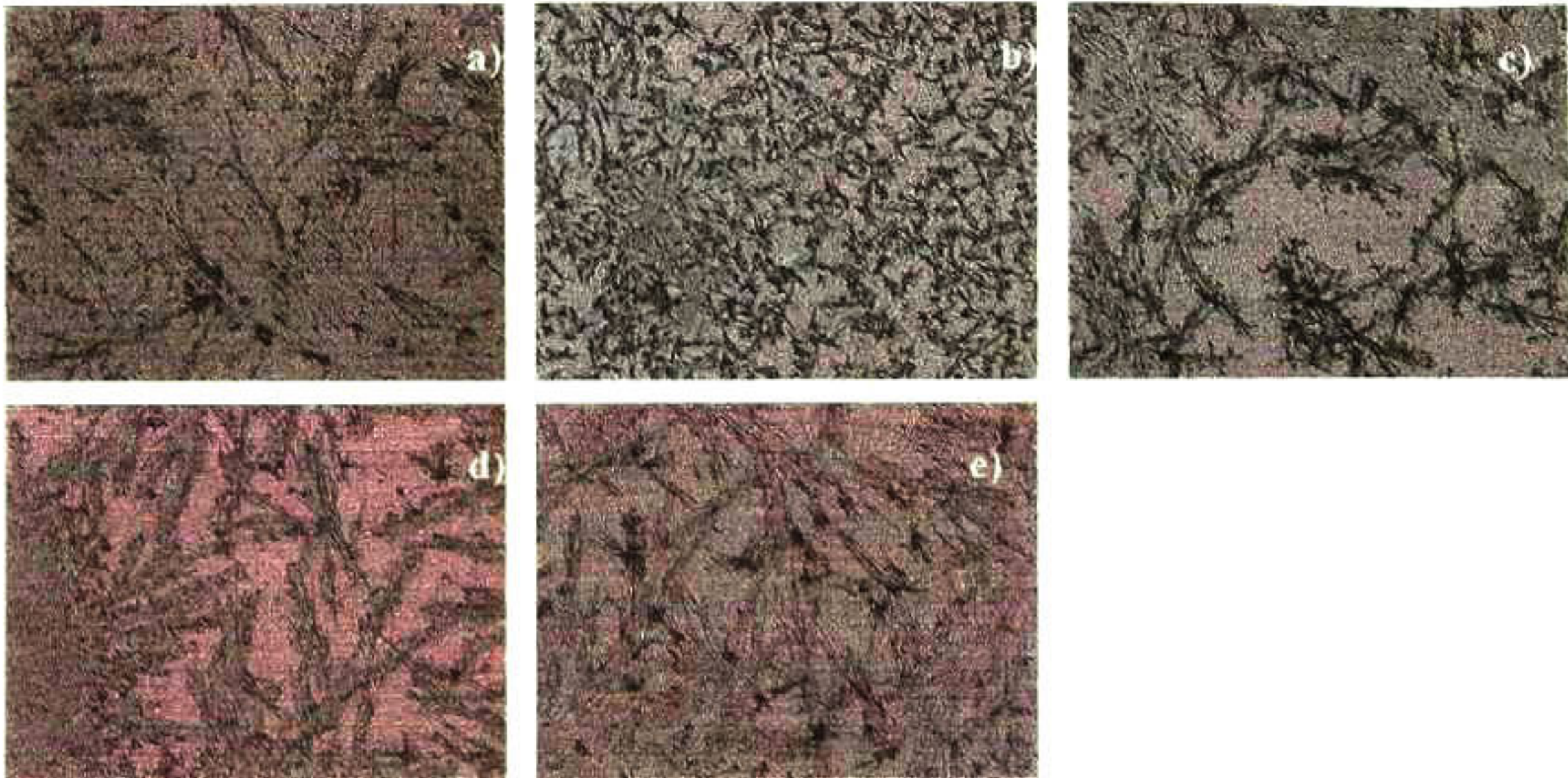


Figura 38. Micrografías de los recubrimientos de sílice. a) Inmersión, b) 10 seg, 1 V cm^{-1} , c) 30 seg, 1 V cm^{-1} , d) 10 seg, 2 V cm^{-1} , y e) 30 seg, 2 V cm^{-1} Con tratamiento térmico a 100°C .

4.1.4.5. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

Se analizaron las muestras en el Microscopio de Fuerza Atómica con la finalidad de determinar la rugosidad de los recubrimientos. De acuerdo a las imágenes por microscopia óptica se tienen partículas de gran tamaño por tal motivo se procedió a la disolución de las sales remanentes de reacción y de esta forma se obtiene un recubrimiento homogéneo que es posible analizar en esta técnica. Otra opción en el análisis es obtener las mediciones de rugosidad en recubrimientos recién elaborados evadiendo la difusión de sales a la superficie.

En el análisis de superficies de los recubrimientos de sílice se realizaron disoluciones durante 90 minutos. En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos tratados térmicamente a 60 y 100°C . Se puede observar que a 60°C se tiene un incremento en la pérdida de peso lo que ocasiona daño superficial, esto se debe a la remoción de partículas por el proceso de disolución/erosión, siendo evidente en el incremento de la distancia valle-pico de la superficie. Cuando se aplica disolución/erosión las sales son removidas drásticamente de la matriz propiciando cavidades en la superficie. En el caso del depósito a 1 V cm^{-1} y 30 segundos se observa el mayor daño superficial. Para este material se observó en el análisis de masa depositada (sección 4.1.4.1.) que se tiene un punto crítico en el depósito, éste punto se trata del depósito de menor masa por ello se puede suponer como condición de baja cohesión de partículas

en la matriz de sílice originada por repulsiones partícula-partícula remanentes. Se puede observar en las muestras con tratamiento térmico a 100° C una mayor cohesión de partículas en la matriz con respecto a las muestras tratadas a 60° C por lo que la distancia Valle –Pico en la superficie se reduce. Se puede suponer indirectamente que la fuerza de cohesión entre las partículas depositadas no es la suficiente ya que se observa que la remoción de partículas superficiales es viable a tiempos cortos de exposición a disolución/erosión; debido a que la energía de cohesión es menor a la energía que se requiere para remover el material invirtiendo este comportamiento cuando se tienen tratamientos térmicos mayores.

En los datos de la Tabla 13 se observan, en lo general, valores muy bajos en la rugosidad en todos los recubrimientos por lo que se consideran “recubrimientos homogéneos” Los valores de distancia valle-pico son grandes debido a un mínimo número de partículas que al ser removidas generan cavidades profundas afectando considerablemente a este parámetro. Estos recubrimientos fueron sometidos al proceso de disolución/erosión 24 horas después de su elaboración por lo que las sales remanentes de reacción se encuentran distribuidas en todo el recubrimiento.

Tabla 13. Rugosidades obtenidas para los recubrimientos de sílice con disolución de sales.

	Rugosidad RMS (Å)	Rugosidad promedio(Å)	Distancia Valle-Pico(Å)
Inmersión			
60° C	35	25	532
100° C	27	18	472
1 V cm ⁻¹ y 60°C			
10s	51	34	480
30s	70	49	598
60s	70	46	674
1 V cm ⁻¹ y 100°C			
10s	20	16	161
30s	20	16	170
60s	20	16	187
2 V cm ⁻¹ y 60°C			
10s	42	20	583
30s	69	50	643
60s	33	26	249
2 V cm ⁻¹ y 100°C			
10s	30	21	376
30	29	24	652
60	20	16	172

En las Figuras 39 y 40 se muestran los recubrimientos después del proceso de disolución/erosión en donde se puede observar el daño provocado a los recubrimientos principalmente cuando la temperatura de sinterizado y/o secado fue baja. Con base en lo anterior puede pensarse que las partículas no presentan energía de cohesión suficiente para mantenerlas unidas y por ello la viabilidad de remoción de material es alta. El recubrimiento final es "homogéneo" con una mínima rugosidad cuando se emplea sinterizado a 100° C. La obtención de superficies "homogéneas" se favorece por la exposición de sales ricas en sodio en la superficie y, Figura 45, debido a la influencia del campo eléctrico en la suspensión coloidal por lo que es posible reducir la cantidad de este catión en la matriz de sílice.

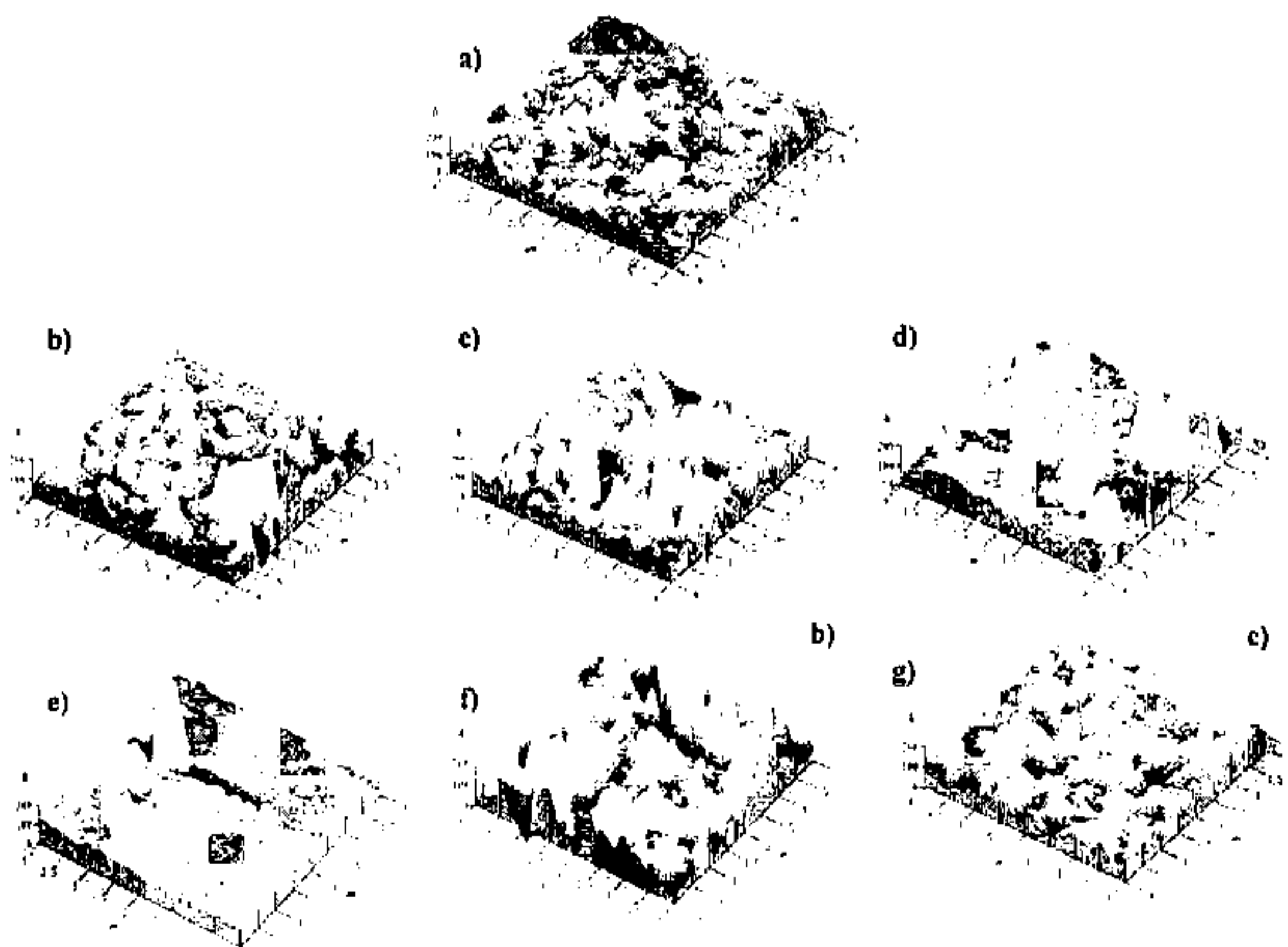


Figura 39. Micrografías de recubrimientos de Sílice mostrando superficie atacada durante 90 min. Con tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm⁻¹: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm⁻¹: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

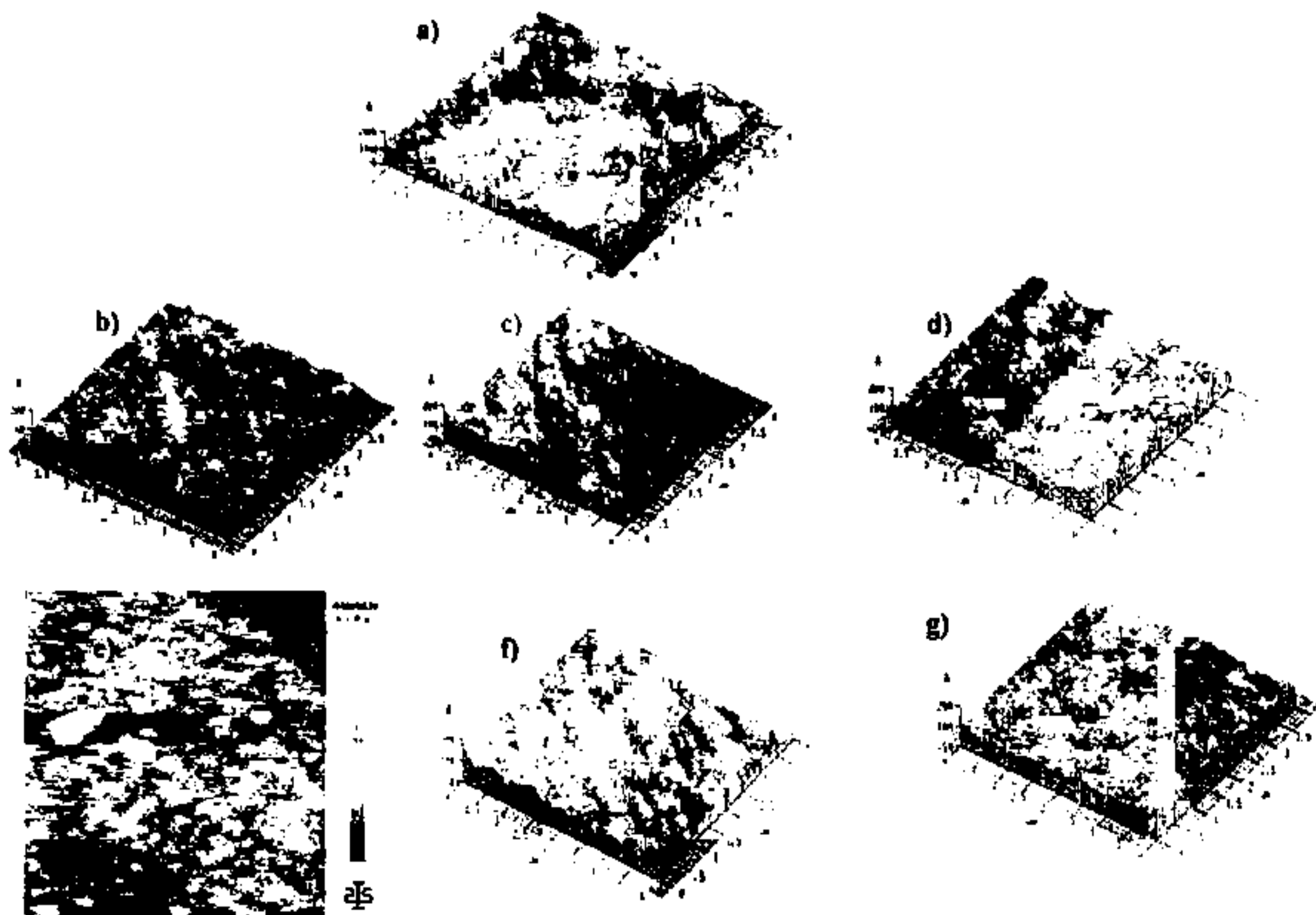


Figura 40. Micrografías de recubrimientos de Sílice mostrando superficie atacada durante 90 min. Con tratamiento térmico a 100°C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

4.1.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Con la finalidad de observar la microestructura del recubrimiento, se procedió a un análisis vía MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) y a su análisis químico semicuantitativo. Mediante este análisis se observa que para el sistema por inmersión no se logra orientación del material depositado y por tanto se propicia la formación de aglomerados con combinación de sílice-sal que emergen de la matriz ocasionando daños al material. A continuación se muestran, en la Figura 41, las imágenes obtenidas para un recubrimiento sinterizado a 100°C por inmersión. Se puede observar que las sales no tienen formas definidas y se distribuyen al azar. Cabe mencionar que los límites de las estructuras se encuentran directamente unidos a la matriz por lo que se puede apreciar el efecto de difusión desde la matriz a la superficie. El recubrimiento final es homogéneo, al menos a los aumentos analizados. La Figura 42 muestra un recubrimiento de sílice

con disolución-erosión de sales en un área donde por un golpe leve se fracturó el recubrimiento, de esta forma es posible observar el recubrimiento así como el espesor del mismo sobre el sustrato de vidrio.

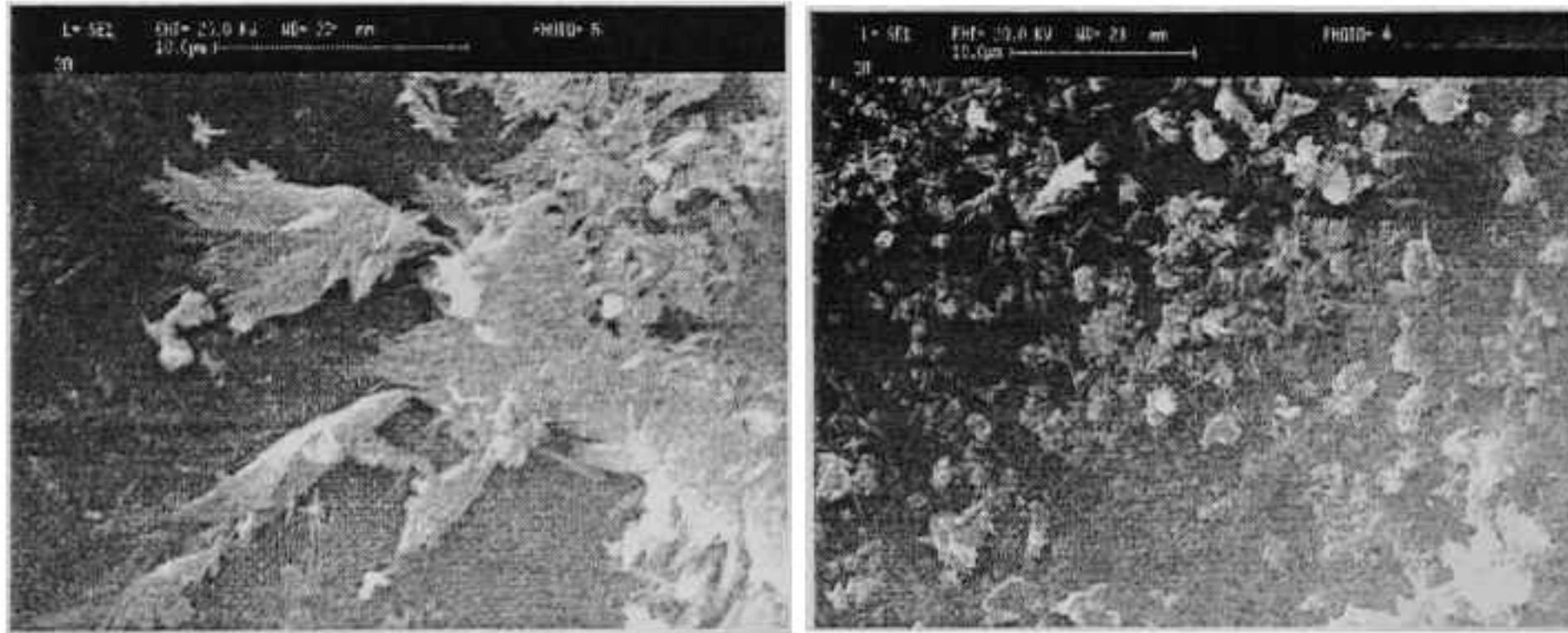


Figura 41. Imágenes de MEB para los recubrimientos de sílice obtenidos por inmersión sinterizados a 100° C.



Figura 42. Imagen de MEB para el recubrimiento de sílice obtenido por inmersión sinterizado a 100° C después de aplicar una disolución-erosión.

Cuando se realizan recubrimientos con aplicación de campo eléctrico, se logra una orientación del material y esto mejora las características del mismo. Se observa, en la Figura 43, que ambas muestras presentan sales totalmente independientes de la matriz, es decir, no hay interacción directa entre la matriz y las partículas superficiales. Además, a menor campo aplicado se obtienen partículas de gran tamaño debido a que la movilidad de éstas es menor y por tanto se reordenan sobre el sustrato reduciendo esfuerzos y alcanzando un equilibrio en las fuerzas de repulsión existentes. Cuando se incrementa la movilidad no se puede tener una buena compensación de la energía de atracción entre las moléculas que pueda justificar la unión, por ello la solución es

reducir el tamaño del aglomerado. La forma predominante es laminar con caras facetadas aunque también existen ciertas formas tipo aguja presentes pero minoritariamente. En la Figura 44 se muestran partículas de sílice sobre el recubrimiento con aplicación de campo eléctrico donde se aprecia claramente que no hay contacto directo entre la matriz y la partícula.

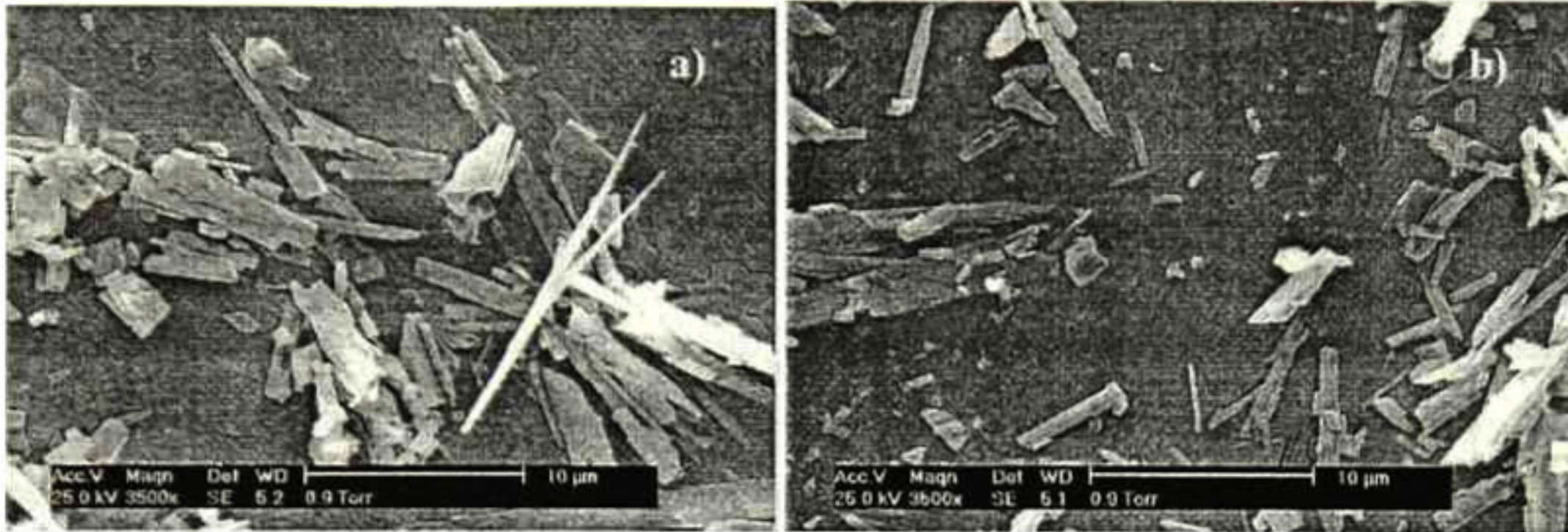


Figura 43. Imágenes de recubrimientos vía electrodeposito con un tiempo de deposición de 60s y tratados térmicamente a 100°C, a) 1 V cm⁻¹ y b) 2 V cm⁻¹.

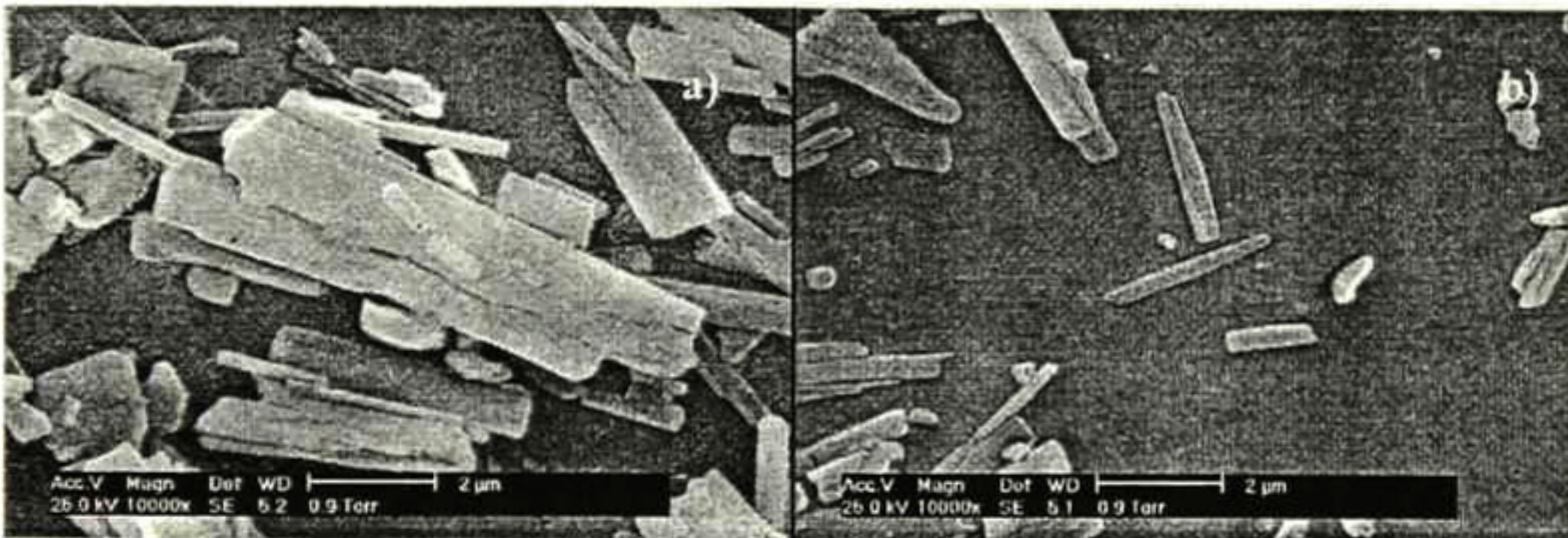


Figura 44. Imágenes de recubrimientos con aplicación de campo electrico con un tiempo de deposición de 60s y tratados térmicamente a 100°C observados a 10,000 aumentos, a) 1 V cm⁻¹ y b) 2 V cm⁻¹

Del análisis químico semicuantitativo por MEB en el cristal se observa una mayor cantidad de oxígeno que en la matriz, así como un aumento en la cantidad de sodio, Figura 45b. Esto lleva a concluir que se tiene presente una sal de sodio, como carbonato de sodio detectado en espectroscopia UV-Visible presentando absorción de carbonato de sodio en 319 nm. El análisis realizado en el recubrimiento sin aplicación de campo eléctrico, presenta un análisis químico al mostrado en la Figura 45a en todos los puntos analizados, lo que indica que no se tiene distribución preferencial de sales y que estas emergen en toda la superficie del recubrimiento.

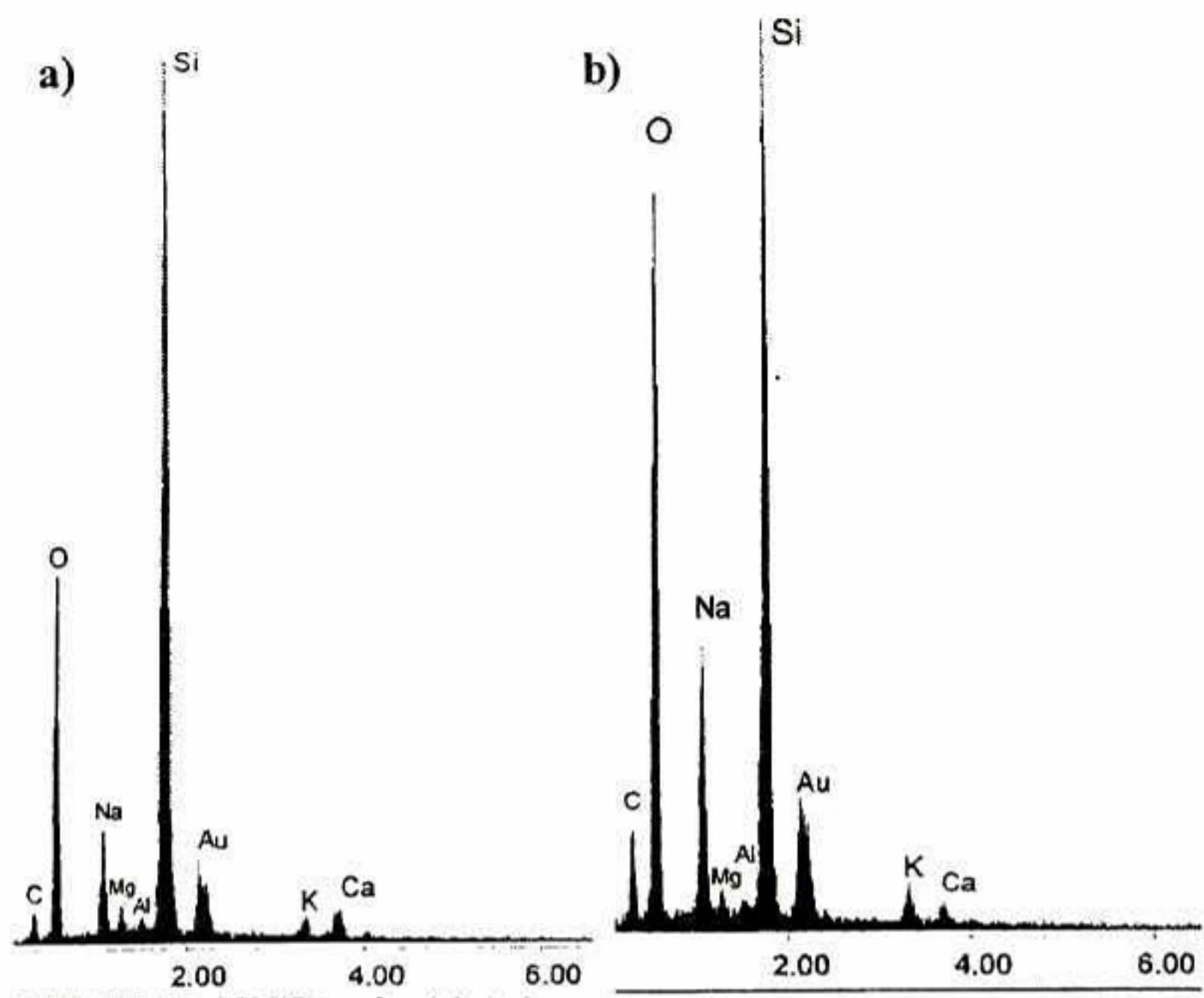


Figura 45. Análisis químico semicuantitativo del recubrimiento de sílice. a) Análisis de la matriz y b) análisis de partículas presentes en la superficie del recubrimiento.

4.2. Sistema Sílice - Plata.

En este sistema se considera la adición de plata en forma iónica (Ag^+) el cual, dependiendo de las condiciones del medio tal como el pH, forma especies iónicas o neutras. Se presenta a continuación el efecto que produce la adición de este catión monovalente.

4.2.1. Análisis de suspensiones.

4.2.1.1. Distribución de especies.

En la preparación de esta suspensión se debe considerar que el nitrato de plata es propenso a formar óxidos y precipitar cuando el pH es básico. Cuando se restringe la simulación a la evaluación de especies en suspensión (con el simulados MINTEQA2) se observa que prácticamente el ión Ag^+ se presenta en un amplio intervalo de pH (en el intervalo 1-10 de pH, Figura 46a). Con la incorporación de iones OH^- en su contorno forma el hidróxido correspondiente así como un complejo negativo por la adición de un segundo ión OH^- al hidróxido formado previamente. Experimentalmente se observa precipitación de óxido de plata cuando se trabaja al pH de la suspensión de sílice coloidal, arriba de 11, por ello se procedió a una segunda simulación en donde se permite la precipitación de especies neutras. Se puede observar que el ión Ag^+ , no obstante de ser un ión proveniente de un metal de transición, no presenta hidratación elevada y, por consiguiente, formación de complejos. Se observa también que mantiene el ión Ag^+ una concentración constante hasta un repentino decaimiento en concentración debido a la formación de Ag_2O , el cual es estable a pH básico y se encuentra en el

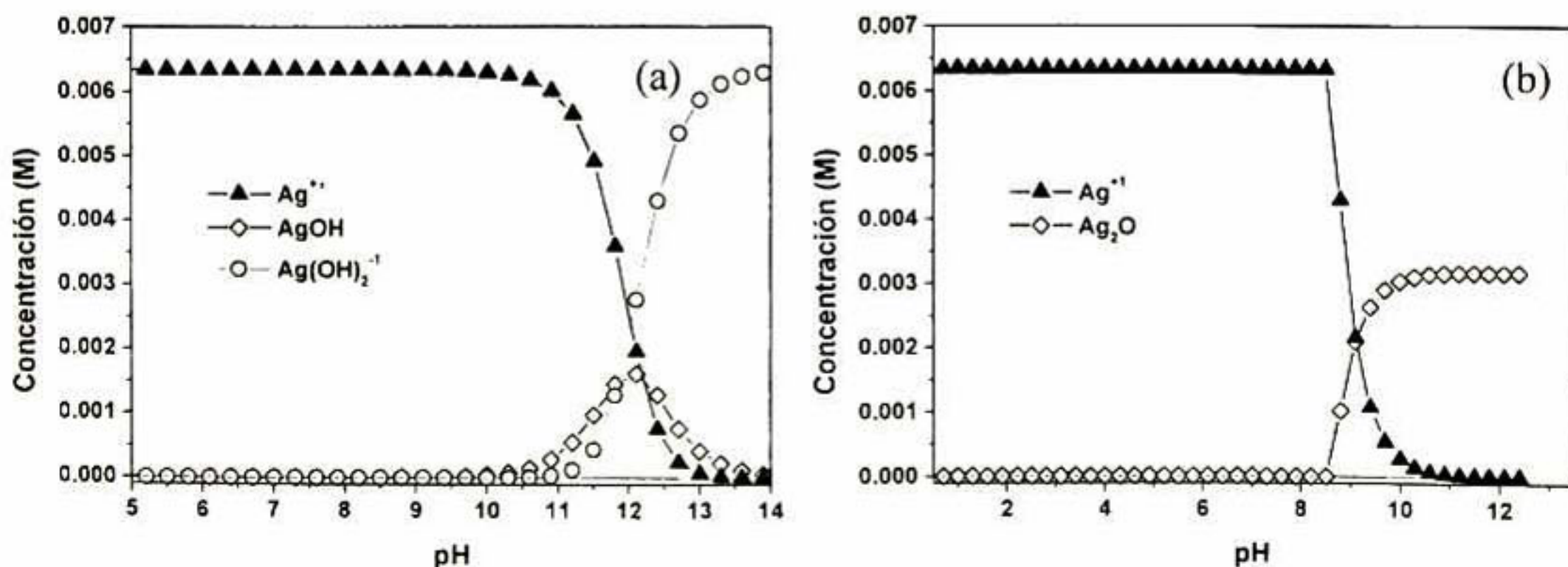


Figura 46. Distribución de especies para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ (a) Sin precipitados, y (b) con precipitados.

sistema de trabajo. De esta forma se aprecia que el campo eléctrico que se debe aplicar cuando se realizan depósitos de este material debe ser el suficiente para promover la orientación de las partículas de sílice así como las partículas de Ag_2O las cuales, debido a que precipitan, se mantendrán en suspensión mediante agitación mecánica. En la Figura 46b se muestra el comportamiento que presenta el ión Ag^{+1} cuando se tiene precipitación de especies neutras formando el óxido correspondiente.

La discusión de estos sistemas, sin precipitación, es de gran importancia ya que el nitrato del catión empleado se disuelve en agua dando origen a complejos hidratados característicos en el pH obtenido por la disolución, estos complejos actúan en primer lugar con las partículas de sílice dando lugar a la modificación de la red tridimensional de sílice. Finalmente, se permite que el sistema precipite en la simulación con la finalidad de conocer la especie predominante en la suspensión de trabajo y de esta manera tratar de atribuir los efectos observados, en comparación al sistema de sílice coloidal inicial, a la interacción del catión con los complejos hidratados de sílice en suspensión.

4.2.1.2. Comportamiento eléctrico.

En este sistema se registra la misma intensidad de corriente inicial que en la suspensión de sílice desestabilizada (470mA con un campo eléctrico constante de 2 V cm^{-1}). Cabe resaltar que los sistemas en que se emplea una solución de plata, como fuente de iones Ag^{+1} , en contacto con una

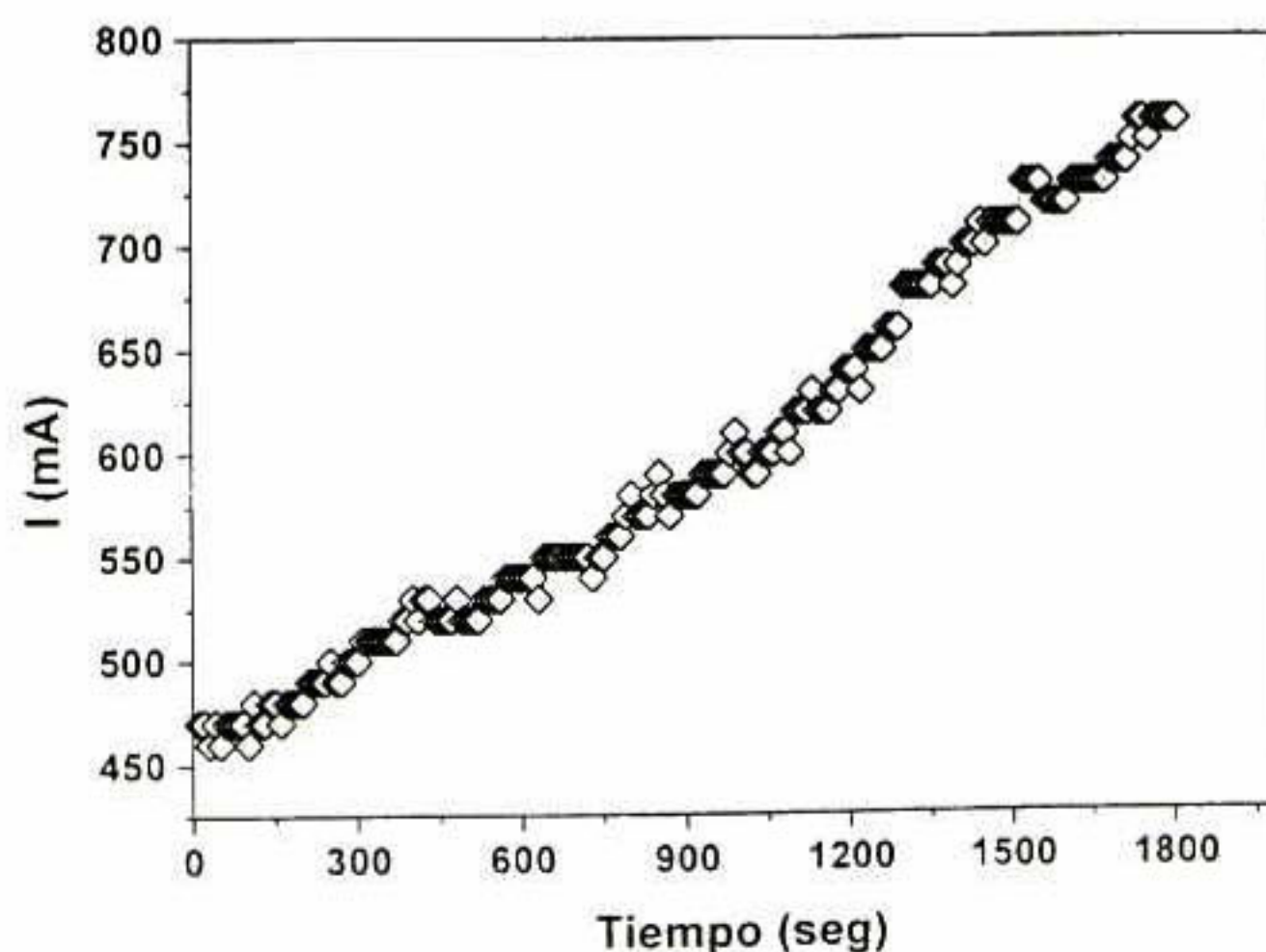


Figura 47. Comportamiento eléctrico de la suspensión de $\text{SiO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$.

solución básica generará espontáneamente el óxido correspondiente. Es por ello que en la suspensión se observa la separación del sistema en dos fases, una de ellas rica en sílice y otra con el mayor contenido de plata del sistema. Al pasar un campo eléctrico se tiene una coloración ligeramente café en la parte superior de la suspensión el cual difiere del color de la fase inferior. Se observa un depósito continuo de material y la temperatura final, después de 30 minutos, es de 27° C, lo cual se supone no incrementa el movimiento de los aglomerados (energía cinética) al variar solamente 2° C. En este sistema se tiene un incremento lineal (Figura 47) de la intensidad de corriente con respecto al tiempo, manteniendo el campo eléctrico constante, debido a la generación de iones capaces de conducir electrones a través del medio. La energía liberada para este sistema fue de 13 860J.

4.2.1.3. Potencial zeta.

El análisis de potencial zeta reveló que la variación en el potencial es pequeña con respecto al sistema de sílice coloidal inicial ($\zeta=14$ mV para este sistema), pero se observó una pequeña variación en la conductividad de la suspensión. Esta variación se debe a la formación de partículas de óxido de plata, producto de la reacción $2\text{Ag}^{+1} + 2\text{NO}_3^{-} + 2\text{HO}^{-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3$ en medio básico, con lo que se incrementa la cantidad de partículas conductoras de electricidad. Se propone un ligero incremento del tamaño del aglomerado, lo cual afecta la movilidad de la partícula. Cabe mencionar que el valor del factor kappa (κ), en comparación con la suspensión de sílice coloidal inicial, tiene una ligera expansión, lo que incrementa el efecto pantalla entre los aglomerados (un valor para esta serie es de 1.28 nm^{-1}).

4.2.2. Análisis de polvos: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para este sistema se empleó un intervalo de temperatura de 50° C a 400° C donde se observó, en primera instancia, un proceso endotérmico cercano a los 100° C que puede estar relacionado a la evaporación de agua. También se observó un hombro cercano a los 166° C debido a la formación de enlaces Si-O-Si, Figura 48a. Posteriormente se tienen pequeños picos que se relacionan con la influencia de los óxidos presentes en las partículas de sílice. De acuerdo a la evaluación de especies presentes se puede esperar la interacción de Ag_2O y $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-1}$.

Una vez que se han obtenido recubrimientos, con aplicación de campo eléctrico, a partir de la solución sílice-plata, se observó que se tiene una variación en el diagrama DSC: se tiene un desdoblamiento de hombro principal. Anteriormente se observaba un solo pico cercano a 166° C, pero después de la elaboración de recubrimientos se tiene la presencia de dos picos, uno ubicado en 149° C y otro más en 161° C. Se observa en la Figura 48b que en los picos de menor intensidad se tiene la formación de un hombro pequeño y además un pequeño desplazamiento de dichos hombros hacia temperaturas menores (184° C). Cabe mencionar que una vez que se aplica el campo eléctrico al sistema se pueden promover cambios en el medio de suspensión lo cual ocasiona disminución de la resistencia y aumento de la conductividad cuando se incrementa el número de especies conductoras. Se tiene entonces la formación de especies iónicas o bien, se incrementa el número de carga en el aglomerado, y son responsables de dichos cambios al formar una mezcla de materiales con consecuencia directa en el cambio de propiedades. Dichos cambios pueden deberse a la descomposición del óxido de plata y de sílice. De acuerdo a las propiedades enlistadas en CRC Handbook, el compuesto AgNO_3 funde a 212° C pero de acuerdo al análisis de especies presentado se tiene mayor probabilidad de tener Ag_2O , de acuerdo a sus propiedades termodinámicas, en la suspensión el cual sufre descomposición alrededor de 200° C y de esta manera se obtiene Ag^0 .

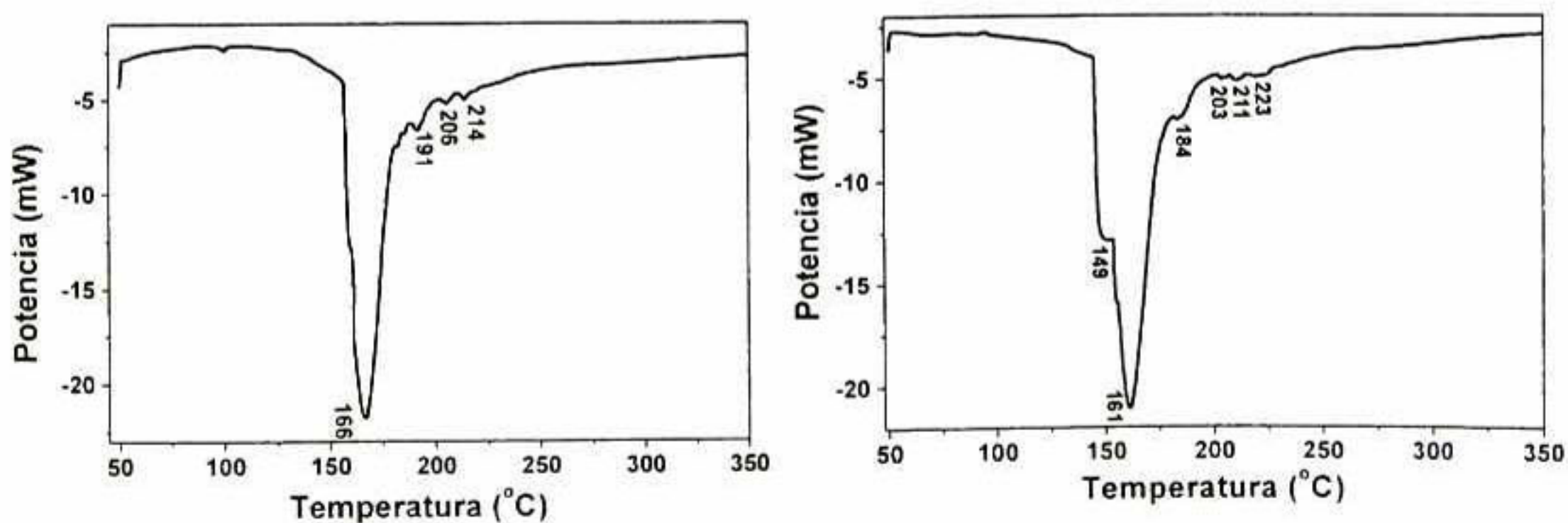


Figura 48. Termograma ADSC para los polvos de la suspensión de $\text{SiO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$. a) Antes, y b) Después del aplicar un campo eléctrico.

4.2.3. Recubrimiento de sustratos no conductores: control de voltaje.

4.2.3.1. Espectroscopia UV-Visible.

Dentro de las características que presenta la plata se tiene la absorción de luz UV Visible cercano a los 400nm, de acuerdo a trabajos previos [90]. Se ha observado que es necesario el tratamiento térmico a altas temperaturas para observar dicho hombro el cual se relaciona directamente a la reducción de Ag^{+1} a Ag^0 .

En las muestras de sílice-plata se observan dos hombros, uno de ellos cercano a 425 nm atribuidos a plata y uno mas alrededor de 380 nm siendo más intenso a 400° C, este último hombro no se detectó en sistemas libres de plata por lo cual podría atribuirse al efecto que tiene el Ag_2O sobre los aglomerados de sílice. Por ello se relaciona este pequeño hombro a la interacción que tiene lugar entre los diversos óxidos presentes. En la Figura 49 se presentan los espectros obtenidos para muestras con una relación molar Ag/SiO_2 de 0.003165. Todas estas muestras fueron realizadas por inmersión para posteriormente atribuir algún cambio al paso de campo eléctrico en la suspensión. De acuerdo a referencias [90] se tiene la consideración de que el ión plata deberá ser adicionado en grandes cantidades para la detección completa del mismo, lo cual es valido cuando se desea obtener un material compuesto. En el presente caso se estudió el efecto que tiene un ión monovalente sobre la doble capa eléctrica y, por consiguiente, la estabilidad del sistema, de esta forma se propuso la adición de 1 miliequivalente químico para el estudio planteado. En los espectros obtenidos se tiene la definición del hombro de absorción de la plata ubicado en 425 nm a partir de 400° C y se define completamente a 500° C donde se mantiene, sin modificación aparente, el segundo hombro en 380 nm.

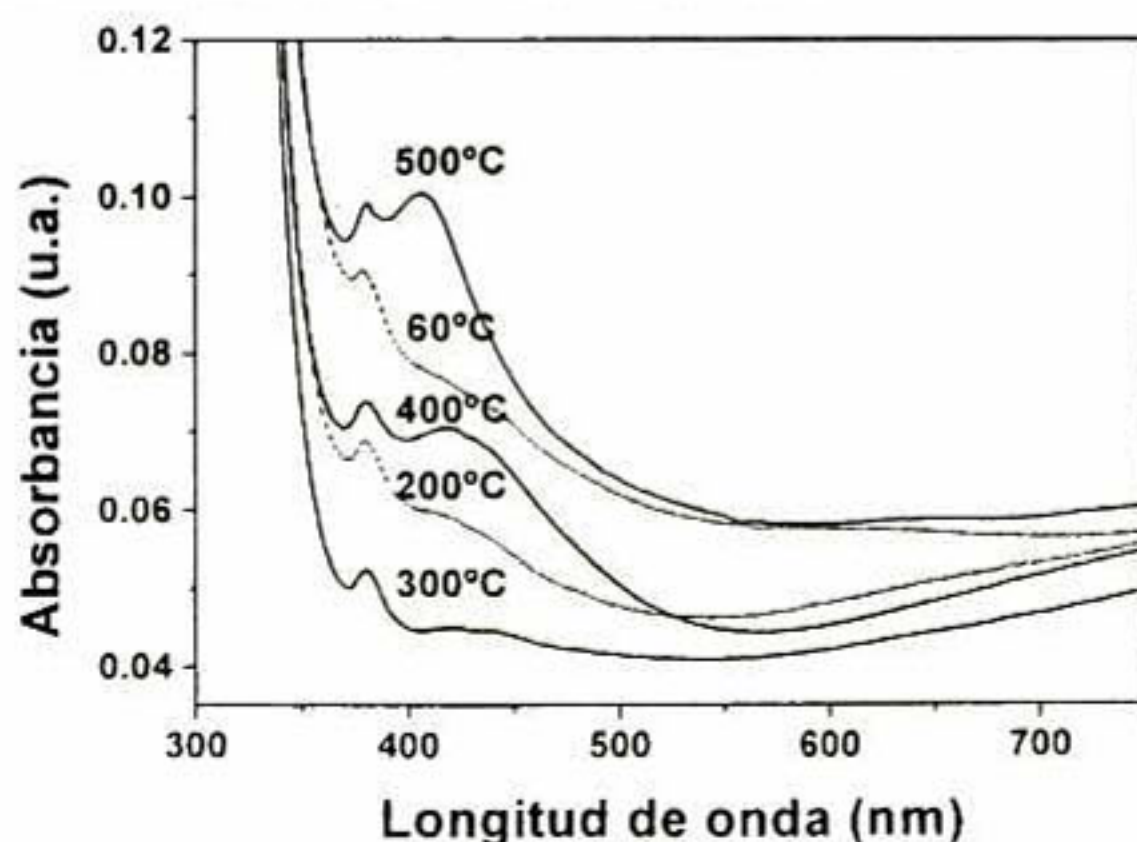


Figura 49. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag_2O obtenidos por inmersión a diferentes temperaturas.

Una vez que se conoce el sistema por inmersión se procede al análisis de muestras con aplicación de campo eléctrico. Se obtuvieron recubrimientos de sílice-plata por inmersión bajo la influencia de campo eléctrico (con intensidades de 1 y 2 V cm⁻¹) con tiempos de deposición de 10, 30 y 60 seg. y tratamientos térmicos a 100, 300 y 500° C. Se observa el hombro de absorción correspondiente a Na₂CO₃ cercano a los 300 nm, dicho hombro se presentó en todos los espectros obtenidos. Para un campo eléctrico de 1 V cm⁻¹, se tiene un desplazamiento del hombro hacia mayores longitudes de onda, esto se debe a la variación del tamaño de partícula, como se puede apreciar en las micrografías de MFA para recubrimientos a 100° C, Figura 56, que tienen los aglomerados suspendidos debido a la influencia del campo eléctrico el cual proporciona el potencial suficiente para promover la orientación y coagulación de aglomerados sobre el sustrato. Este resultado puede inferir que, a debido a la gran movilidad del coloide y a su alta energía libre, se produce una aglomeración de partículas dando como resultado un mayor diámetro de la partícula inicial pero, a mayores tiempos de deposición, los aglomerados son susceptibles de fraccionarse como es el caso de cationes deformadores de redes de sílice que promueven la disminución del tamaño de partícula. El cambio en el tamaño definirá la forma y reacomodo de aglomerados en el depósito. En el caso de Ag⁺ en medios básicos se tiene la formación de Ag₂O el cual precipita y no se tiene al ión plata como contraión en los extremos de las cadenas de sílice por lo que se tiene una combinación de óxidos en el recubrimiento, Ag₂O y SiO₂. Conforme se incrementa la temperatura de sinterizado se observa que los hombros de absorción se centran en una longitud de onda cercana a 400 nm. La Figura 50 muestra los diagramas descritos a diferentes temperaturas de sinterizado.

En el momento en que se aplican mayores campos eléctricos se tiene un mayor desplazamiento del hombro de absorción, de tal forma que se puede observar el hombro de absorción de la muestra con 60 segundos de campo eléctrico ubicarse en 500 nm, pero en este caso se puede nuevamente interpretar como una posible interferencia y aunque no se observan cambios considerables en el tamaño del aglomerado depositado. Al variar la temperatura de sinterizado se observan, para 2 V/cm Figura 51b, hombros ligeramente mas amplios cuando se aplica campo eléctrico en tanto que al incrementar el tiempo, los hombros se definen gradualmente. A 300° C los hombros comienzan a centrarse y por ello se observa que a 500° C se localizan en una longitud de onda de 400 nm donde la plata se presenta en forma de plata metálica.

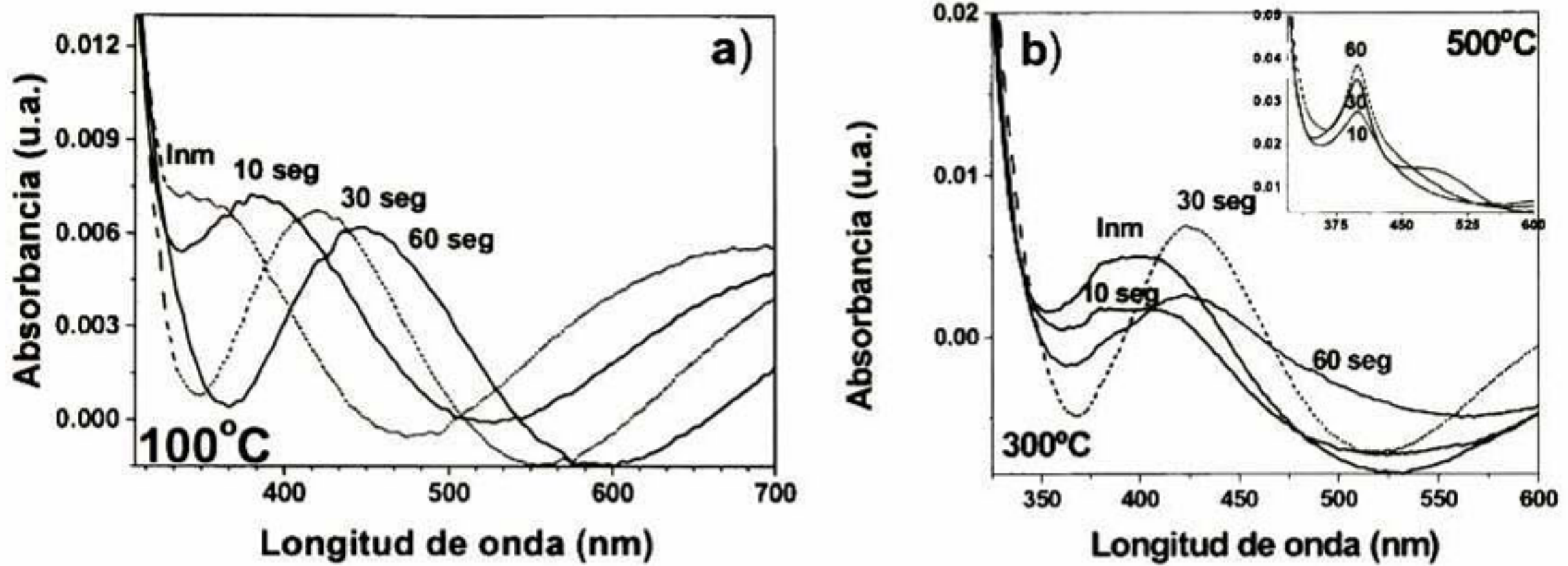


Figura 50. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag_2O obtenidos por inmersión y bajo la influencia de un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} a diferentes temperaturas.

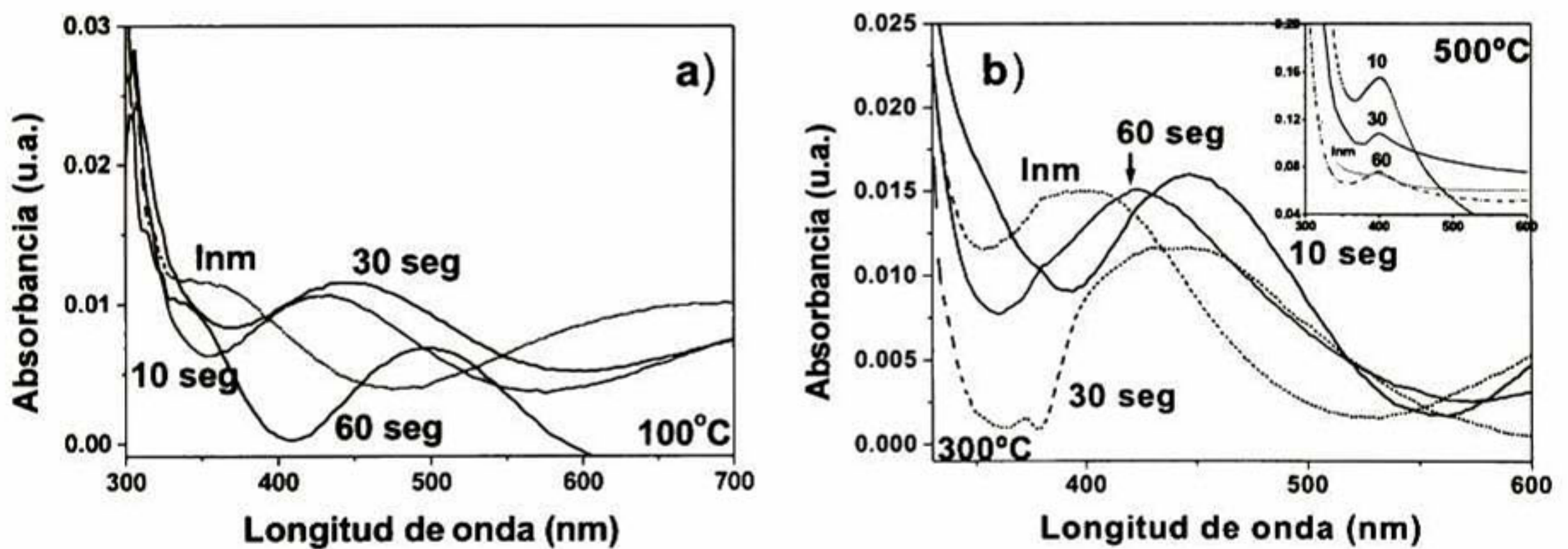


Figura 51. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag_2O obtenidos por inmersión y bajo la influencia de un campo eléctrico de 2 V cm^{-1} a diferentes temperaturas.

4.2.3.2. Microscopía Óptica.

En este sistema se tiene la formación de cavidades irregulares combinadas con líneas irregulares para el caso de inmersión. La aplicación de campo eléctrico favorece la formación de líneas en la superficie del recubrimiento, Figura 52. Se pueden observar pequeñas estructuras que adquieren las sales remanentes de reacción las cuales presentan arreglo en forma de agujas unidas. Se pueden remover las sales de manera sencilla mediante el empleo de disolución en agua destilada durante 10 minutos y de esta manera se obtiene un recubrimiento homogéneo superficialmente

así como buena transparencia. El incremento en la intensidad del campo eléctrico cambia la distribución de las agujas en la superficie del recubrimiento así como el tamaño de las mismas.

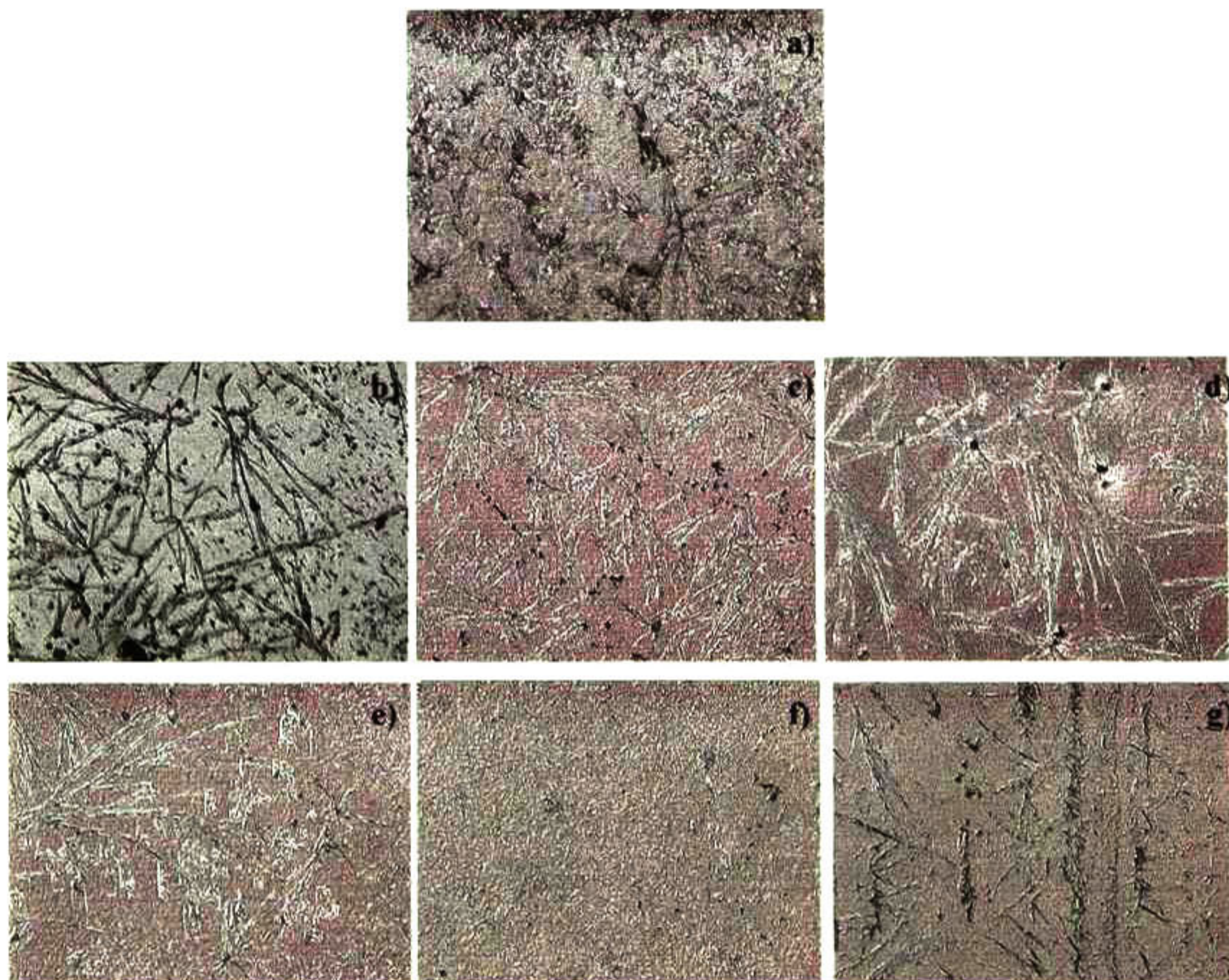


Figura 52. Micrografías de recubrimientos de sílice- Ag_2O . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Tratadas térmicamente a 300° C .

Cuando se aplican tratamientos térmicos mayores se logran sinterizar el recubrimiento cambiando la morfología superficial, de esta manera se tiene la combinación de agujas con partículas. Cuando se elaboran recubrimientos por inmersión se tienen fibras en el recubrimiento pero sin orientación o distribución regular. En la Figura 53 se muestra la evolución de los diferentes recubrimientos elaborados. Cabe señalar que a 500° C se tiene presente plata metálica debido a la reacción de reducción del ión plata. Conforme se incrementa el tiempo de depósito se puede

observar una mejor orientación de las partículas superficiales. Una de las finalidades del proceso con aplicación de campo eléctrico es la orientación de las partículas, exponiendo los residuos de la reacción de descomposición del metasilicato de sodio y son las sales responsables de las estructuras superficiales observadas.

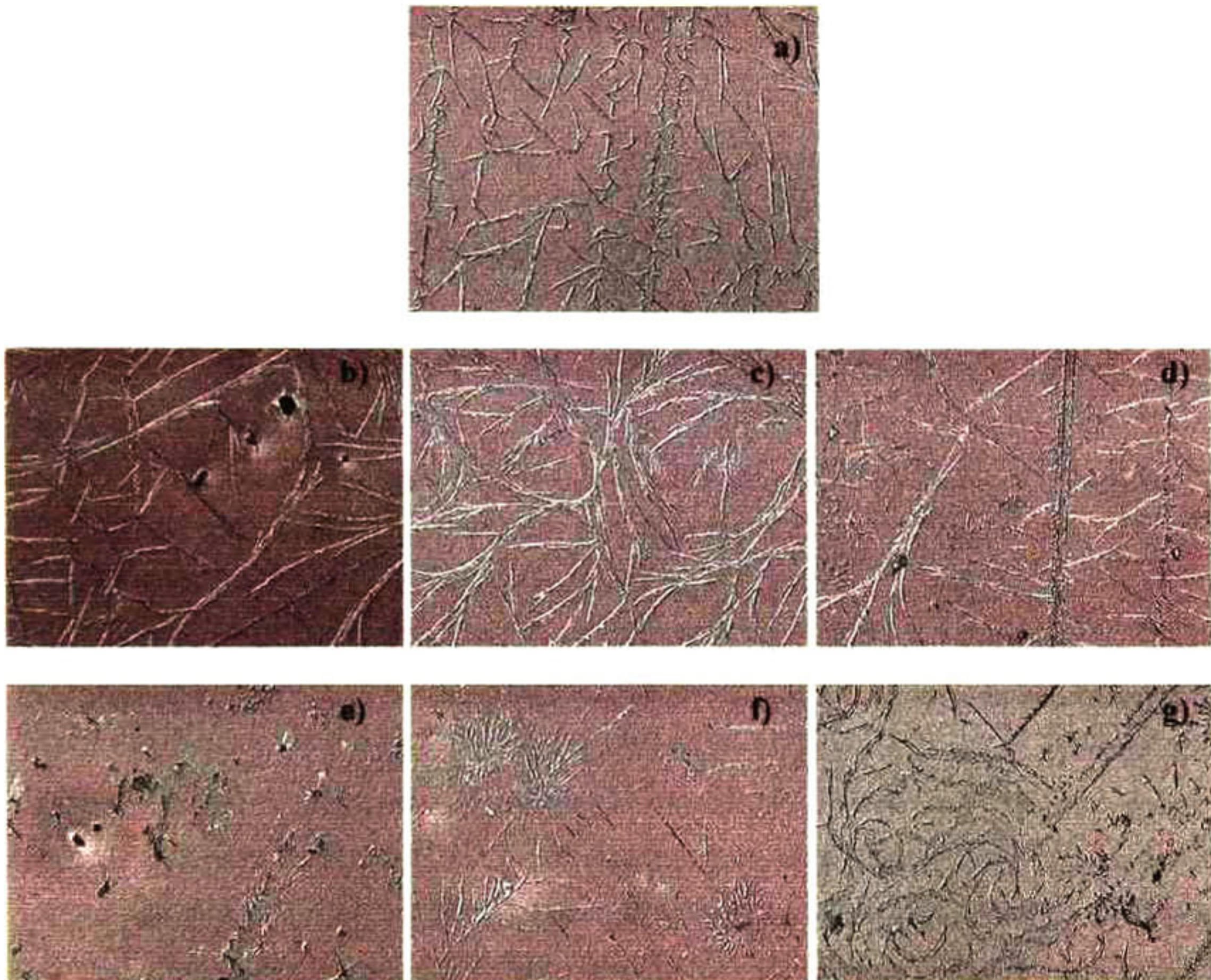


Figura 53. Micrografías de recubrimientos de sílice- Ag_2O . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplico tratamiento térmico de 500°C .

4.2.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En la primera serie de resultados se presentan muestras con 24 hrs. de envejecimiento. La cantidad de sales superficiales es pequeña pero se optó por la disolución de las mismas en agua destilada durante 30 seg. En la Tabla 14 se muestran los resultados de rugosidad para las muestras tratadas a 300 y 500°C . Se puede observar una reducción de la rugosidad con el

incremento de temperatura. Cuando se incrementa la movilidad de las partículas, debido a la influencia e incremento del campo eléctrico, se observa un aumento en la rugosidad y en la distancia valle-pico. En el caso del campo eléctrico de menor intensidad se tiene disminución de rugosidad a mayor tiempo de depósito. En este sistema se debe considerar la influencia del óxido de plata que puede ser reducido a plata metálica a 500° C el cual requiere de menor volumen que el óxido y por tanto puede permitir que la red de sílice se compacte. En el caso de inducir orientación de partículas el tiempo permite cierto ordenamiento de las mismas dando como resultado superficies homogéneas.

Tabla 14. Resultados de rugosidad y distancia valle-pico (Å) para muestras de sílice-plata tratadas térmicamente a 300 y 500° C.

Sílice / Plata						
	300°C			500°C		
	Rug. RMS	Rug. Ave.	Dist V-P	Rug. RMS	Rug. Ave.	Dist. V-P
Immersion	36	28	318	17	13	75
1 V cm ⁻¹						
10s	249	199	997	27	20	296
30s	76	44	676	126	97	739
60s	39	31	288	21	16	133
2 V cm ⁻¹						
10s	46	33	641	9	7	68
30s	328	198	923	20	15	280
60s	51	35	583	22	17	151

A continuación se presentan imágenes de MFA, Figura 54, de las muestras descritas anteriormente. Se observa que el incremento en el tiempo de deposición mejora notablemente la superficie del recubrimiento con una aparente reducción del tamaño de partícula en relación a las muestras obtenidas por inmersión.

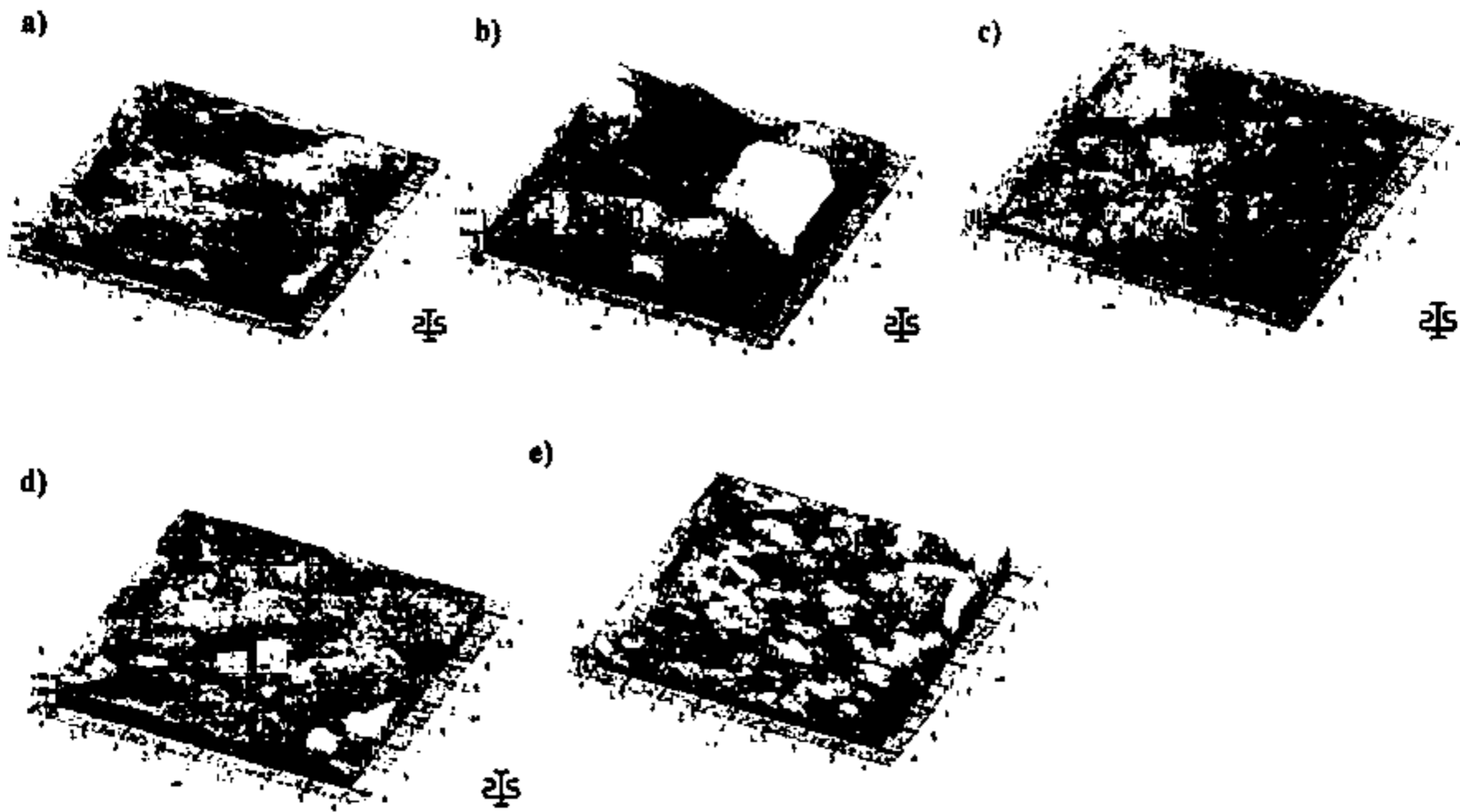


Figura 54. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O después de 24 horas de preparación. Con tratamiento térmico a 300°C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 60 seg., y con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : d) 10 seg., y e) 60 seg.

En el caso de tratamientos térmicos a 500°C se observa incremento en el tamaño de las partículas superficiales donde se muestran bordes de grano delimitados pero a su vez se observan pequeñas cavidades en el recubrimiento. Inicialmente se espera una mayor consolidación del material debido a la temperatura de sinterizado lo cual es confirmado con el incremento de tamaño de partícula ya que partículas grandes incorporan a las más pequeñas a su estructura dando origen a materiales homogéneos. La muestra obtenida por inmersión presentó irregularidades superficiales afectando directamente a la homogeneidad del recubrimiento. En la Figura 55 se muestran los recubrimientos analizados donde se puede apreciar el depósito de esferas de material, sílice, en la matriz.

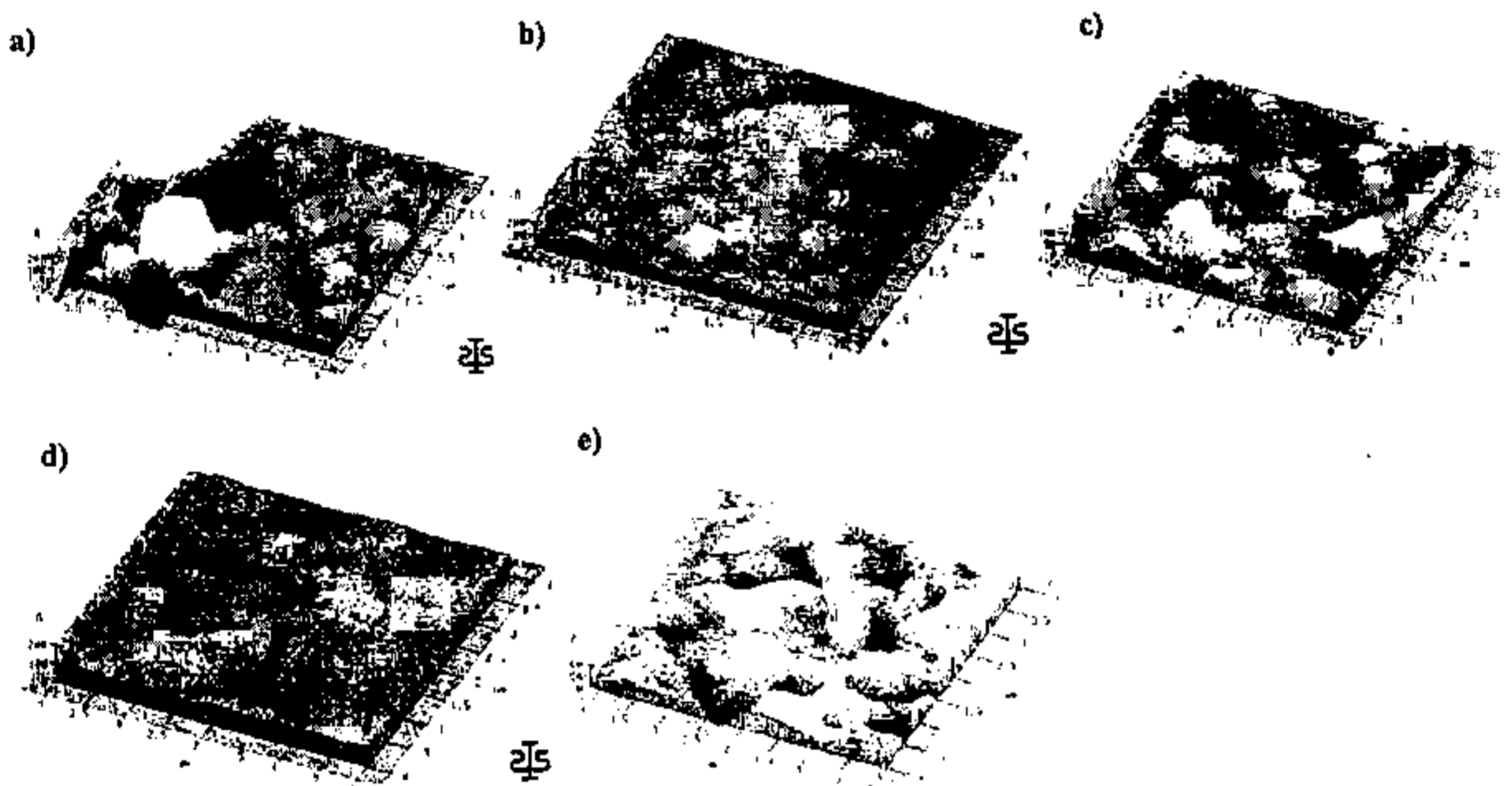


Figura 55. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O después de 24 horas de preparación. Con tratamiento térmico a 500°C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 60 seg., y con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : d) 10 seg., y e) 60 seg.

Con la finalidad de comparar todos los sistemas a la misma temperatura se procedió a la evaluación de los recubrimientos tratados térmicamente a 100°C con disolución previa de las sales remanentes de reacción, Figura 56.

Cuando no se tiene influencia de campo eléctrico (inmersión) se depositan partículas al azar, no se tiene reducción de esfuerzos residuales y se puede inferir que el tamaño de partícula se mantiene constante. Cuando se aplica un campo eléctrico se promueve tanto la polarización de partículas, la disminución de tamaño de las mismas y el movimiento de iones presentes así como aglomerados. Debido al tamaño de las partículas, y bajo la influencia de campo eléctrico, se promueve la orientación y empaquetamiento de las mismas en la matriz. En las imágenes se puede observar que en la matriz se tienen partículas pequeñas que generan cierta porosidad por donde emergen las sales remanentes. Dichas partículas son de menor tamaño con relación a las partículas superficiales observadas a las 24 hrs. y con temperaturas de sinterizado de 300 y 500°C . Las muestras obtenidas por inmersión presentan mayor tamaño de partícula al interior de la

matriz y sin ordenamiento aparente, pero con la formación de cavidades profundas dañando notablemente el recubrimiento.

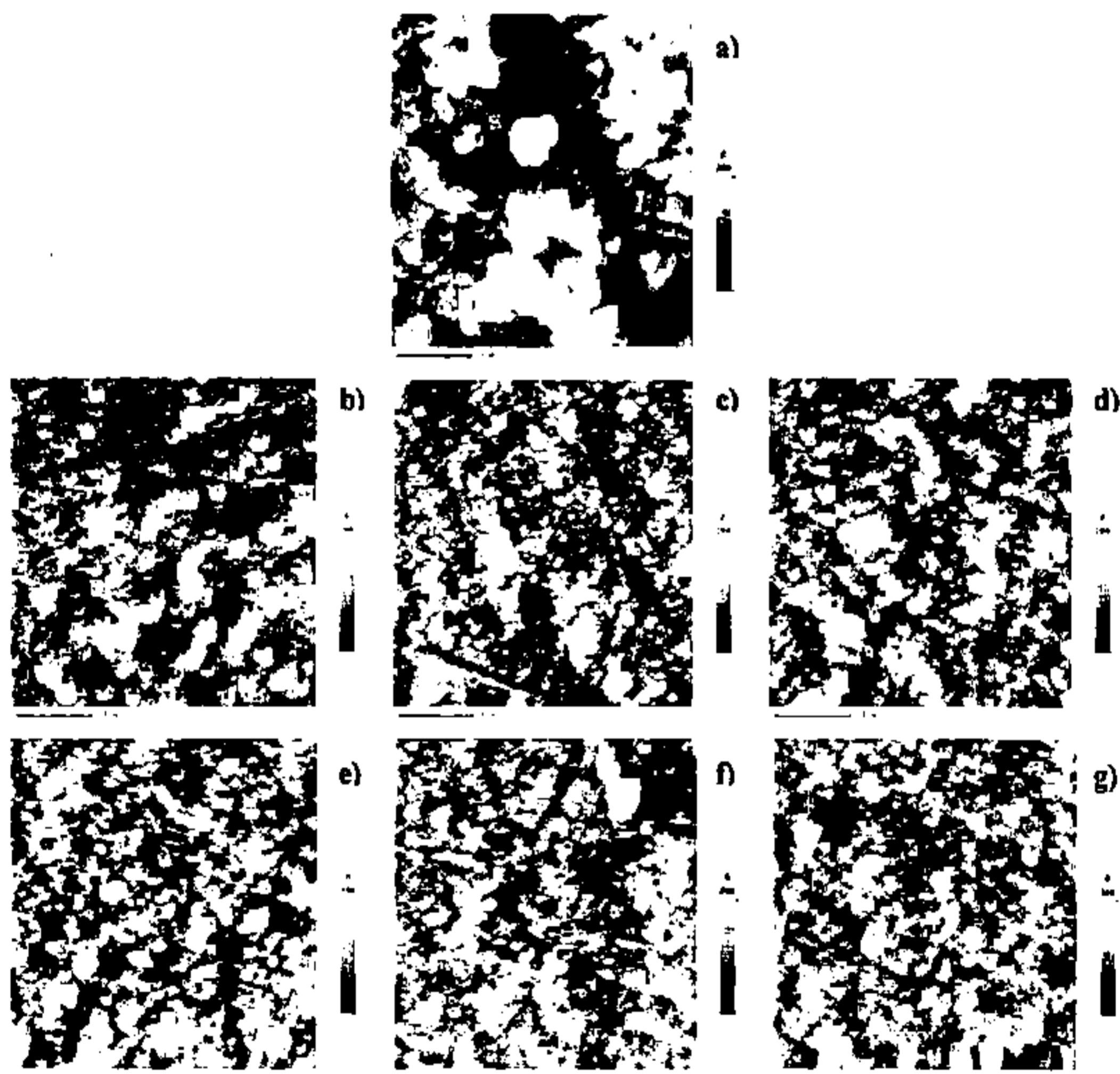


Figura 56. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100°C . a) Inmersión. Con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

4.2.4.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Cuando se tiene un secado de 100°C , se tiene una superficie prácticamente “homogénea” con pequeños aglomerados aislados a 20000 aumentos, Figura 57. Dichos aglomerados tienden a formar cristales a mayores temperaturas de tratamiento térmico, aunado a esto, se tiene una orientación preferencial al aplicar un campo eléctrico constante a la suspensión de sílice-plata. A

continuación se presenta un recubrimiento elaborado vía electroforesis con un secado a 100° C. Se puede observar que con relación a inmersión se tiene una disminución del tamaño de los aglomerados al tratar los recubrimientos a la misma temperatura y durante el mismo tiempo.

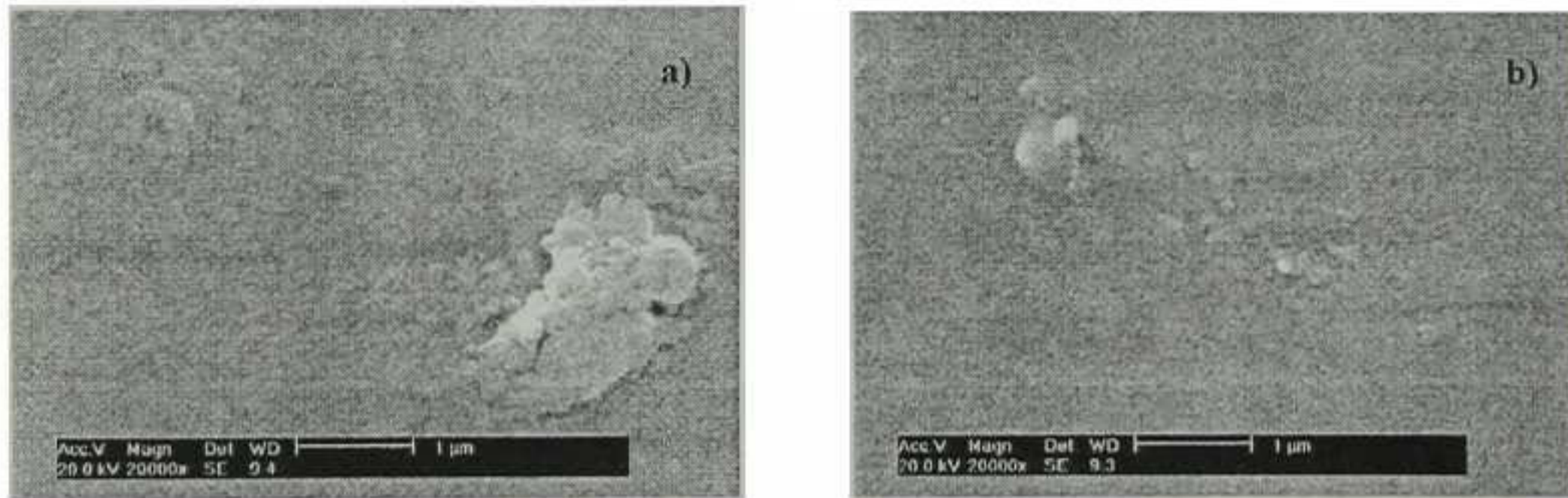


Figura 57. Imágenes de muestras tratadas a 100° C observados a 20000 aumentos. a) Inmersión y b) 60 seg. , 1 V cm⁻¹

Cuando se aplica mayor temperatura de tratamiento térmico, además de campo eléctrico, se tiene un reacomodo de partículas dando lugar a estructuras tipo espigas definidas y con cierta orientación sobre la superficie de sílice, Figura 58. De acuerdo a la Figura 58 se observa una influencia directa sobre el recubrimiento describiendo líneas de campo eléctrico en los depósitos de sales de sodio en la superficie. Conforme se hace el estudio a mayores aumentos se observa la formación de espigas para los campos eléctricos empleados.

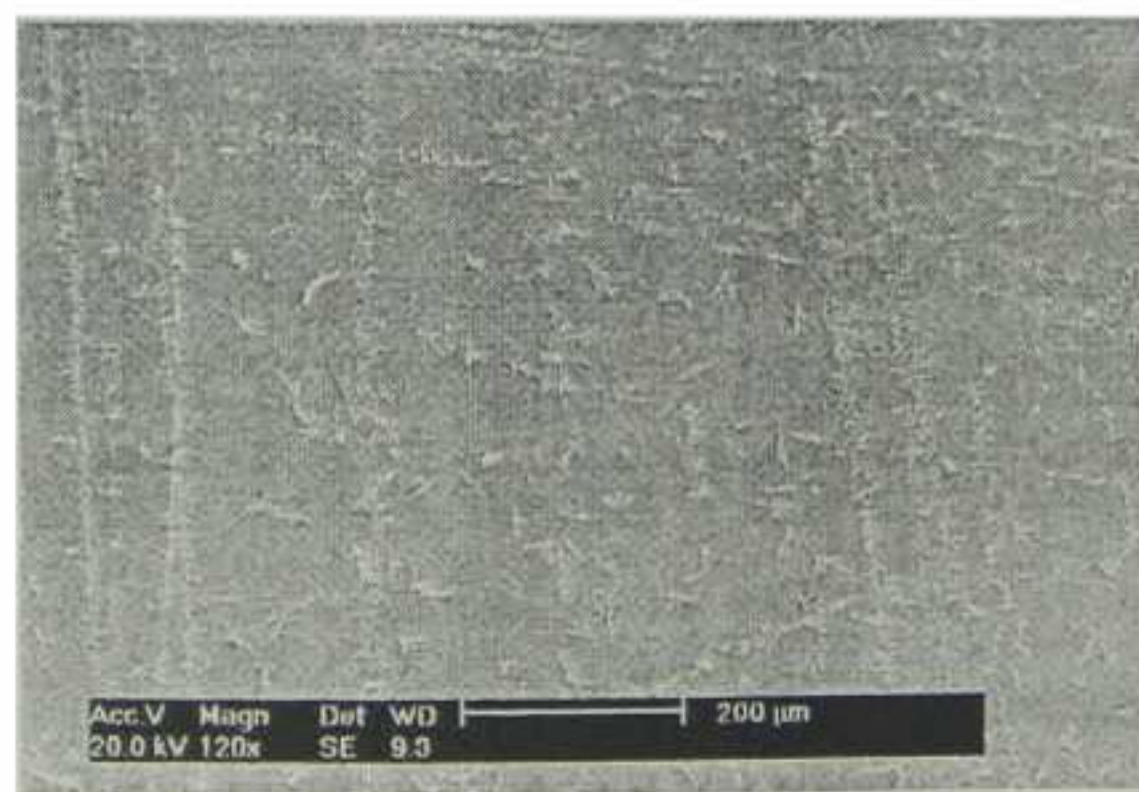


Figura 58. Imagen MEB de recubrimiento de sílice-Ag₂O con influencia de campo eléctrico.

Al analizar los bordes de dichas partículas se puede observar un borde delimitado y sin contacto con la matriz, por lo que el material presenta menor daño cuando se remueven las sales superficiales, permitiendo cierto control durante la formación de estas sales (Figura 59).

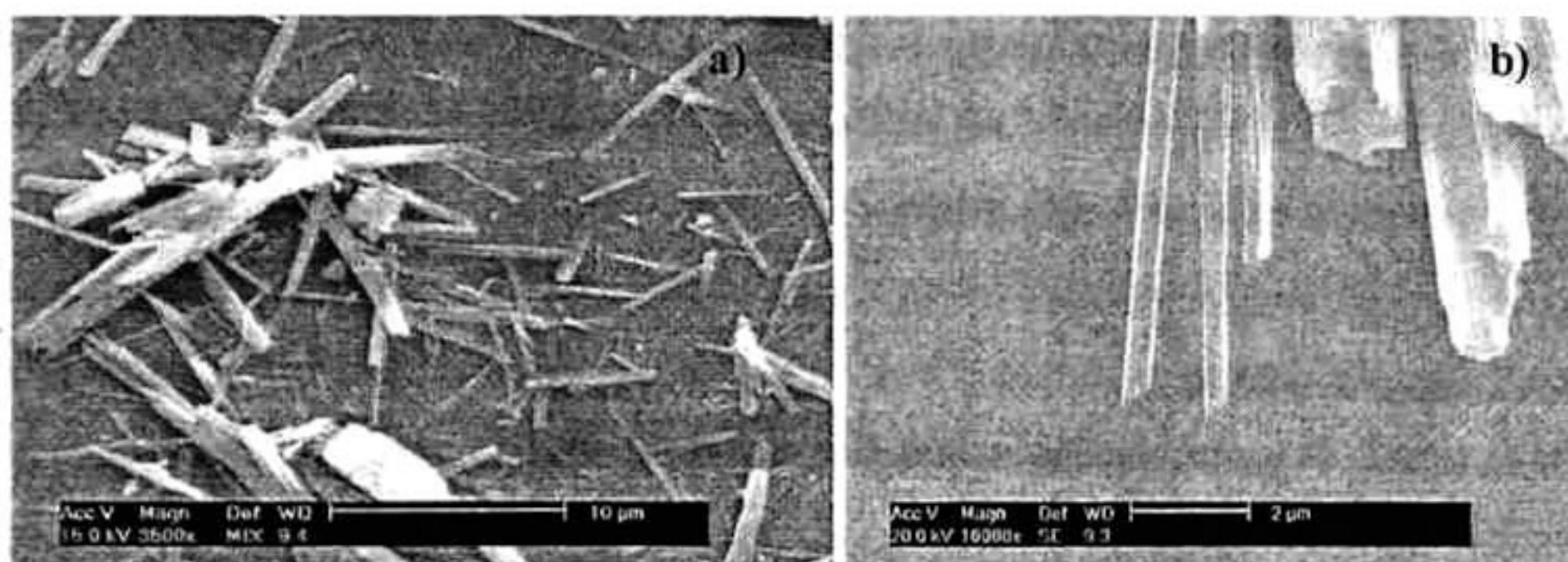


Figura 59. Imágenes de muestras tratadas a 500° C con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm⁻¹ a) 3500 aumentos y b) 10,000 aumentos.

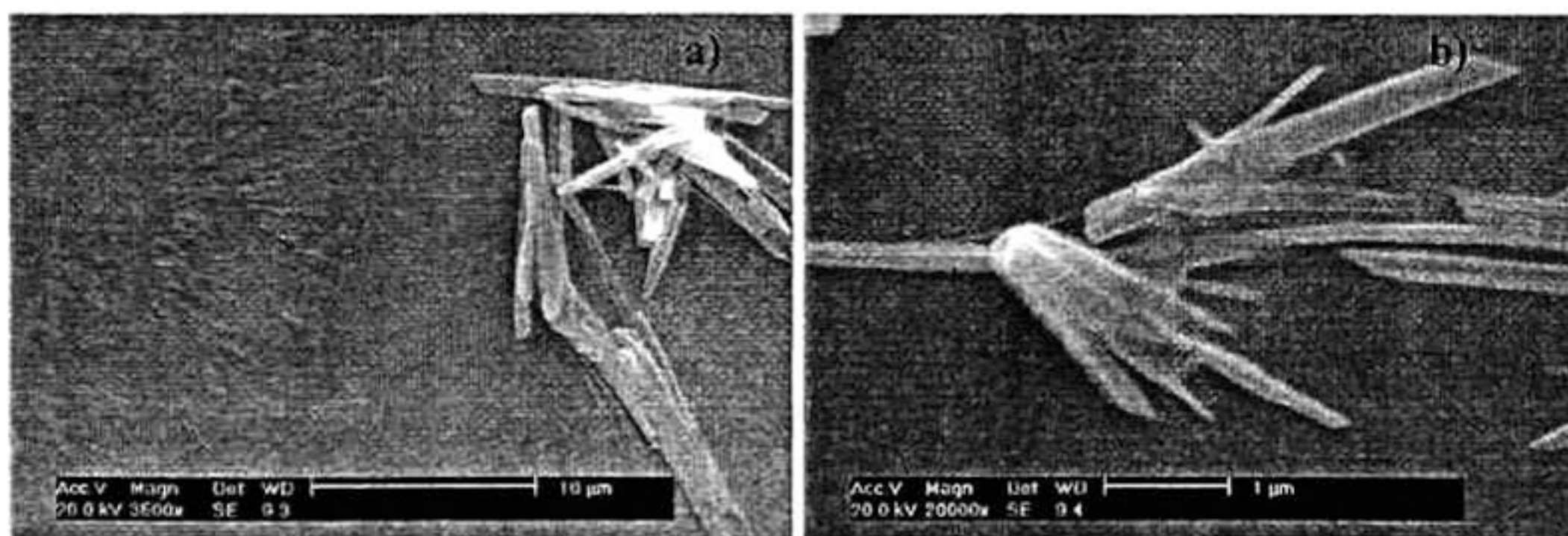


Figura 60. Imágenes de muestras tratadas a 500° C con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm⁻¹. a) 3500 aumentos y b) 20,000 aumentos.

Se decidió analizar estas partículas y así determinar la naturaleza de las mismas. Mediante el análisis químico que realiza el equipo MEB para el análisis químico semicuantitativo elemental (EDS).

Para el caso de inmersión con secado a 100° C, se observa que todo el material es predominantemente sílice combinado con carbonato de sodio disperso en la superficie. No se observa plata en la superficie, por lo que se espera se encuentre encapsulada en la matriz de sílice. Esto, aunado con la cantidad adicionada explica la ausencia del elemento en la superficie.

Se tiene un alto contenido de sodio en todos los puntos del recubrimiento por inmersión por lo cual se espera en la superficie un alto contenido de silicatos de sodio y potasio dando lugar a oxígenos terminales, no puente. Cuando se aplica el campo eléctrico se puede observar que la matriz contiene sodio distribuido en la matriz exponiendo sales superficiales, se observo que dichas sales tienen un mayor contenido de sodio y oxígeno expuesto así como carbono lo cual origina carbonatos superficiales, Figura 61. Con estos datos se puede inferir que el campo eléctrico puede acelerar el proceso de difusión de sales remanentes sin dañar la matriz de sílice en tanto que en los recubrimientos obtenidos por inmersión la difusión es lenta y daña la apariencia y características de la superficie final.

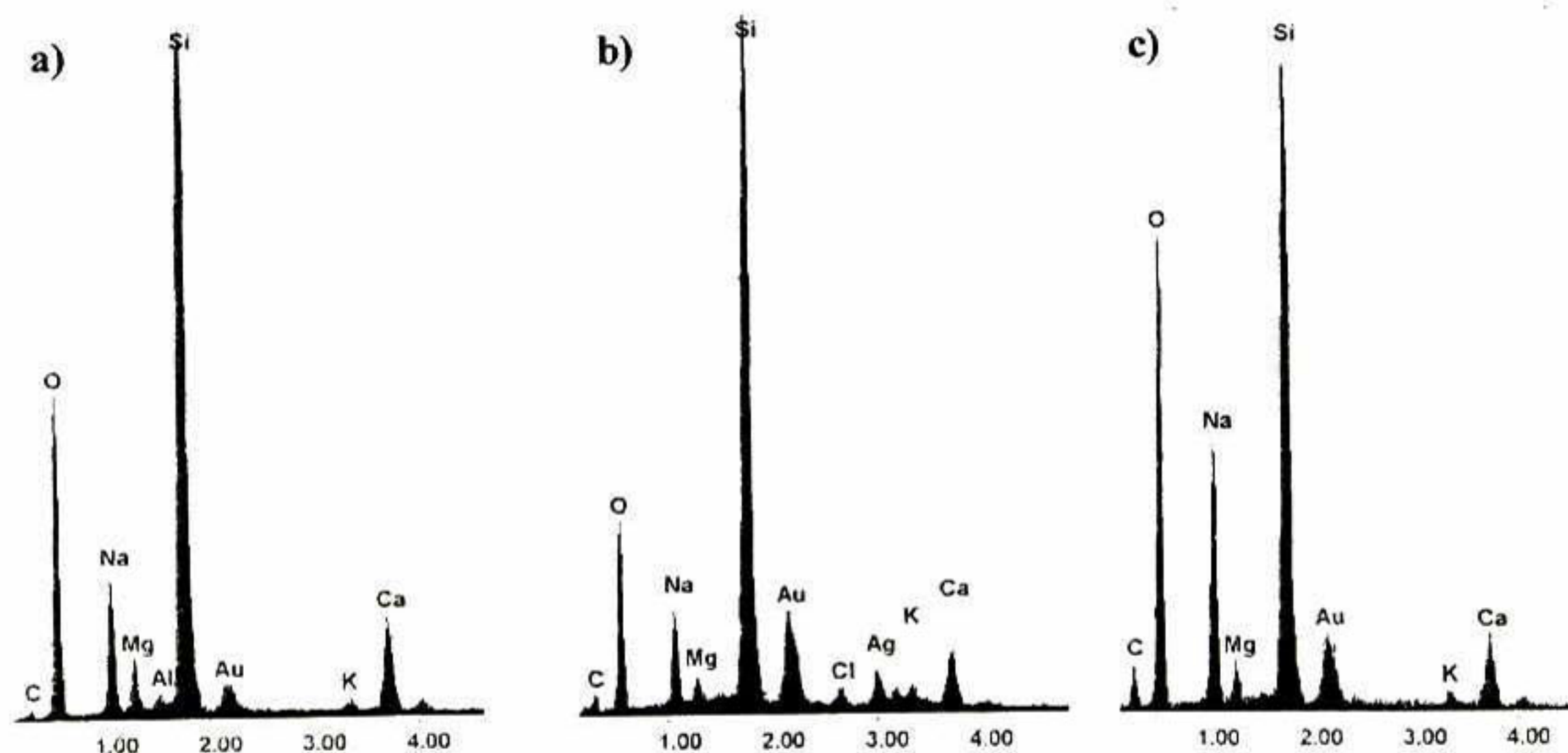


Figura 61. Imágenes de análisis químico semicuantitativo para las muestras tratadas a 100° C. a) Inmersión; 1 V cm⁻¹ y 60 seg. b) matriz y c) partícula.

4.3. Sistema Sílice-Calcio.

4.3.1. Análisis de suspensiones.

4.3.1.1. Distribución de especies.

En este sistema se tiene un número muy pequeño de especies posibles en medio acuoso debido a que la forma más estable del calcio es precisamente en forma iónica, de acuerdo a sus constantes de disociación. Cuando se tiene restricción en las características de las especies presentes se puede observar que cuando no se permite precipitación inicial (en la simulación con Minteqa2, Figura 62a), hasta un pH 11 se tiene la incorporación de un ión OH^- al ión Ca^{+2} debido a las constantes de disociación. A un pH de 11.6, cuando se permite la precipitación de especies viables de ello en la simulación, no se observa un cambio severo en la distribución de las especies para Ca^{+2} , pero se debe tomar en cuenta que cuando se aplique un campo eléctrico realmente se está orientando a un catión de tamaño pequeño como Ca^{+2} y por consiguiente, tendrá una gran movilidad en el medio con respecto a aglomerados de tamaño mayor, Figura 62b.

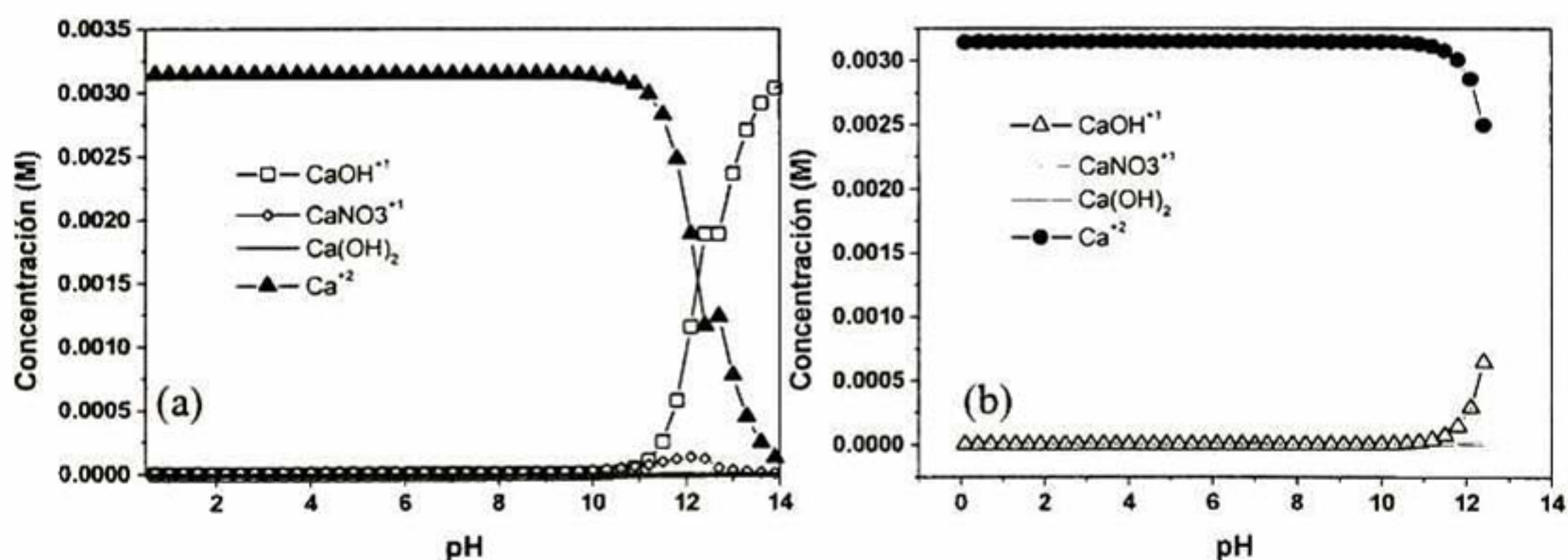


Figura 62. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$ (a) Sin precipitación, (b) con precipitación.

4.3.1.2. Comportamiento eléctrico.

Esta suspensión registra inicialmente una intensidad de corriente de 559 mA, manteniendo campo eléctrico 2 V cm^{-1} constante, que es mayor que la suspensión de sílice desestabilizada, lo que hace pensar en un incremento de iones capaces de conducir la corriente eléctrica y por tanto la suspensión es más conductora. De acuerdo a los análisis de distribución de especies, el hecho de incorporar un catión que no forma una amplia variedad de complejos hidratados y por

consiguiente tiene un tamaño pequeño de partícula puede viajar libremente a través de la suspensión. En este sistema observamos que en los primeros 100 segundos de aplicación de campo eléctrico (Figura 63) se tiene la formación de un recubrimiento homogéneo. Esto se manifiesta en la disminución de la intensidad de corriente debido a la formación de una capa dieléctrica en la superficie del electrodo lo que reduce el área de contacto y por tanto los sitios activos donde el recubrimiento tiene influencia conductora. Conforme se incrementa el tiempo de campo eléctrico se tienen ligeras pérdidas de material hacia la suspensión, observado por el incremento constante de la intensidad. Por otra parte se pueden observar pequeños depósitos de color amarillo ocre en los bordes del sustrato metálico, cerca de los 400 segundos de depósito, además de ser poco uniforme y con burbujas superficiales. Así mismo se puede ver la gran cantidad de gases que se generan en los electrodos, lo cual es un indicador de la descomposición que sufre la suspensión de trabajo en particular la descomposición de agua. Cerca de los 14 minutos (800 seg.), se tiene un recubrimiento esponjoso, con gran cantidad de material depositado en el centro del electrodo. Se tiene también emanación de burbujas pequeñas durante todo el proceso. Aunado a esto se tiene un incremento en la temperatura del sistema superando ligeramente los 40°C, al igual que la suspensión de sílice, reiterando la presencia de iones en la suspensión y calentamiento por paso de corriente, se liberan 12150 J en forma de calor.

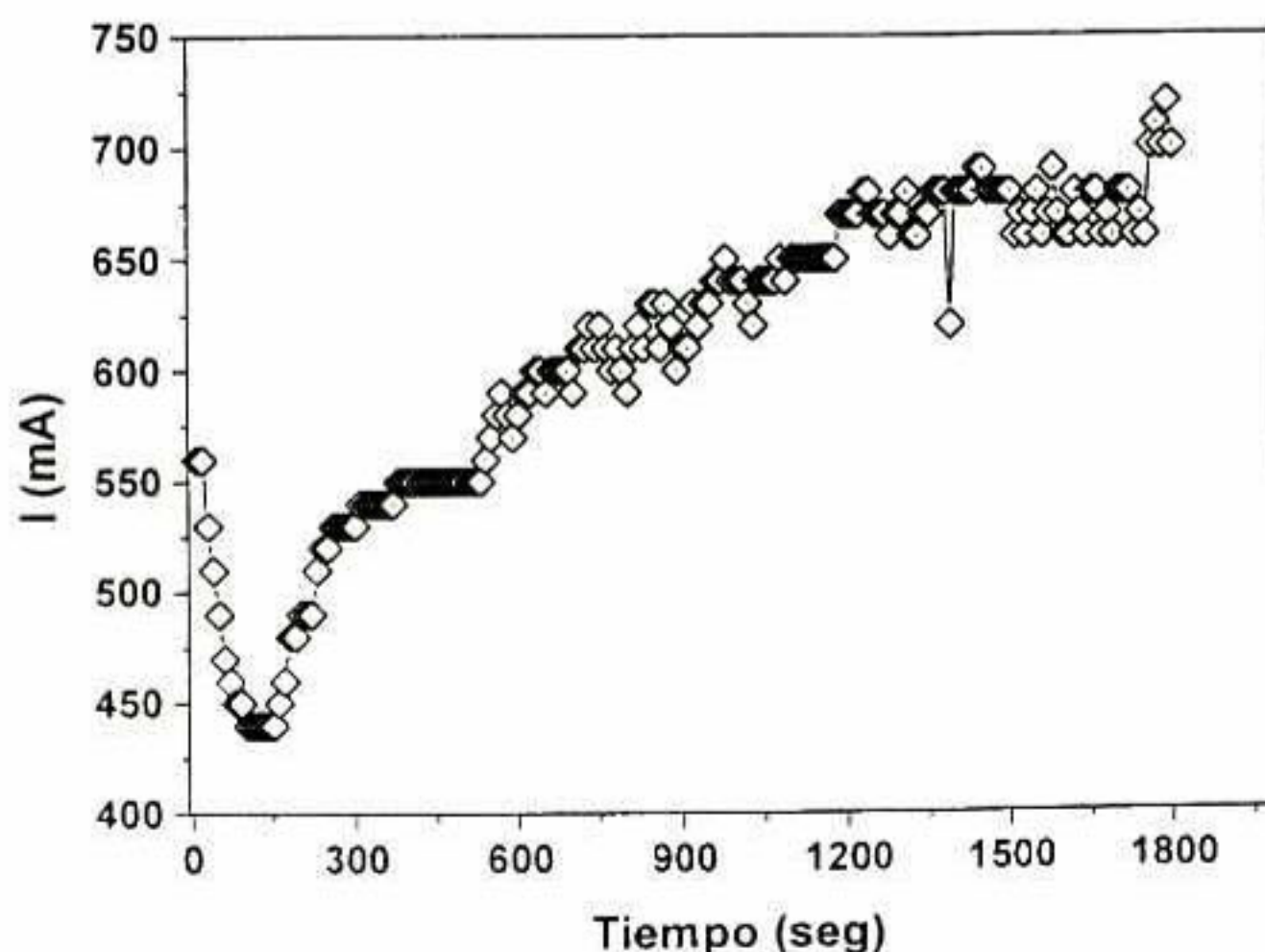


Figura 63. Comportamiento eléctrico de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$

4.3.1.3. Potencial zeta.

En este sistema se registró un pH de 11.71 a una temperatura de 26° C. El factor kappa se mantiene en 1.33, por lo cual la doble capa eléctrica alrededor de la partícula es mayor que en el caso de la suspensión de referencia (blanco). Se puede observar en la Figura 64a que el potencial zeta se reduce, lo que indica que la coagulación ha comenzado a pesar de no presentar modificación aparente en la doble capa difusa. Cuando se incrementa la cantidad de calcio en el sistema se tiene una reducción de la movilidad de la partícula lo que puede indicar que el aglomerado, con carga superficial negativa (Figura 64b), neutralizado por adsorción superficial de CaOH^+ y por tanto se tendrá mayor número de coiones y contraiones en la superficie e incrementa su peso y volumen dificultando su movimiento. Por otra parte se tiene una reducción de conductividad conforme se incrementa la cantidad del catión. Esta disminución puede atribuirse a que una porción del material con carga (promovida por la adición de Ca^{+2}) forma parte del aglomerado y alcanza una estabilidad eléctrica reduciendo ligeramente la carga superficial.

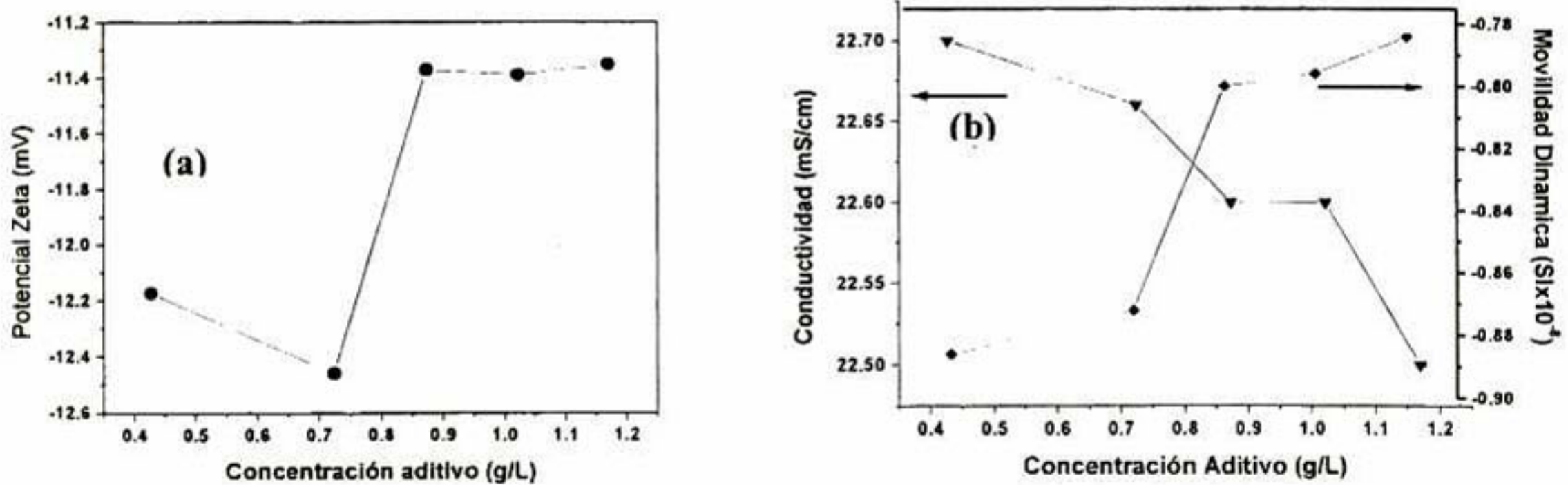


Figura 64. Efecto del incremento de Ca^{+2} al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial Zeta versus concentración de aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus Concentración de aditivo.

4.3.2. Análisis de polvos: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En el sistema sílice-calcio se presenta un desdoblamiento de picos. Se observa una ligera modificación en el pico central correspondiente a reacción química, de acuerdo al valor de entalpía calculado en el calorímetro. Se observa que la aplicación de campo eléctrico promueve el rompimiento de aglomerados desplazando el pico principal 18° C hacia abajo, aproximando la temperatura del pico principal al observado en el sistema de referencia. SNOWTEX® hace

mención de la temperatura de remoción de agua adsorbida por el gel de sílice y la ubica en 150° C y una siguiente serie de picos de menor intensidad entre 400 y 700° C debidos a la deshidratación de los grupos silanol. Desafortunadamente no se presentan los valores de entalpía que serían determinantes en la asignación de picos térmicos. Considerando que el sistema empleado ha sido modificado superficialmente además de contar con los valores de entalpía de cada pico del termograma, se aprecia que el sistema polimeriza sin campo eléctrico en 171° C y con campo en 153° C con lo cual se puede inferir que el calcio acelera la polimerización de sílice al incrementar el numero de núcleos de polimerización. En la Figura 65 se muestran los termogramas para el sistema sílice-calcio antes y después de aplicar campo eléctrico mostrando lo descrito previamente.

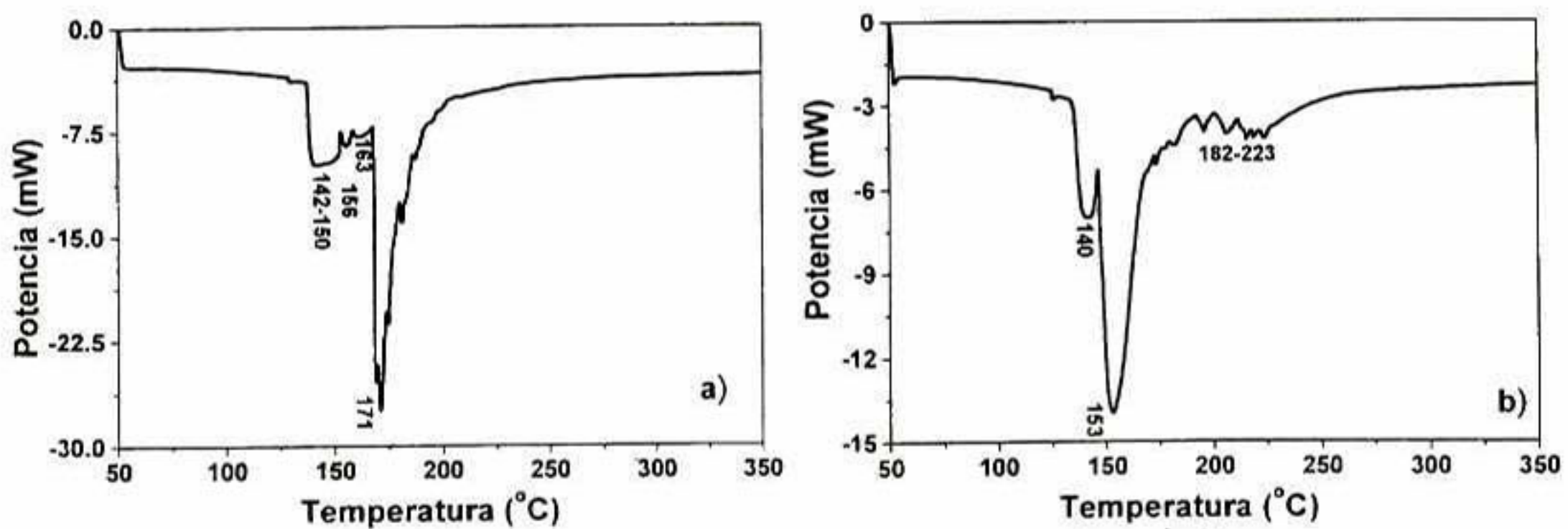


Figura 65. Termograma DSC para los polvos de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Ca}^{+2}$. a) Antes, y b) Después del aplicar un campo eléctrico.

4.3.3. Recubrimientos envejecidos sobre sustrato metálico.

En la Figura 66 se presentan algunas muestras de sílice-calcio depositado sobre laminas de cobre ya que la variedad es muy extensa se consideró que las muestras con 28 meses de preparación son representativas del sistema.

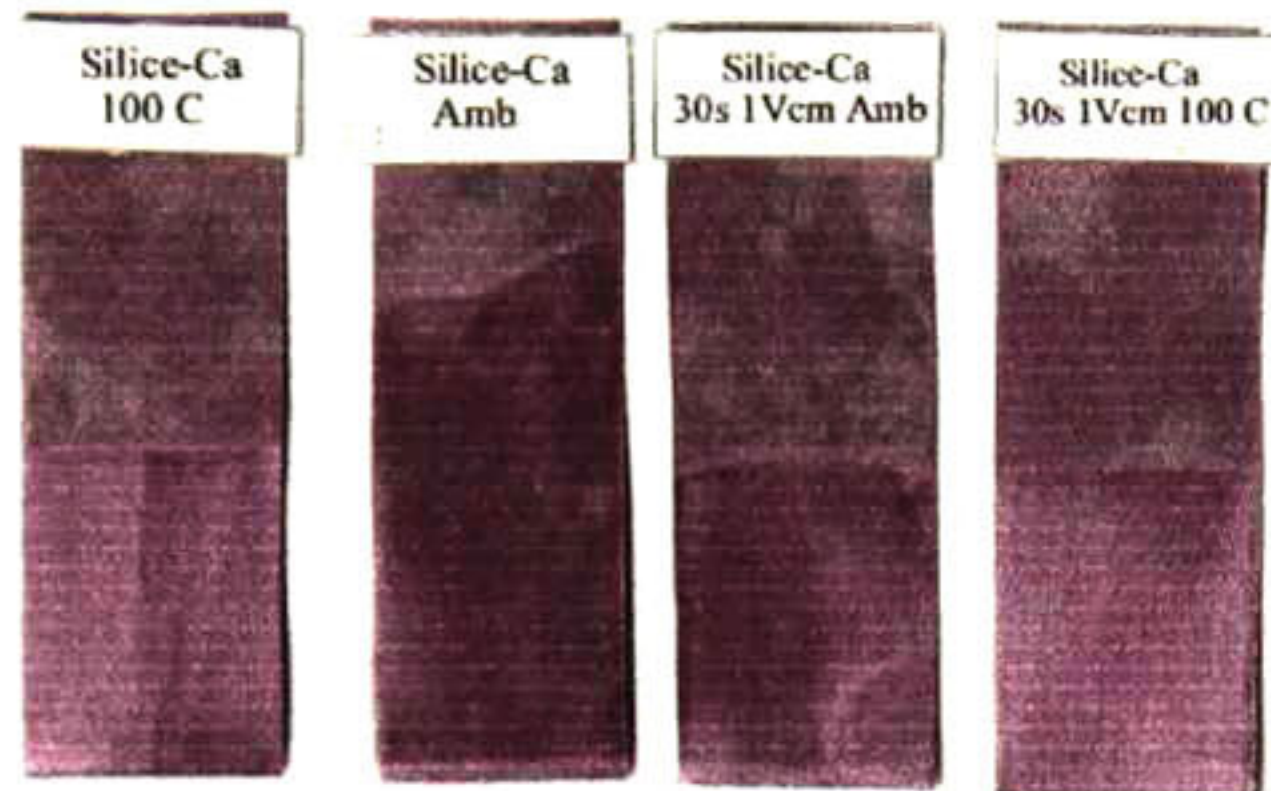


Figura 66. Imágenes de láminas de cobre con depósito de sílice con Ca^{+2} con y sin aplicación de campo eléctrico envejecidos durante 48 meses en condiciones ambientales.

En este caso se observa que un tratamiento a 100°C , por debajo de la temperatura establecida en DSC, es suficiente para lograr un sinterizado del material reduciendo la oxidación promovida por condiciones ambientales. En los materiales que se secaron a temperatura ambiente se observa la presencia clara de óxidos. Estos comienzan a formarse desde el momento en que se extraen de la suspensión debido a la interacción del metal con el agua de la suspensión, la cual puede permanecer por un periodo prolongado dentro del depósito y causar, de esta forma, oxidación del sustrato.

4.3.4. Recubrimiento de sustratos no conductores: control de voltaje.

4.3.4.1. Masa depositada.

En el caso del sistema sílice calcio no se tiene un punto crítico solamente tendencias, a diferencia de los recubrimientos de sílice. Se puede observar que la tendencia de los recubrimientos obtenidos a 1 V cm^{-1} es aumentar la masa del depósito. Por otra parte se tiene, a 2 V cm^{-1} , una disminución de la masa del depósito, no obstante se logra mantener por arriba de la masa depositada obtenida para los recubrimientos vía inmersión. Se observa que el efecto general de la adición de calcio es la de-polimerizar las cadenas de sílice, ruptura de aglomerados, debido a que el ión calcio estará unido a dos oxígenos pero con un fuerte carácter de enlace iónico, cuando se trata de bajos campos eléctricos se tiene una menor velocidad de partícula en la suspensión y por tanto el tiempo de interacción entre ellas mayor, pero cuando se aumenta el campo también aumenta la velocidad de partícula por lo cual disminuye el tiempo de interacción, ya que la energía cinética de la partícula permite que esta pueda regresar a la suspensión, y romper un

mayor número de aglomerados. Cabe recordar que en el sistema con calcio se tiene presente el calcio como ión y romperá la red de sílice ubicándose entre dos oxígenos por lo que la interacción será de tipo electrostática. La Figura 67 la masa depositada cuando se emplean dos intensidades de campo eléctrico.

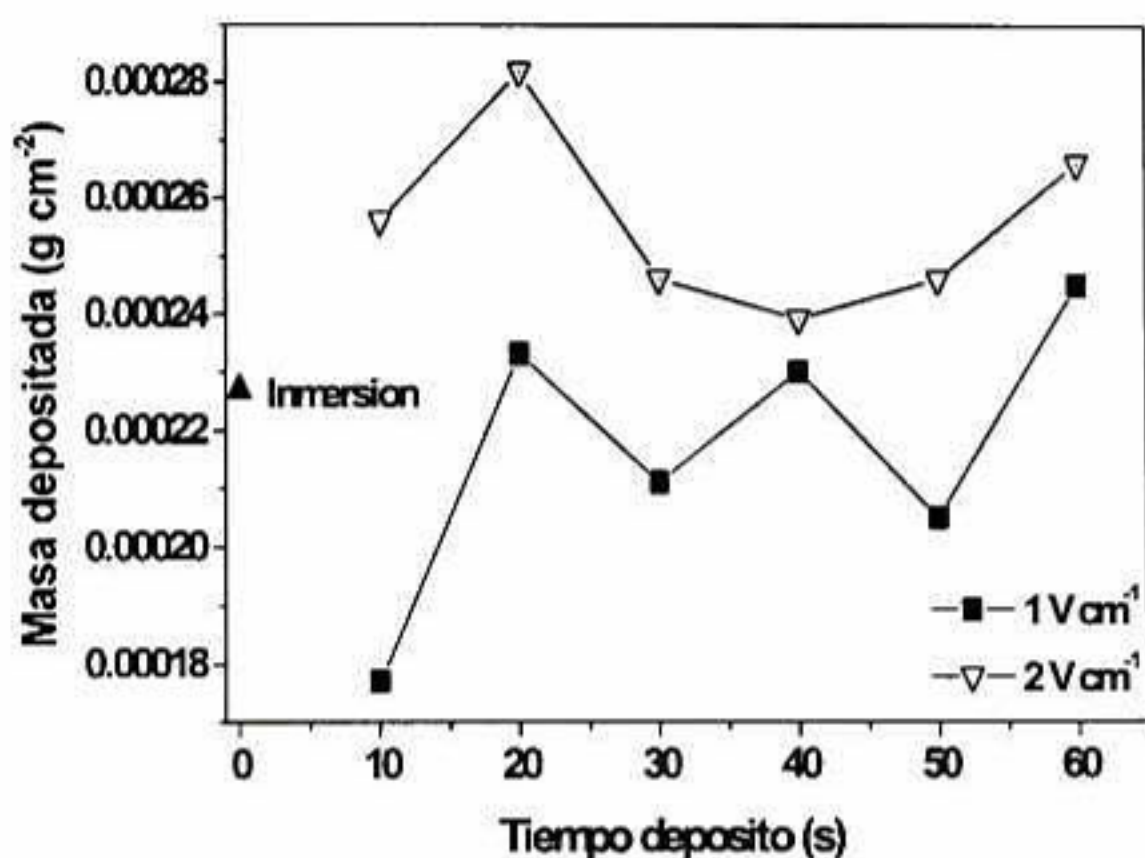


Figura 67. Masa depositada de sílice-Ca⁺² sobre sustrato no conductor a 100° C.

4.3.4.2. Pérdida de peso.

Se puede apreciar, en la Figura 68a, que en los primeros 20 minutos de disolución/erosión no se tiene diferencia entre los recubrimientos fabricados por inmersión con respecto a los que se aplico campo eléctrico. Conforme se incrementa el tiempo de ataque, solamente los recubrimientos con 10 segundos de aplicación de campo eléctrico pierde menor cantidad de material con respecto a los recubrimientos por inmersión y a tiempos mayores de depósito con campo eléctrico se tiene mayor pérdida de material depositado. Cuando se incrementa la intensidad del campo eléctrico, Figura 68b, se observa que todos estos recubrimientos pierden mayor cantidad de material depositado. Los resultados infieren que el recubrimiento es soluble y fácil de erosionar. Esto permite suponer que el calcio depolimeriza la red de sílice formando silicatos con sodio y calcio terminales distribuidos en la matriz ya que el campo eléctrico permite la orientación de estos aglomerados.

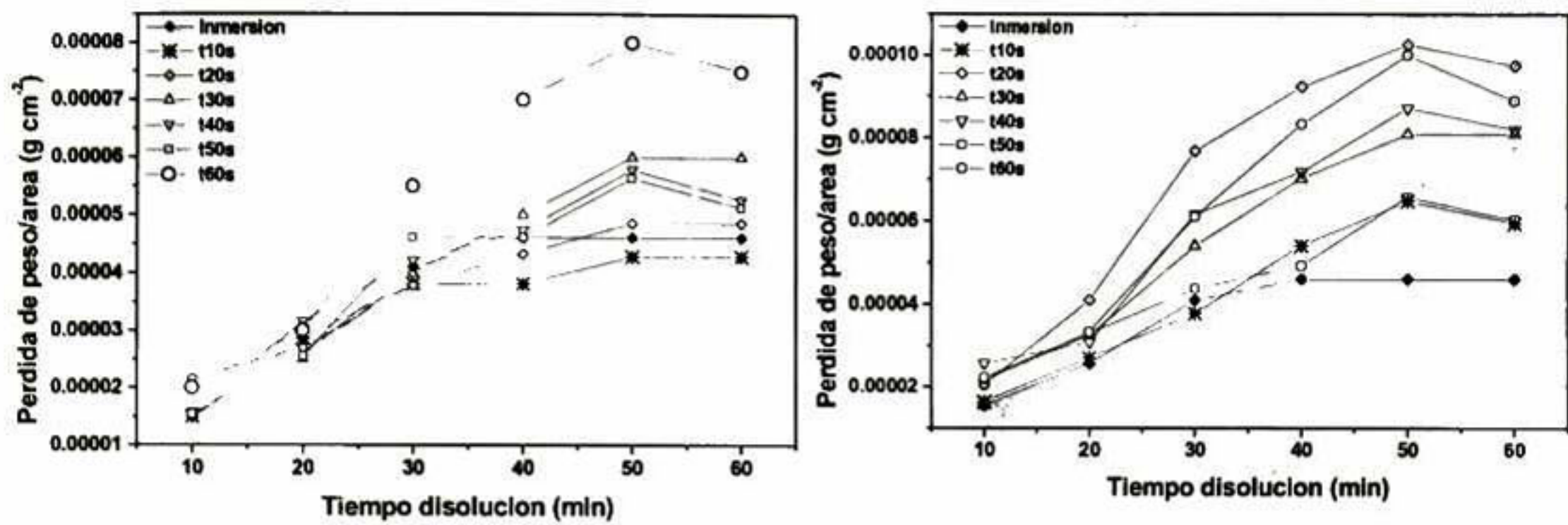


Figura 68. Perdida de peso para el sistema sílice-Ca²⁺ sobre sustrato no conductor a 100° C. a) 1 V cm⁻¹, b) 2 V cm⁻¹

4.3.4.3. Microscopia Óptica.

En este sistema se observó la formación de ramificaciones superficiales. En las muestras con aplicación de campo (1 V cm⁻¹) se observó la formación de núcleos con ramificaciones a partir de éste. Conforme se incrementa el tiempo de depósito se observa un aumento en el tamaño del núcleo y las ramificaciones son ligeramente más delgadas pero ocupan mayor área del recubrimiento. Dichas ramificaciones crecen en forma radial interceptándose con ramificaciones provenientes de otro núcleo. Cuando se incrementa la intensidad del campo eléctrico se tienen núcleos con mayor separación entre ellos permitiendo la formación de pequeñas partículas entre ellos. Finalmente se puede observar que cuando se incrementa el número de ramificaciones se observa un ensanchamiento en la base y finalmente se reduce en los extremos de las agujas. La Figura 69 muestra las micrografías para este sistema ilustrando lo anteriormente descrito.

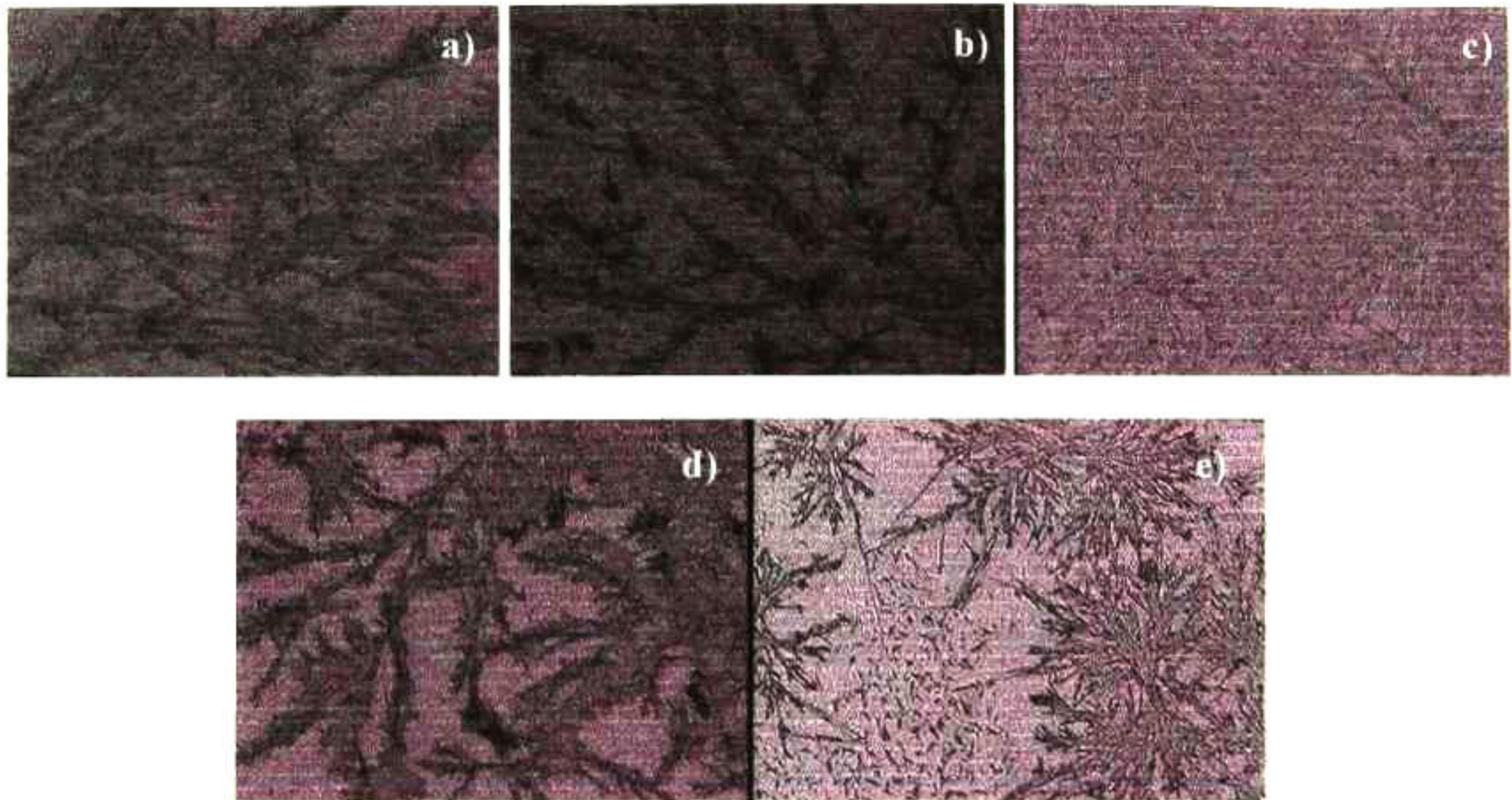


Figura 69. Micrografías de recubrimientos de sílice- Ca^{+2} . a) Inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg. y c) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: d) 10 seg. y e) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 100°C .

4.3.4.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En el sistema sílice calcio se presentaron irregularidades superficiales considerables a las 24 hrs de preparación imposibilitando la medición de rugosidad superficial directamente, por tal motivo las muestras se dejaron envejecer permitiendo la difusión completa de sales a la superficie. Una vez envejecidas se procedió a la disolución de sales lo cual reveló la estructura interna del recubrimiento. Se puede observar un tamaño de partícula cuatro veces mayor en los recubrimientos vía inmersión que el tamaño obtenido para los recubrimientos con influencia de campo eléctrico.

La incorporación del ión Ca^{+2} al sistema modifica la red Si-O-Si a causa de sus propiedades tales como tamaño iónico y número de enlaces posibles. Aunado a lo descrito, la aplicación de campo eléctrico provee el potencial necesario para romper la partícula originando partículas menores a 100nm como se observa en la Figura 70. Estos tamaños de partícula podrían generar recubrimientos más compactos debido a que el espacio entre éstas es muy pequeño reduciendo el espacio libre de material a la vez de presentar una mínima rugosidad. En el caso del campo eléctrico de 2 V cm^{-1} se aporta el potencial suficiente para promover la ruptura de una gran

numero de aglomerados al grado de presentar superficies finales como la ilustrada en la Figura 70f. Esta disminución de tamaño en el aglomerado permite establecer la posibilidad de mayor numero de oxígenos terminales y factibles de solubilizarse.

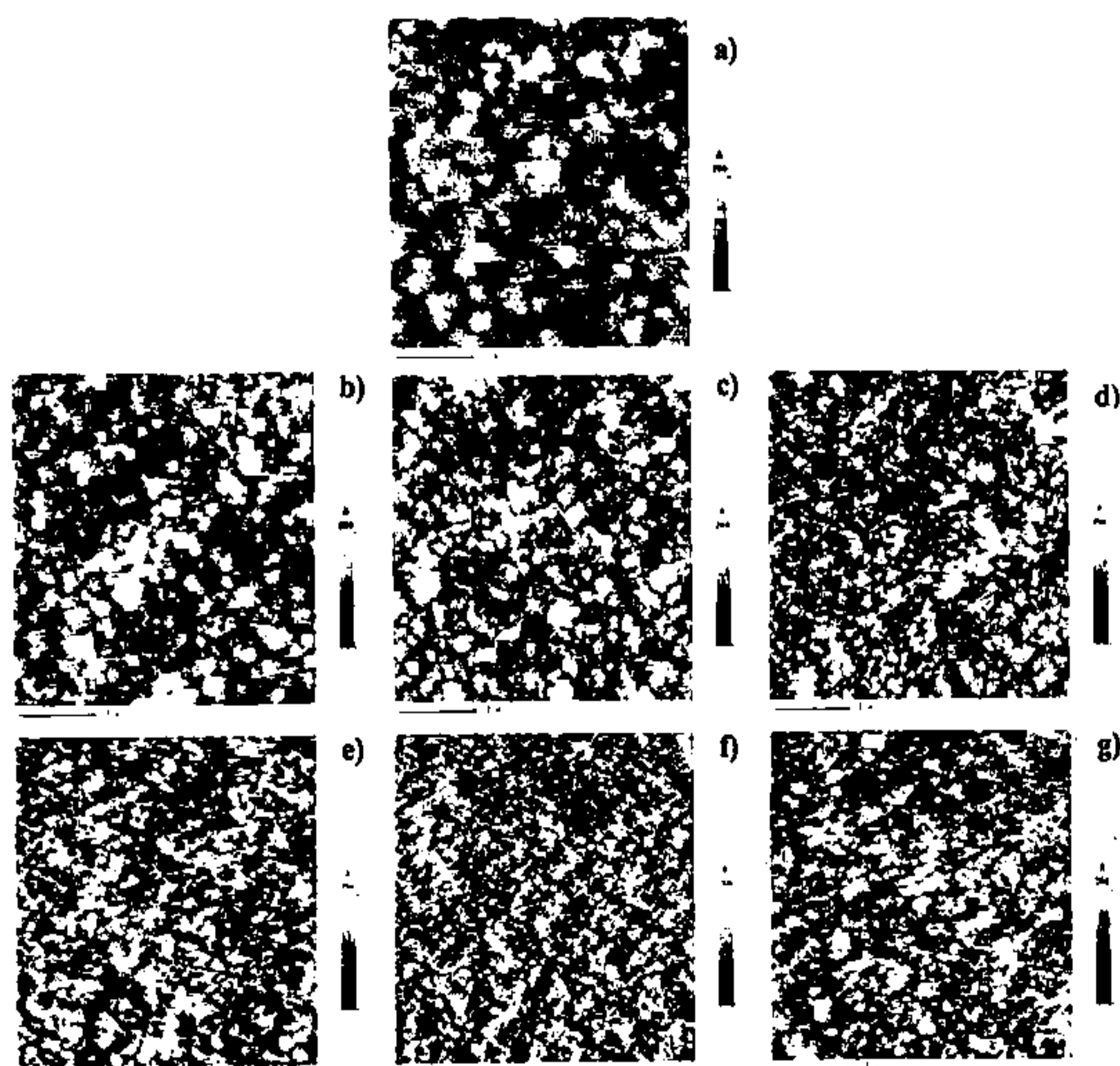


Figura 70. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ca^{+2} mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100°C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

4.3.4.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

En este sistema se tiene la formación de sales de gran tamaño, observado previamente en microscopia óptica, que no siguen un patrón de distribución definido sobre el recubrimiento. En la Figura 71 se muestra la imagen por inmersión a 100°C en donde no se tiene partícula presente. En la Figura 72 se presentan imágenes para el recubrimiento con calcio para 1 y 2 V cm^{-1} y

tratadas a 100° C donde se tienen partículas sobrepuestas y no se tiene un contacto directo de éstas con el recubrimiento como se observó en el caso de sílice por inmersión. De esta manera se puede observar que el efecto real sobre la suspensión es promover la difusión de material rico en sílice con alto contenido de sales hacia la superficie. Una vez expuesto se tiene una aglomeración de dicho material evitando el contacto con la matriz (en los extremos de la partícula) formando laminas con caras facetadas. Cuando se tiene incremento en el campo eléctrico se forma una superficie estratificada en donde la unión de dos bordes propicia relieves con mayor área expuesta, donde se tiene acumulación de sales. El tamaño de dichos estratos es cercano a una micra de ancho por tres micras de largo.

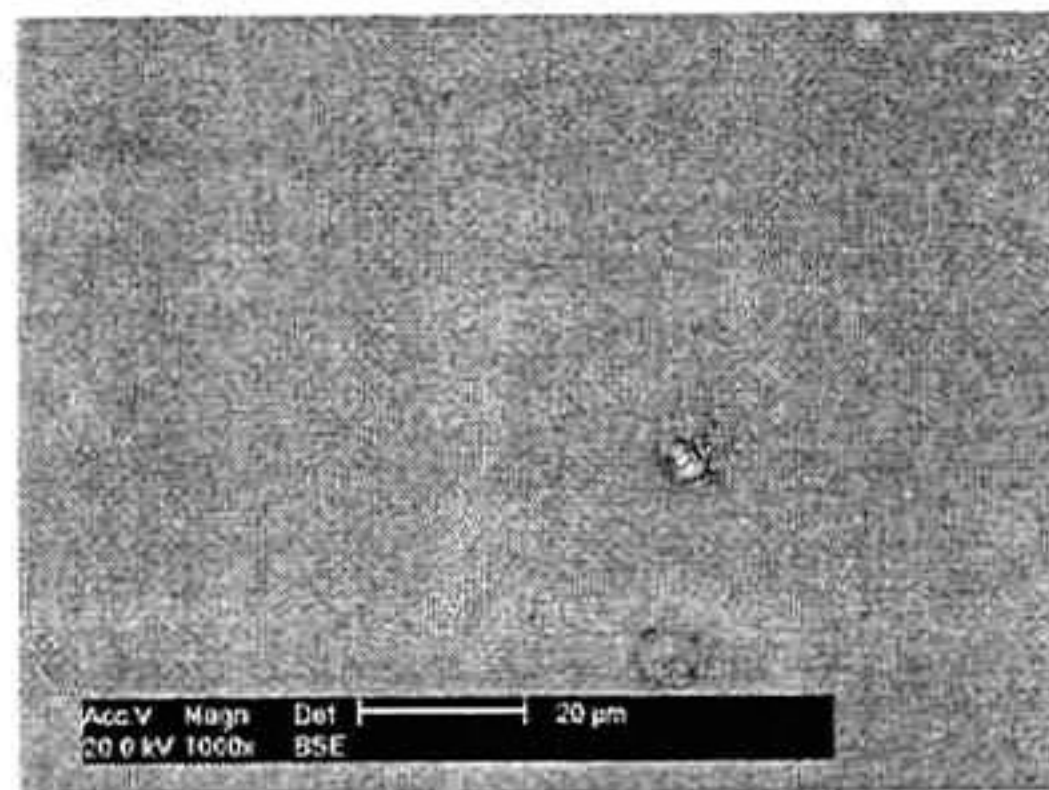


Figura 71. Imagen de sílice-Ca⁺² por inmersión tratada a 100° C.

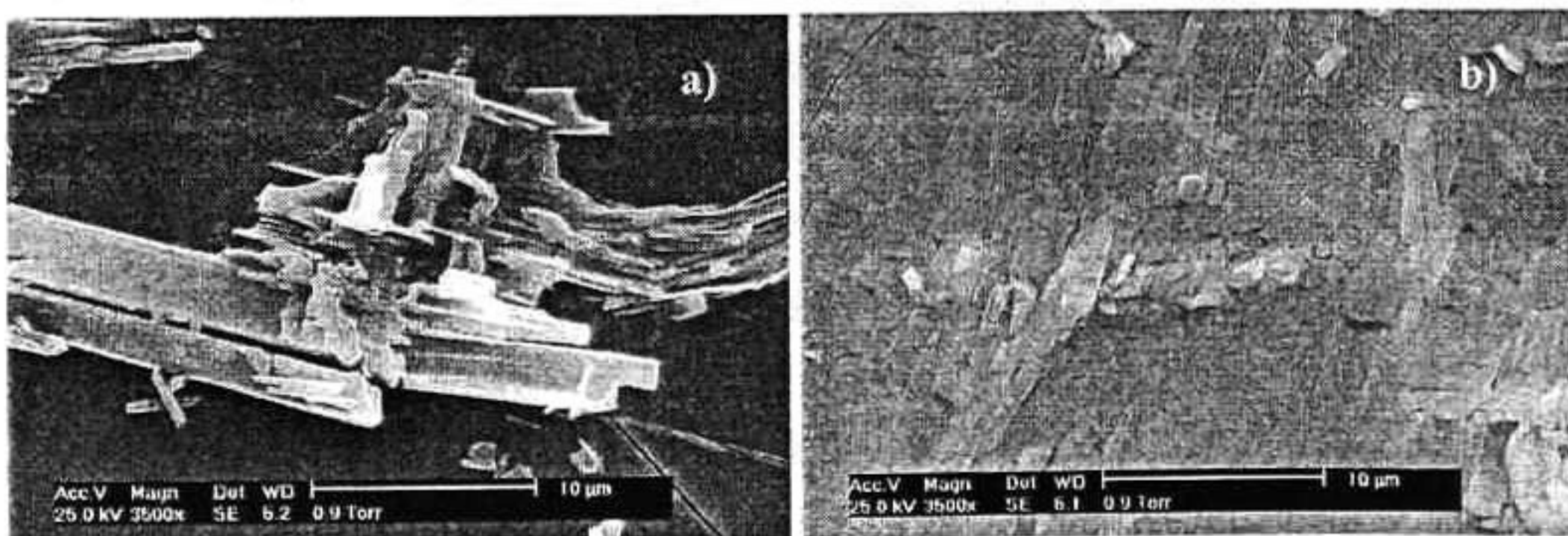


Figura 72. Imagen de sílice-Ca⁺² con aplicación de a) 1 V cm⁻¹ y b) 2 V cm⁻¹ tratadas a 100° C.

En la Figura 73 se muestran los análisis químicos semicuantitativos por MEB para los recubrimientos sílice-calcio con aplicación de campo eléctrico. El inciso (a) corresponde al análisis realizado en la matriz y el (b) a la partícula. En este caso se observa un alto contenido de

sodio y oxígeno en ambos análisis pero en la partícula se elevan estas concentraciones por arriba de la concentración de silicio. Aunado a esto se tiene un incremento considerable de calcio en la partícula por lo cual se puede observar que efectivamente se tiene una difusión de sales remanentes de reacción a la superficie. Adicionalmente se observa que el calcio no se encuentra encapsulado en la matriz y tiende a migrar debido a la formación de sales ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$).

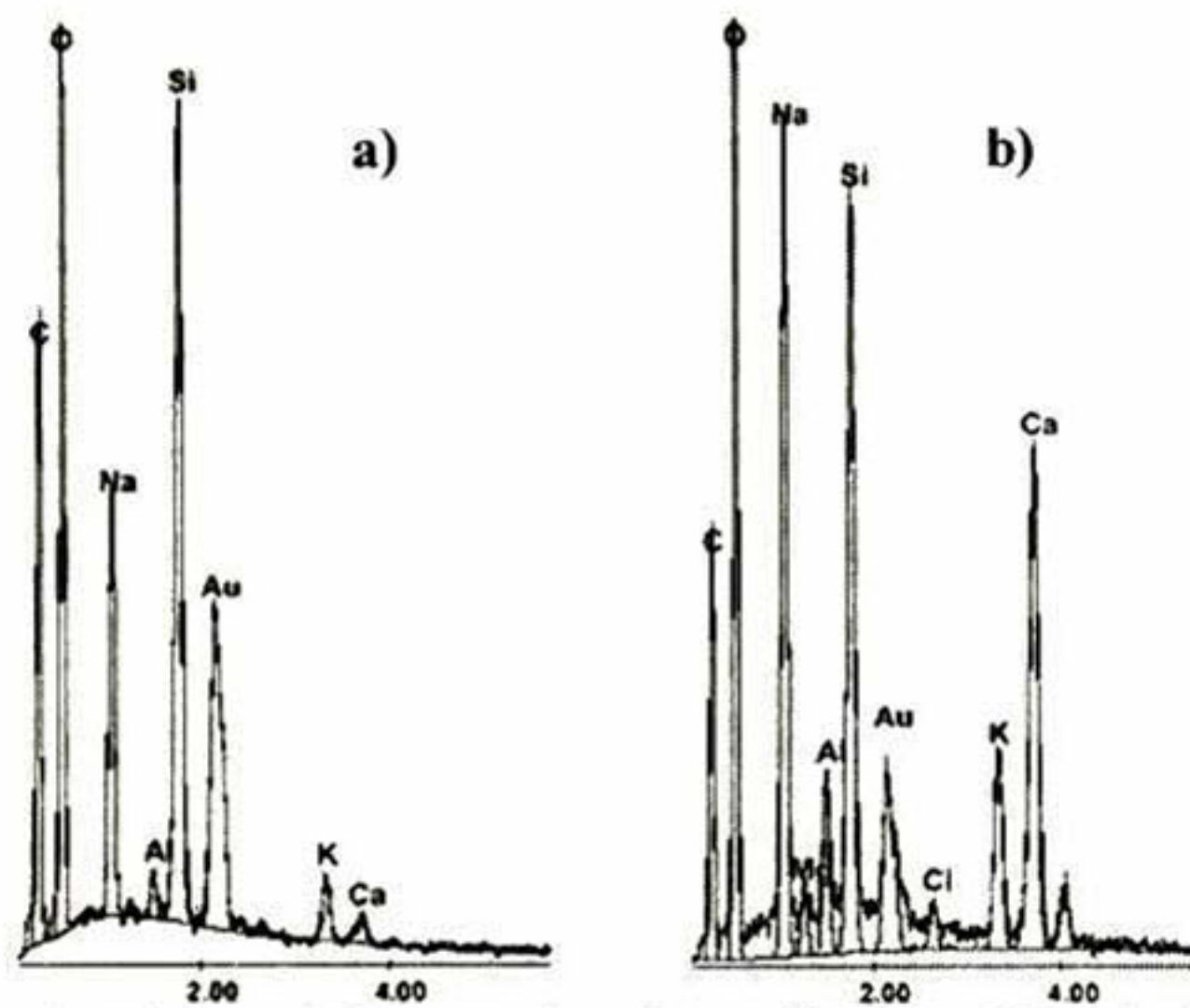


Figura 73. Análisis químico del recubrimiento de sílice- Ca^{+2} a) Análisis de la matriz y b) análisis de partícula presente en la superficie del recubrimiento elaborado con aplicación de campo eléctrico.

4.4. Sistema Sílice-Hierro.

4.4.1. Análisis de suspensiones.

4.4.1.1. Distribución de especies.

En este sistema se aprovecha la capacidad que tiene este metal de transición para formar complejos hidratados ya que su número de coordinación es elevado. Se observa que el ión Fe^{3+} está presente solamente a pH muy ácido, es muy reactivo y por ello se induce una interacción con moléculas de agua. Para sistemas en donde no se tiene precipitación de especies neutras se tiene la formación del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}$ presente en un amplio intervalo de pH, el cual actúa como ácido por tener deficiencia de electrones, carga +1. Cerca del pH neutro se tiene la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3_{\text{aq}}$ que se presenta a la máxima concentración en pH 8.5. A pH básico se tiene la incorporación de un ion OH^{-1} al complejo ya existente que adquiere una carga negativa resultando la especie $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-1}$ (Figura 74a). Cuando se permite precipitación de fases sólidas se observa que las condiciones termodinámicas son adecuadas para la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ manteniéndose prácticamente en todo el intervalo de pH simulado.

De acuerdo a estos resultados se puede esperar una interacción entre las especies SiO_2 , $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-1}$ y Fe_2O_3 debido a que se tiene un aglomerado en donde el centro del mismo está compuesto de sílice y en la superficie contiene grupos iónicos que marcan el crecimiento del mismo mediante una polimerización iónica.

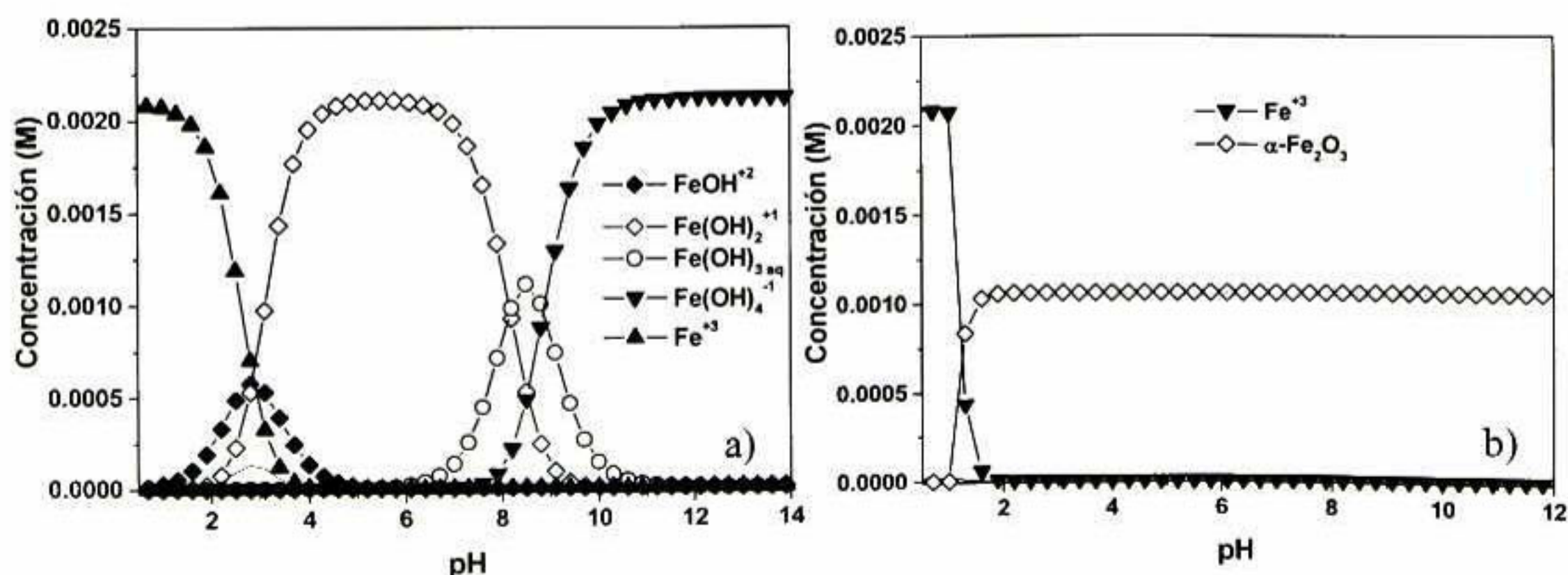


Figura 74. Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ (a) Sin precipitación, (b) con precipitación.

4.4.1.2. Comportamiento eléctrico.

La intensidad de corriente registrada inicialmente para esta suspensión fue de 480mA (manteniendo un campo eléctrico de 2 V cm^{-1} constante), 10mA mayor que en el caso de la suspensión de sílice coloidal inicial. Esto hace viable de suponer que no se tiene un notable incremento en los iones dentro del sistema. Se puede apreciar que la presencia de hierro no incrementa la conductividad debido a que se encuentra en forma neutra, como óxido; así que la interacción será propiamente para formar un material compuesto y solamente el campo eléctrico podrá modificar dicho comportamiento al modificar la carga superficial de los aglomerados incorporando carga o bien, polarizando. En este sistema se puede observar la tendencia, en los primeros 300 segundos a formar un depósito de tal manera que no se incrementa la intensidad de corriente por cambios en la conductividad del electrodo debido al material depositado. Posteriormente se tiene un incremento en el grosor del recubrimiento que se muestra por una reducción de conductividad. Posteriormente parte del depósito se reintegra a la suspensión pero con mayor tamaño de partícula, mostrando un incremento en la intensidad de corriente y reducción de la resistencia de acuerdo a la ley de Ohm (Figura 75). En este sistema en particular, se logró apreciar la formación e incremento del depósito y posteriormente los ligeros desprendimientos del mismo. Todo esto se aprecia por las variaciones en la intensidad de corriente. Así, cada vez que se tenga un incremento súbito de la intensidad de corriente se tendrá separación del material depositado sobre el electrodo y si reduce la intensidad de corriente se

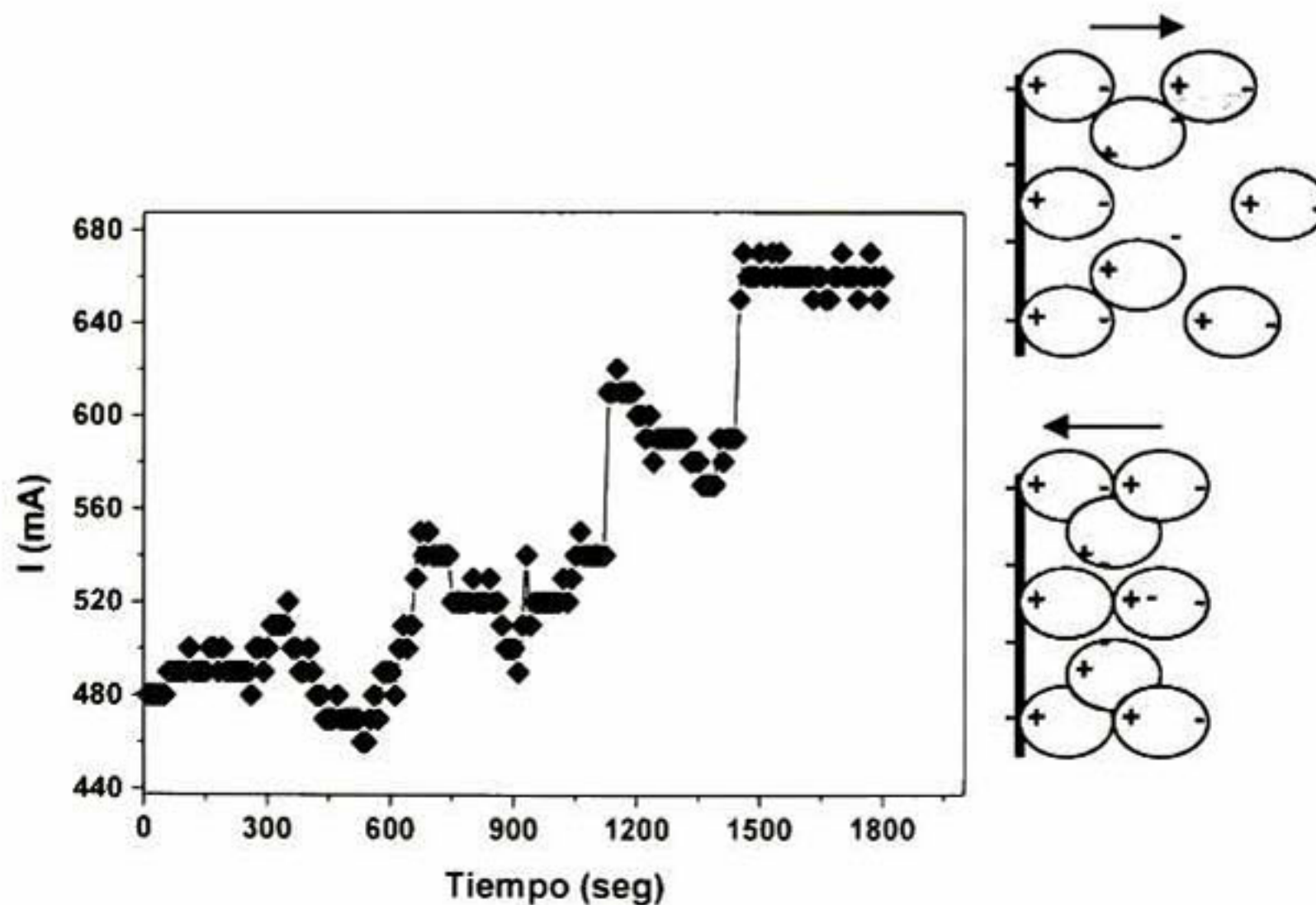


Figura 75. Comportamiento eléctrico de la suspensión de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

tendrá acumulación de material sobre el electrodo. En este caso se tuvo un recubrimiento con una coloración verde-blanco debido a las reacciones de descomposición las cuales son inducidas por el campo eléctrico y la temperatura final de la suspensión fue de 40°C, con energía liberada en forma de calor de 11880 J.

4.4.1.3. Potencial zeta.

La suspensión preparada presenta un pH promedio de 11.60 a 25.6° C, el factor kappa registrado fue de 1.29 con lo que se puede prever un ligero ensanchamiento de la doble capa eléctrica, con respecto a la suspensión de sílice coloidal inicial. Considerando lo anterior se espera una mejor estabilidad de la suspensión debido a que se tiene una ligera reducción del potencial zeta y la conductividad se mantiene estable, estos resultados indican que se requiere un menor potencial para alcanzar la coagulación de los aglomerados sobre el sustrato. Cabe resaltar también que se tiene una pequeña reducción en la movilidad (en valor absoluto, Figura 76b). Todos estos parámetros pueden indicar que no se tiene generación progresiva de cargas en el sistema que permita un incremento de conductividad. El incremento de hierro en la suspensión no desestabiliza al coloide, como en los sistemas anteriores, debido al número de enlaces que puede formar el hierro se considera como formador de redes y se espera, por tanto, que se encuentre disperso en la red de sílice. Si en un momento dado se tiene generación de cargas estas inmediatamente forman especies neutras ya que existe combinación de cargas entre aglomerados y/o aglomerado-sustrato con la finalidad de alcanzar la electroneutralidad.

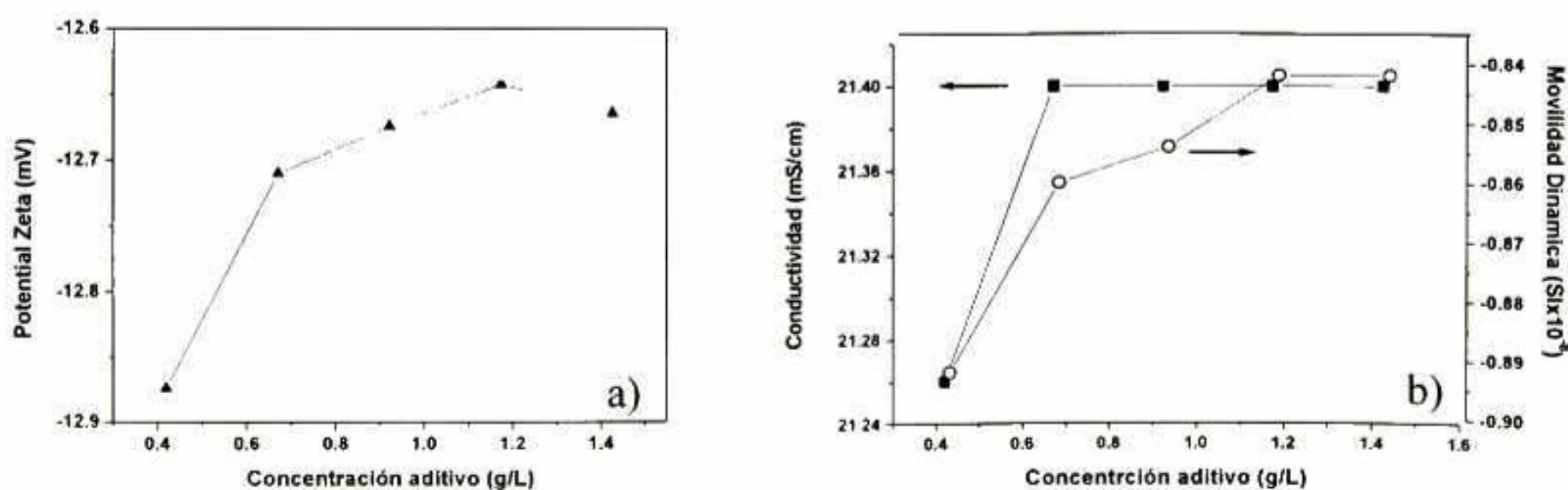


Figura 76. Efecto del incremento de Fe^{+3} al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.

4.4.2. Análisis de polvos: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En este sistema se observa la formación del pico principal a 146° C (Figura 77), temperatura en que se tiene el inicio de la formación del enlace Si-O-Si. El desdoblamiento del pico principal es determinado por la interacción que tienen la sílice con el óxido férrico, los cuales pueden entrecruzar cadenas y modificar las propiedades del mismo pero presentando dos señales que se esperan para un material compuesto. Cuando se aplica un campo eléctrico a la suspensión se propicia la reorientación de los aglomerados (dipolos) en el sistema y se comporta como un sistema homogéneo, por ello tenemos la formación de un solo pico endotérmico que representa la consolidación del material donde ya no se tiene una mezcla propia, sino un solo compuesto con la interacción de $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-1}$, por la incorporación de iones provenientes de la hidrólisis del agua al óxido de hierro formado, directa con los aglomerados de SiO_2 dando origen a interacciones Si-O-Fe.

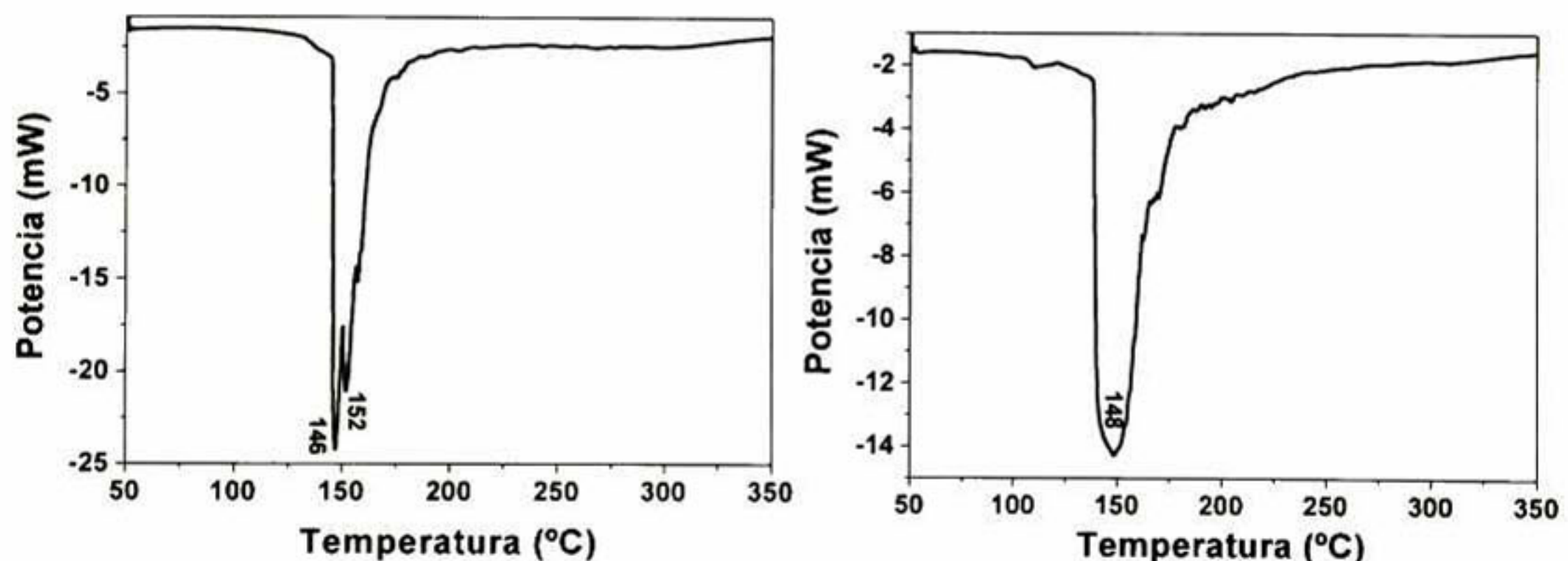


Figura 77. Termograma DSC para los polvos de la suspensión $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a) Antes, y b) Después de aplicar un campo eléctrico.

4.4.3. Recubrimiento de sustratos metálicos: Espectroscopia de Descarga de Chispa (GDS).

En el sistema sílice con nitrato de hierro se observa que cuando no hay campo eléctrico involucrado, Figura 78a, se tiene una distribución casi homogénea de oxígeno con respecto a sílice, nuevamente se observa el exceso de oxígeno en los primeros nanómetros del depósito por la formación de silicatos y carbonatos superficiales. El hierro se distribuye en toda la película y cerca de la interfase recubrimiento-sustrato se observa un ligero incremento. Esta distribución se

debe a que no se tiene un campo que oriente y distribuya las partículas de sílice y de óxido férrico y que puedan reducir esfuerzos generados en el recubrimiento. El incremento de óxido férrico en la interfase metal-recubrimiento se debe muy probablemente a que el cobre presenta mayor atracción hacia una partícula de óxido metálico pequeña con afinidad a una superficie hidrofílica. En cuanto se aplica un campo eléctrico, Figura 78b, se tiene una orientación de partículas que permite una cierta distribución de las mismas en el recubrimiento. Se observa una mayor concentración de óxido férrico en la interfase con relación a inmersión debido a que el óxido férrico posee mayor movilidad en la suspensión, directamente relacionada al tamaño del mismo, y por tanto alcanza en menor tiempo la superficie del sustrato permitiendo su adhesión. Se observa una gradual disminución de la concentración de hierro al aproximarse a la superficie del recubrimiento lo cual se debe muy probablemente a que en primer instancia se favorece un enlace cobre-hierro-oxígeno en la primera línea de partículas depositadas; a partir de la segunda línea de partículas se incrementa la atracción de aglomerados de sílice pero en los espacios formados se pueden presentar partículas de óxido férrico. La cantidad de carbono se mantiene baja en ambos casos.

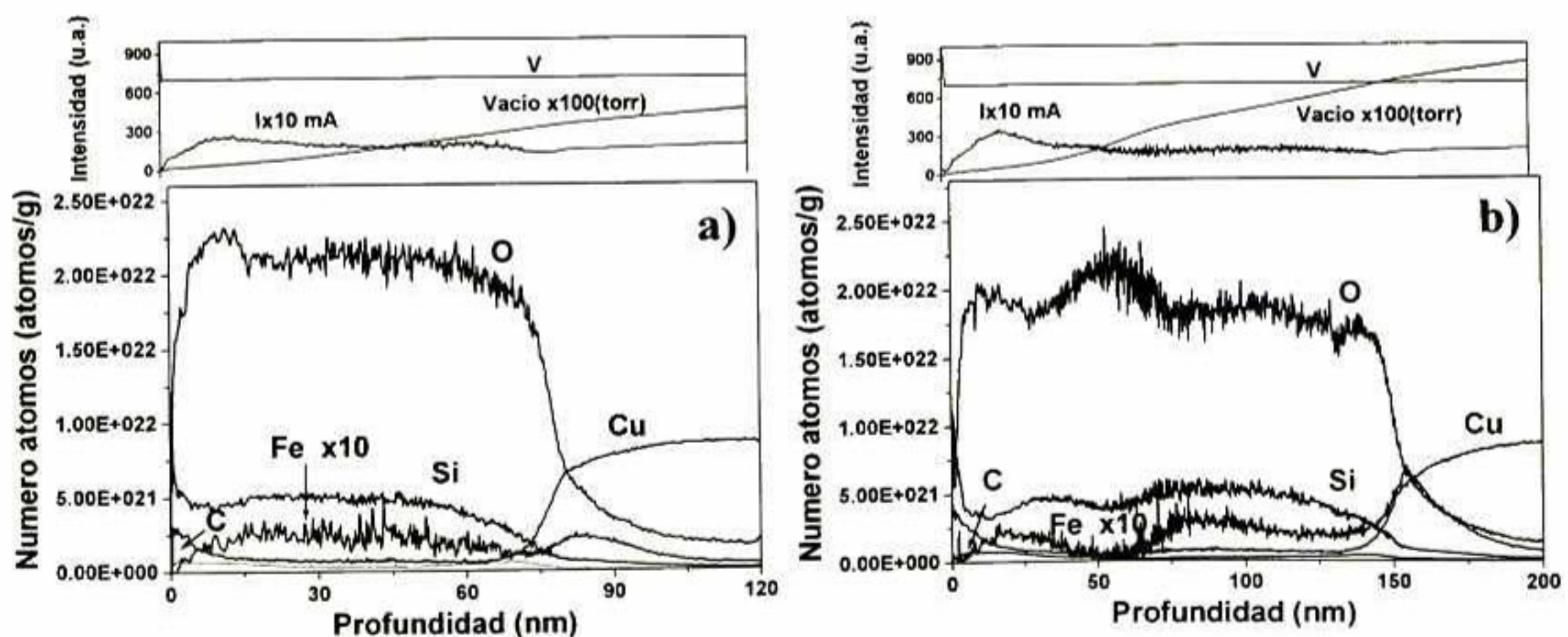


Figura 78. Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-hierro sobre cobre, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.

En el sistema sílice-hierro sobre acero inoxidable se observa un recubrimiento homogéneo en todo el espesor cuando se tiene influencia de campo eléctrico, en ausencia de campo eléctrico se obtienen recubrimientos con variación en la relación de átomos Si-O concentrando gran parte del carbono en la superficie del recubrimiento y una pequeña parte en la interfase. El recubrimiento

con influencia de campo eléctrico resulta con mejores propiedades en cuanto a apariencia y homogeneidad tanto superficial como en volumen. La Figura 79 muestra los diagramas QDPs en donde no es posible observar la variación de hierro en el recubrimiento debido a que el sustrato esta compuesto mayoritariamente de este elemento.

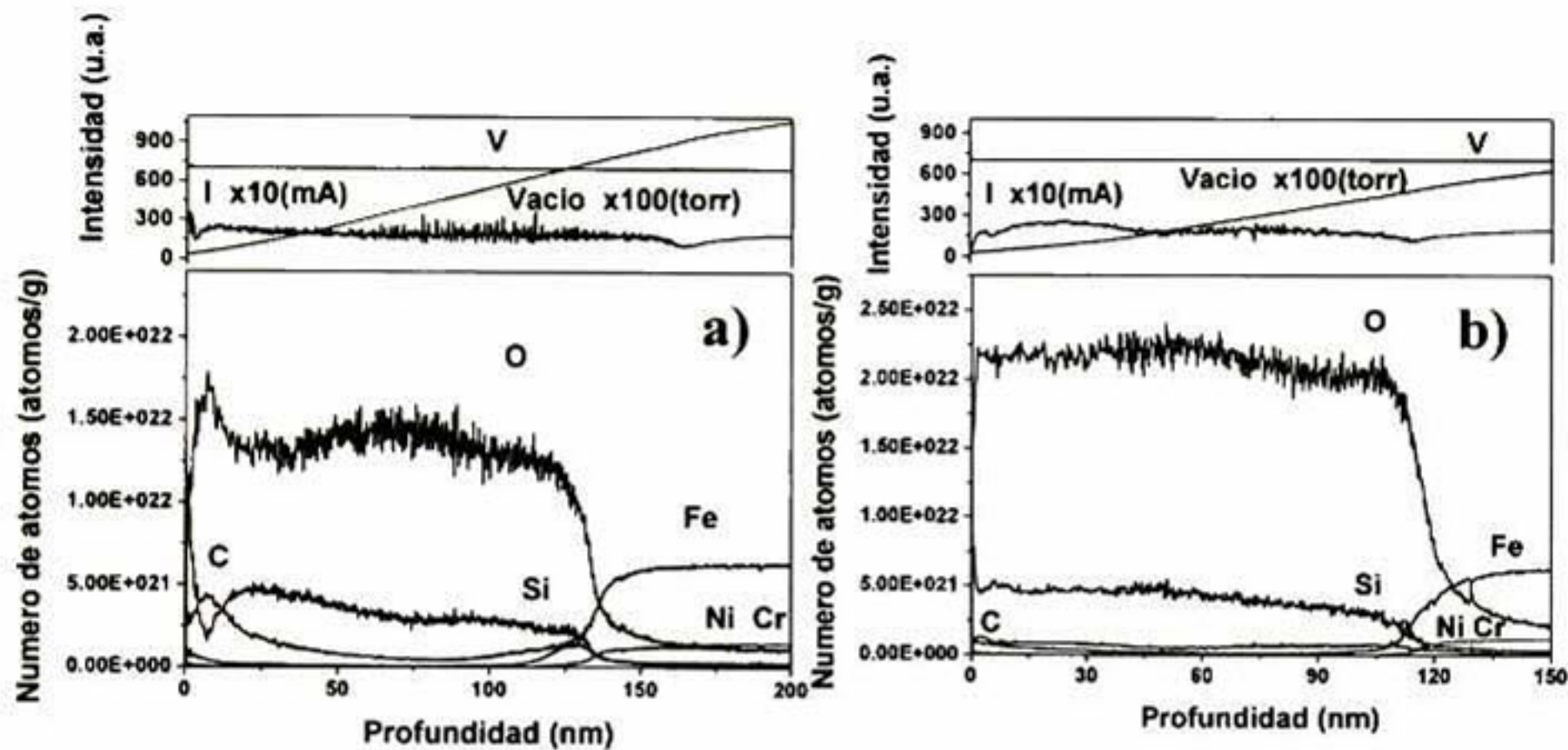


Figura 79. Diagramas QDP para los recubrimientos de sílice-hierro sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.

4.4.4. Recubrimiento de sustratos no conductores: control de voltaje.

4.4.4.1. Espectroscopia UV Visible.

En este sistema se busca la absorción del ión hierro ubicado en 1050 nm para Fe^{2+} en coordinación octaédrica y en 435 y 420 nm para Fe^{3+} para coordinación tetraédrica [91] Se analizaron las muestras con tratamiento térmico a $100^{\circ}C$ mostrando la presencia de un hombro de absorción en 394 nm para el caso de inmersión y bajo la influencia de un campo eléctrico se presenta un hombro de absorción el cual varia desde 378 nm (10 seg. y $1 V cm^{-1}$, Figura 80a) a 450 nm. Esta variación de posición se debe al cambio de tamaño de partícula y la orientación que sufren las partículas que contienen al ión Fe^{3+} ya sea por distribución de la carga en el oxido lo que permite una polarización de la partícula o bien, rodeado por una nube de partículas de menor tamaño, tal como agua. Cabe recordar que el sustrato no es conductor (vidrio corning) y fue ubicado entre los electrodos y la movilidad dinámica depende del tamaño de la partícula, por ello se tiene contacto de los complejos con el sustrato en primera instancia así como partículas con hierro y que, debido al campo eléctrico, logran un reacomodo de partículas permitiendo orientar a la partícula de hierro y la terminal afín al sustrato tendrá interacción y por consiguiente funcionar

como puente en la adhesión del recubrimiento al sustrato. Cuando se tiene un incremento del campo eléctrico (2 Vcm^{-1}) se propicia la descentralización del hombro variando en un intervalo de 343 nm a 571 nm. Se puede proponer la presencia el ión Fe^{+3} en el sistema y, debido a la variación en el tamaño de partícula, se propicia un ligero cambio en la posición del hombro de absorción, Figura 80b. En primera instancia los diagramas aparentan interferencia, pero por una parte tenemos cantidades muy pequeñas de aditivo por lo cual no se puede esperar una señal de absorción muy alta y por otra parte se compararon estos espectros con los espectros de sílice, donde si se observa interferencia, siendo diferentes los espectros iniciales en cuanto al numero de valles y cimas para las películas con interferencia. Comparando los espectros a las diferentes intensidades de campo eléctrico se observa que a 1 Vcm^{-1} los hombros se centran y a 2 Vcm^{-1} se deslocalizan suponiendo este comportamiento como una consecuencia de la energía aplicada al sistema en forma de campo eléctrico y a la variación considerable de la superficie de los aglomerados debido a la aplicación del campo así como la variación del tamaño de dichos aglomerados.

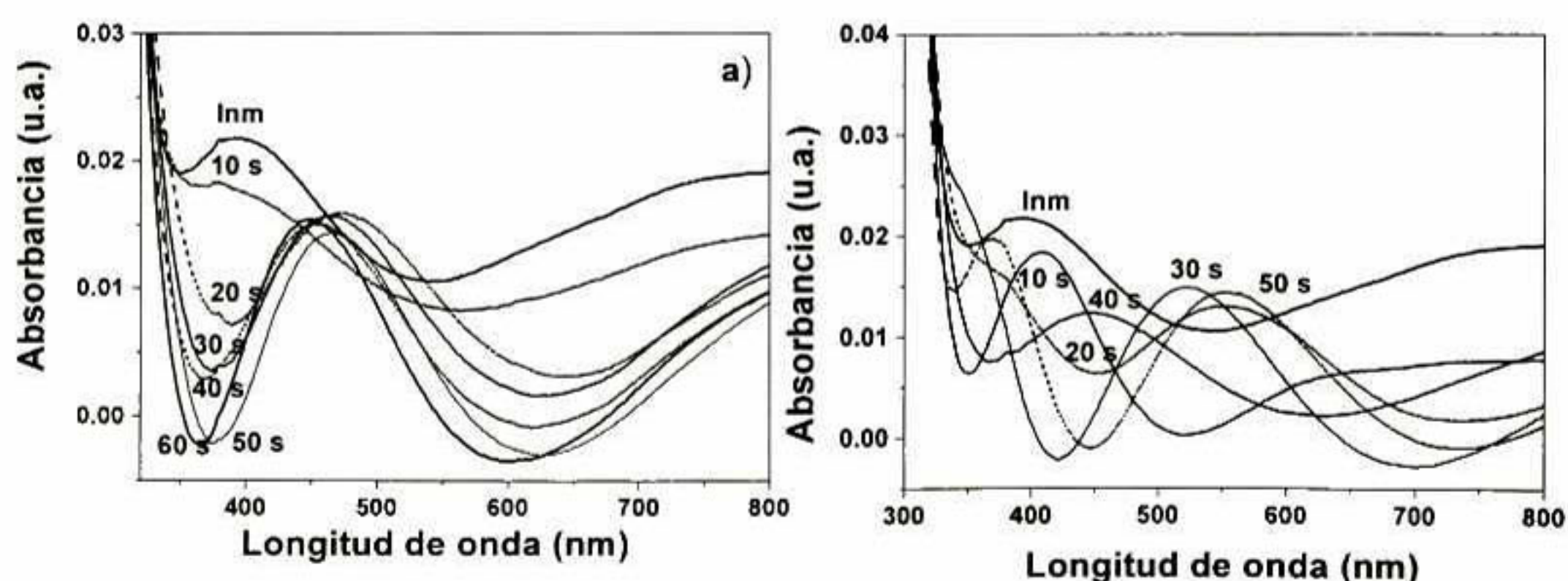


Figura 80. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Fe_2O_3 obtenidos por inmersión y con la aplicación de campos eléctricos de: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1} con tratamiento térmico a 100°C .

4.4.4.2 Microscopia Óptica.

En los depósitos con hierro por inmersión se pueden observar pequeñas cavidades, aparentes poros, que se distribuyen uniformemente en el recubrimiento. Cuando se tiene la influencia del campo eléctrico se propicia, a 1 Vcm^{-1} , la formación de cavidades que funcionan como centro de

pequeñas ramificaciones. Dichas cavidades aparentan ser profundas. Aunado a esta característica se tienen pequeños poros en el recubrimiento, al incrementar el tiempo de depósito, las cavidades se reducen y forman líneas que son originadas por las líneas de campo eléctrico aplicado. Cuando se incrementa la intensidad del campo eléctrico se observan recubrimientos “homogéneos” sin porosidad superficial aparente. La cantidad de poros microscópicos es mínima, lo cual puede suponer que el ordenamiento de los aglomerados en el depósito permite cubrir la porosidad con pequeñas partículas y aglomerados lo cual permite inferir la presencia de partículas de tamaños diversos.

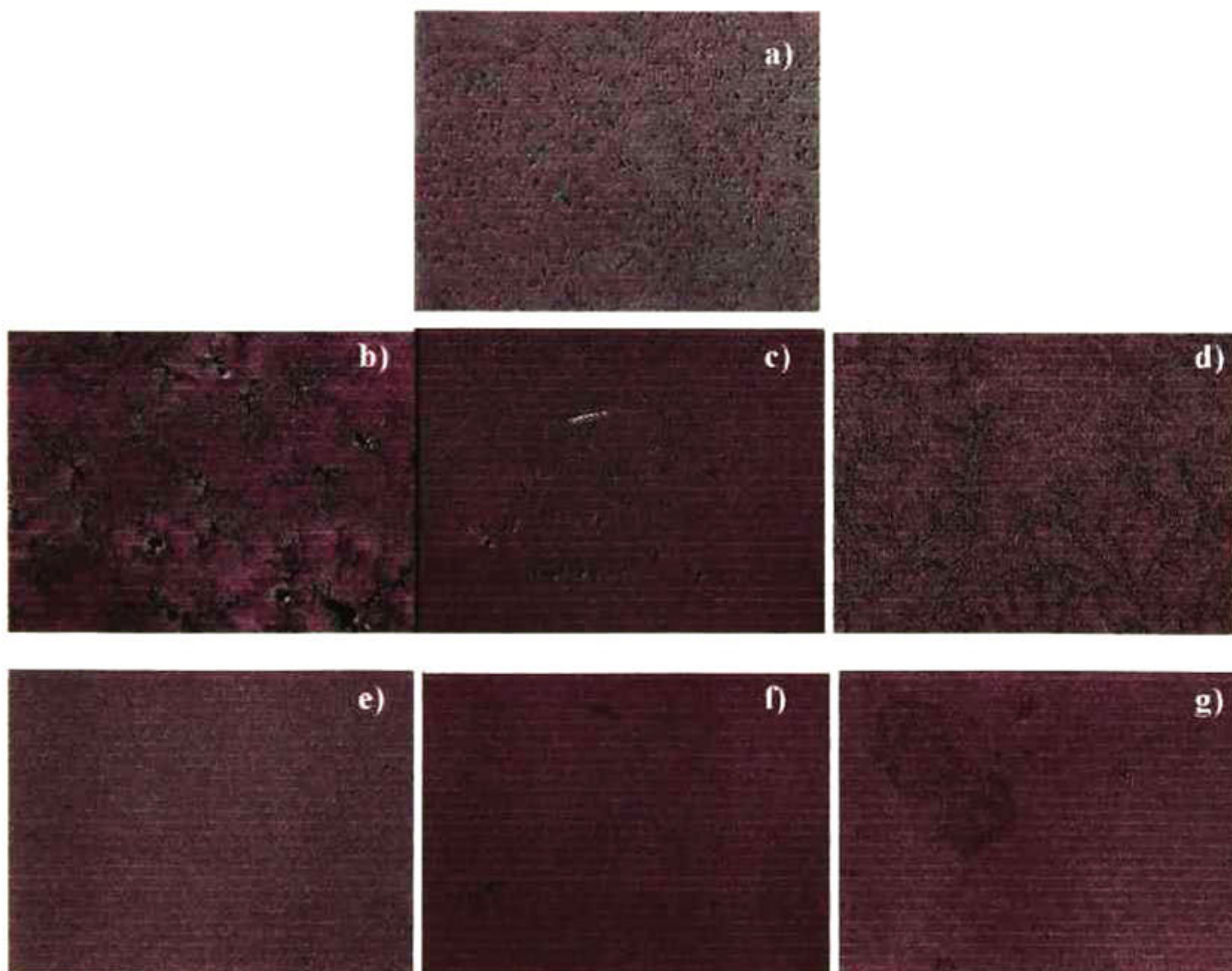


Figura 81. Micrografías de recubrimientos de sílice- Fe_2O_3 . a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplico tratamiento térmico de 100° C .

4.4.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En los depósitos de sílice-hierro se tiene el depósito superficial de aglomerados de tamaño cercano a $1 \mu\text{m}$ con distribución de sales. En la Figura 82 se muestra la variación de las partículas de acuerdo a la influencia del campo eléctrico. La aplicación de campo eléctrico modifica la estructura de la partícula permitiendo ensanchamiento de la misma, crecimiento. Cuando se incrementa el tiempo e intensidad del campo eléctrico se tiene depósito de partículas de gran tamaño pero cuya altura se ve reducida. A mayor temperatura se comienza la consolidación de la estructura reduciendo la rugosidad superficial. El análisis más interesante se encuentra en la matriz del recubrimiento en donde se estudia la estructura final que adquieren las partículas de sílice depositadas.

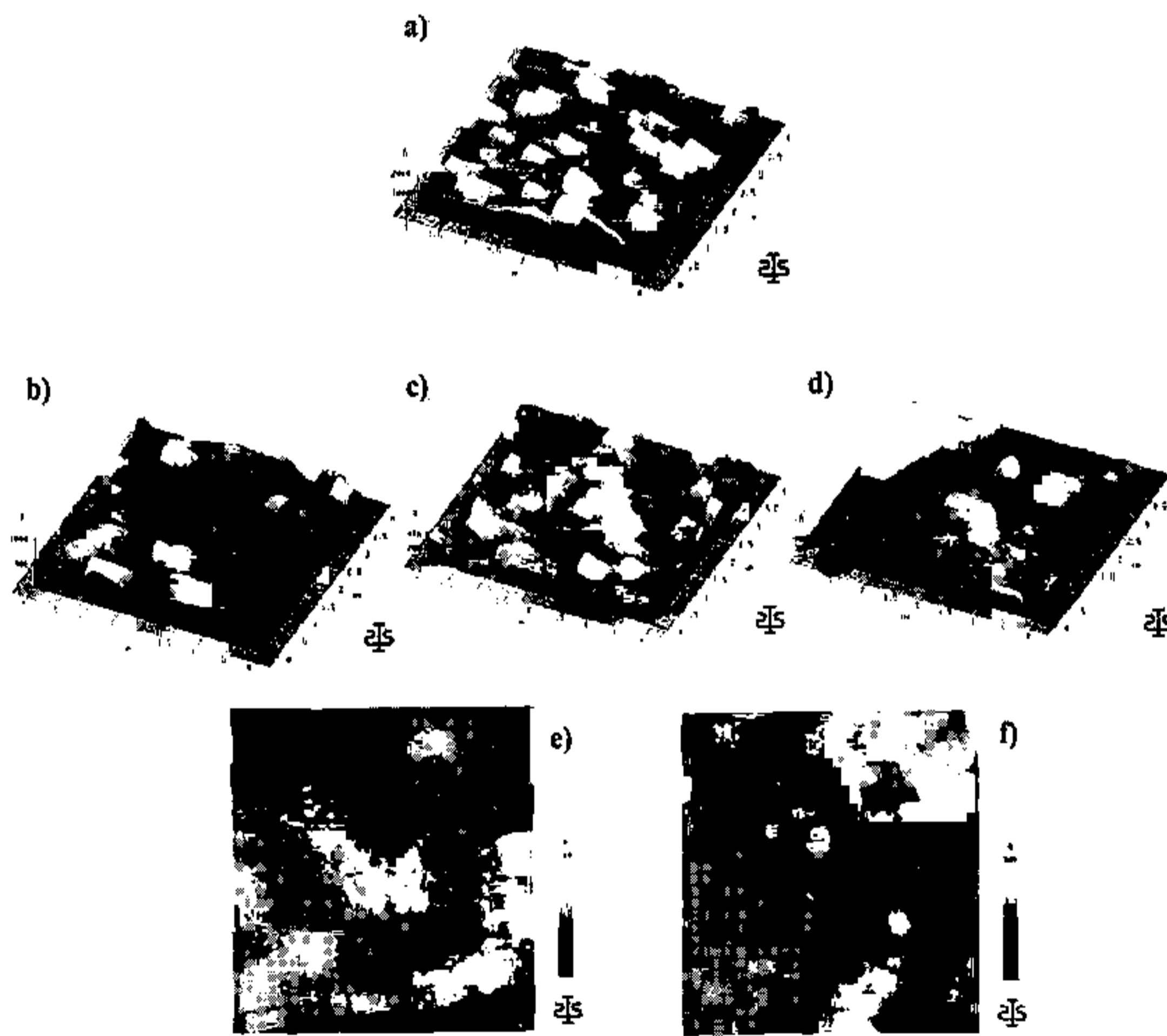


Figura 82. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Fe_2O_3 en recubrimientos después de 24 horas de su elaboración. a) Inmersión, y aplicando campo eléctrico de 1 V cm^{-1} ; b) 20 seg., c) 40 seg., y d) 60 seg. con tratamiento térmico a 100°C . Con campo eléctrico de 2 V cm^{-1} , e) 20 seg. y f) 40 seg. con tratamiento térmico de 200°C .

En los recubrimientos con eliminación de sales superficiales se logra apreciar variación en el tamaño de partículas depositadas. El depósito vía inmersión presenta un tamaño homogéneo de partícula con formación de cavidades irregulares y profundas, se puede observar, indirectamente, que la cohesión entre aglomerados es baja y la separación entre ellas es característica de la baja cohesión. De acuerdo a teoría, cuando el hierro es empleado para generar óxido in situ, no se puede predecir el comportamiento que dicho óxido tendrá en la matriz de sílice pero cantidades pequeñas de cationes trivalentes promueven la coagulación del sistema. De acuerdo a trabajos reportados en la literatura [92-94] se sabe que es posible obtener un material compuesto por lo cual se espera una combinación de partículas de diferente tamaño ya que el óxido de hierro es más pequeño en relación al coloide que sílice presente.

En las imágenes que se presentan en la Figura 83 se observa un crecimiento de partícula con la aplicación de campo eléctrico. Conforme se incrementa el tiempo de deposición (a 1 Vcm^{-1}) se tiene un aumento del tamaño del aglomerado y se observa la apariencia de material fundido debido a que se pierden los límites de grano entre los aglomerados depositados. A esta intensidad de campo eléctrico se tiene, al menos, un 100% de aumento en el tamaño del aglomerado. Cuando la intensidad de campo eléctrico aumenta se observa crecimiento en el tamaño del aglomerado depositado así como variación en el tamaño de las cavidades pero con combinación de aglomerados de tamaño diferente por lo cual se podría esperar mejor consolidación del material debido a la influencia del campo eléctrico y a la viabilidad de promover coagulación en la superficie del vidrio. El empleo de vidrio corning no fue usado con la finalidad de formar una celda electroquímica tomando la posición de electrodo (cátodo o ánodo) sino de placa de choque para los aglomerados presentes en la suspensión y, mediante redistribución de carga, alcanzar la electroneutralidad y, por consiguiente, la coagulación del material depositado. Se puede inferir que el campo eléctrico promueve la formación de un material compuesto al promover la formación de redes de sílice con la incorporación de hierro, a diferencia de los sistemas anteriores.

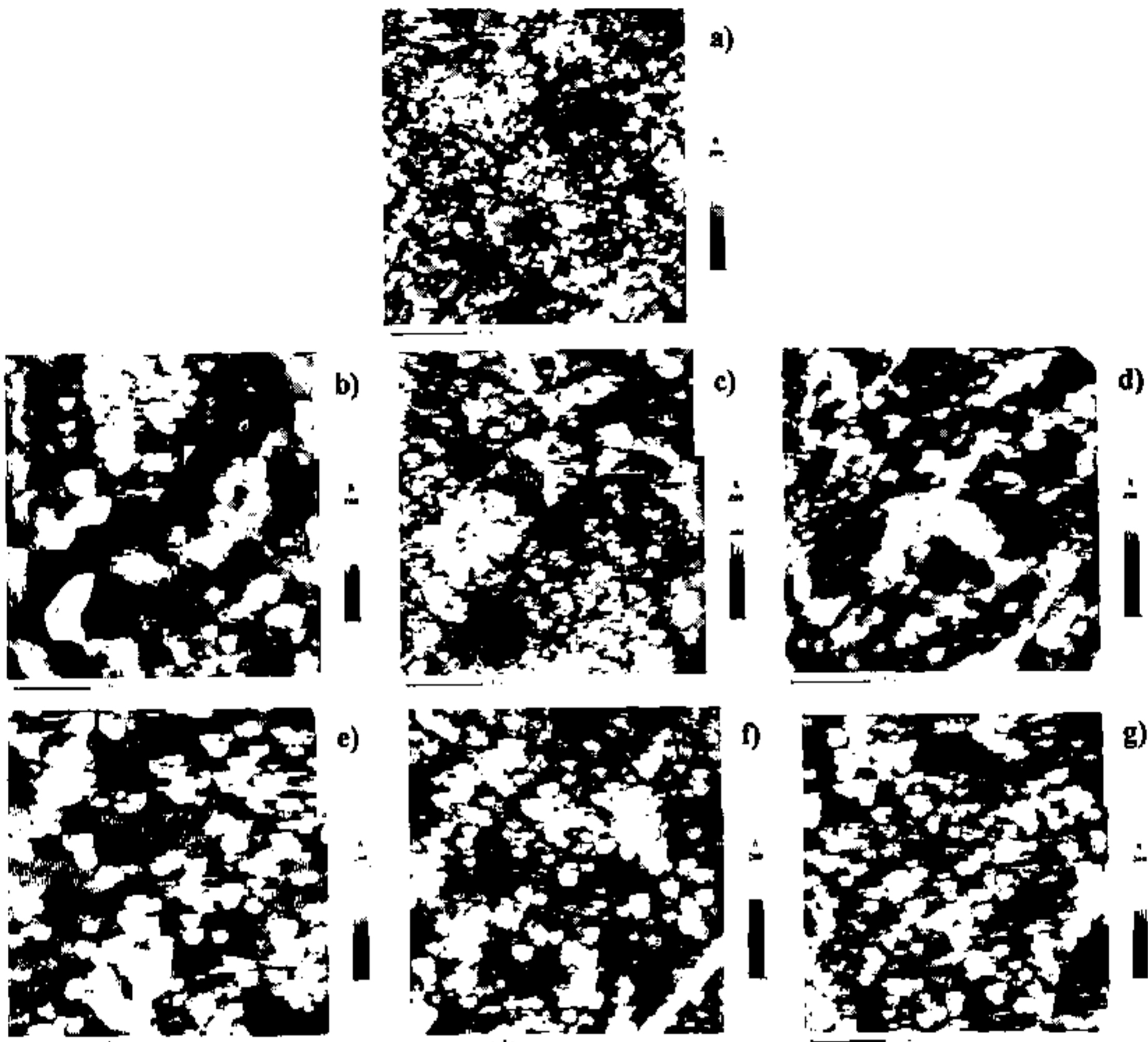


Figura 83. Micrografías de recubrimientos de Sílice-Fe₂O₃ mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100° C. a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm⁻¹; b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm⁻¹: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

4.4.4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En el análisis de este sistema se puede observar, en muestras obtenidas por inmersión, que se tiene la formación de pequeñas partículas superficiales, pero también se observa que la matriz muestra fracturas en las áreas analizadas con poros distribuidos en la superficie. Se puede observar que no se tiene relajación de esfuerzos y por consiguiente se promueven fracturas en el recubrimiento siendo éste efecto el de mayor viabilidad en la reducción de esfuerzos. En las imágenes obtenidas en MFA se mostró la formación de cavidades en el interior de la matriz, poros, las cuales pueden ser observadas en las micrografías que en la Figura 84 se presentan.

Obtención y caracterización de recubrimientos de sílice con aplicación de un campo eléctrico.

Cuando se aplica un campo eléctrico no se observan fracturas superficiales, Figura 85, se tiene la formación de una superficie estratificada sin poros en el caso de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} , cuando se incrementa el campo se generan ciertos poros pero sin mostrar fracturas y formación de estructuras con caras facetadas. En este último caso se tiene formación tanto de partículas como de estratos. Cuando el material es tratado térmicamente a 500° C se obtiene una matriz homogénea sin presencia de estratos pero con estructuras facetadas ricas en sodio, Figura 86.

En la Figura 87 se muestran los análisis químicos semicuantitativos para las muestras tratadas térmicamente a 100 y 500° C donde se observa que las partículas son, efectivamente, ricas en sodio.

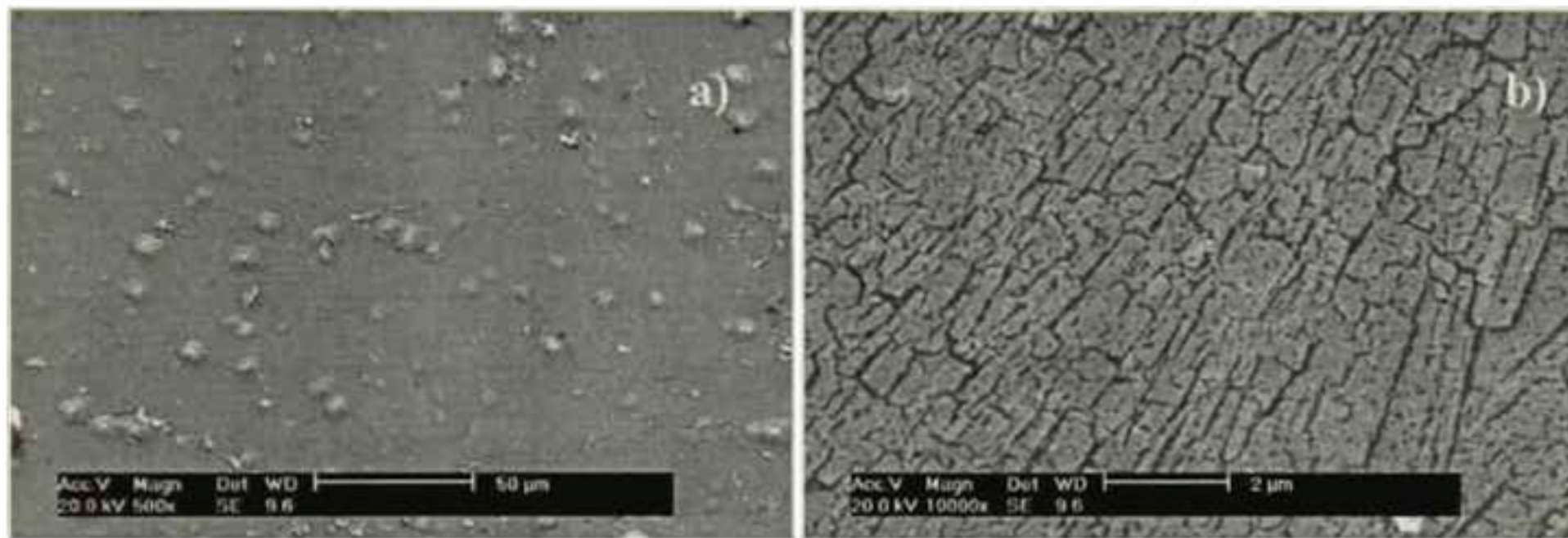


Figura 84. Imágenes de la muestra obtenida por inmersión a 100° C . a) 500 y b) 10000 aumentos. Térmicamente tratado a 100° C .

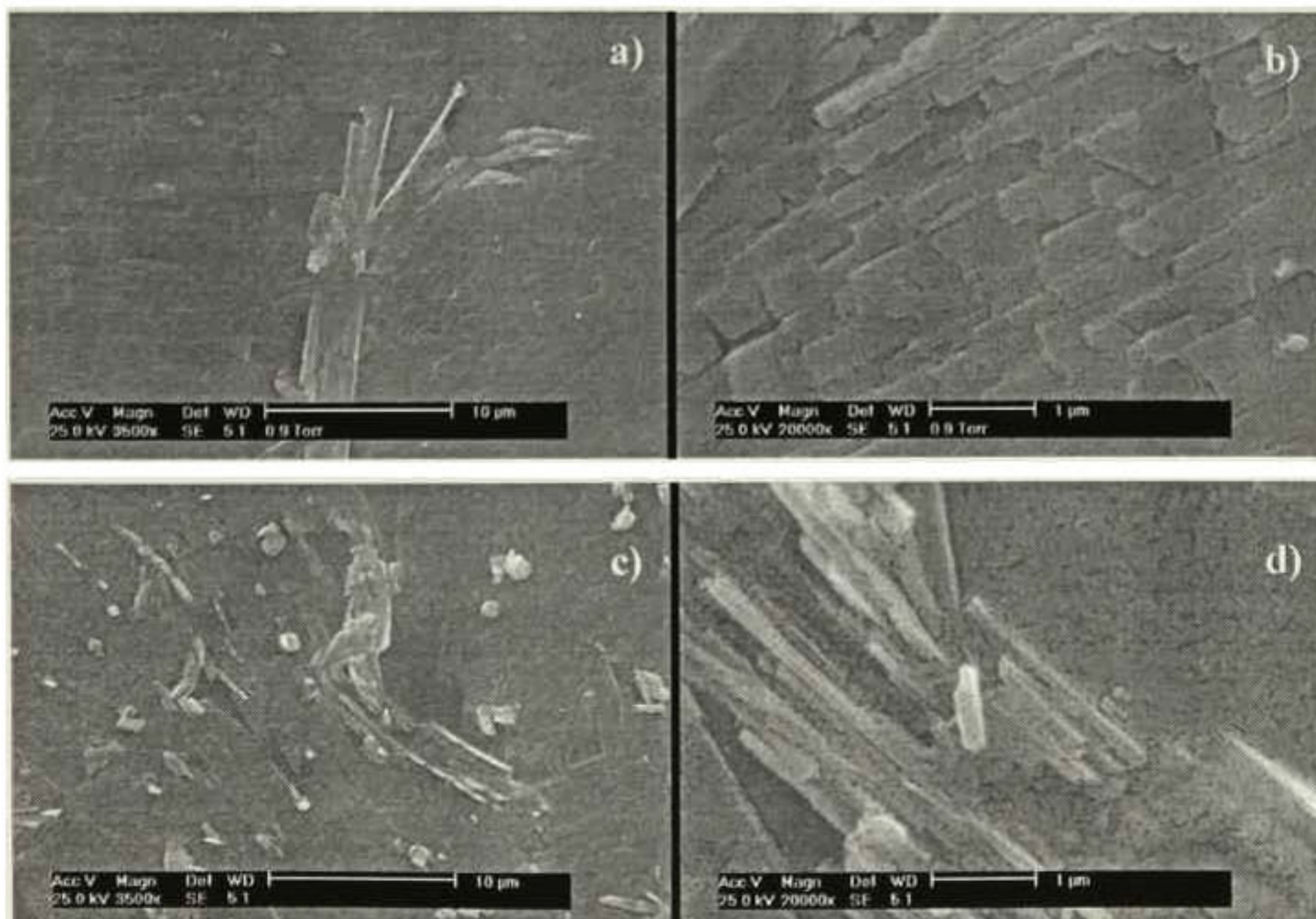


Figura 85. Imágenes SEM para el sistema sílice-hierro con aplicación de campo eléctrico. 1 V cm^{-1} , a) 3500 y b) 20000 aumentos; 2 V cm^{-1} , c) 3500 y d) 20000 aumentos. Térmicamente tratado a 100° C .

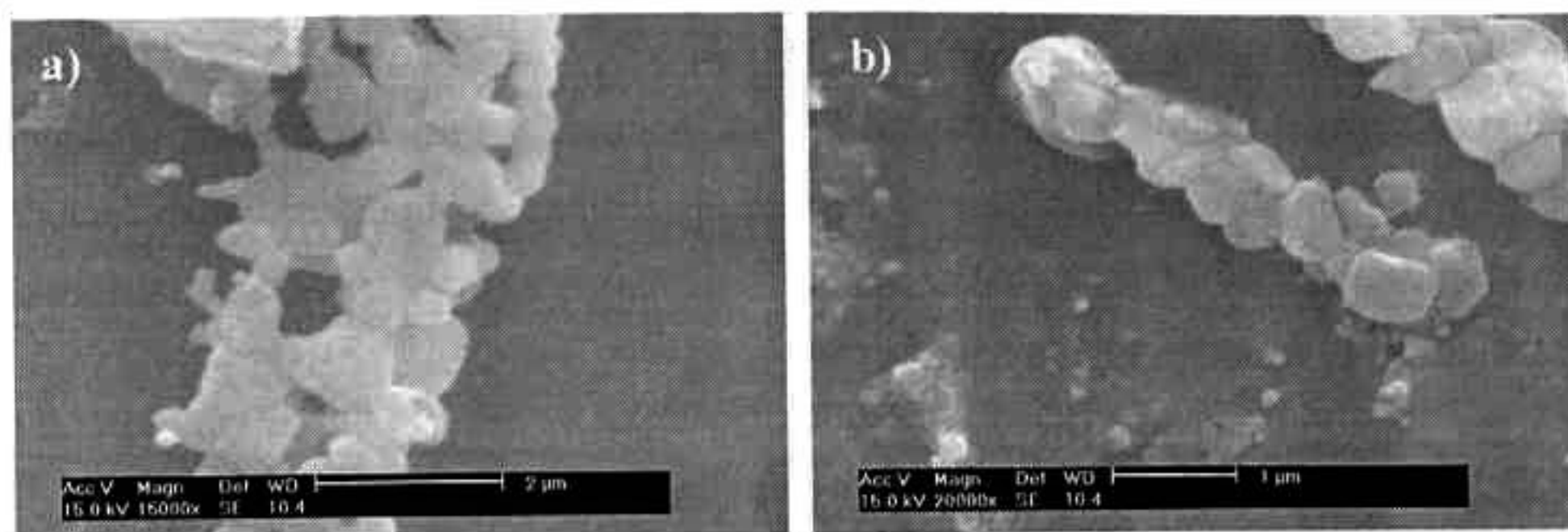


Figura 86. Imágenes SEM para el sistema sílice-hierro con aplicación de campo eléctrico y tratamiento térmico de 500° C. a) 1 V cm⁻¹ a 15000 aumentos, y b) 2 V cm⁻¹ a 20000 aumentos.

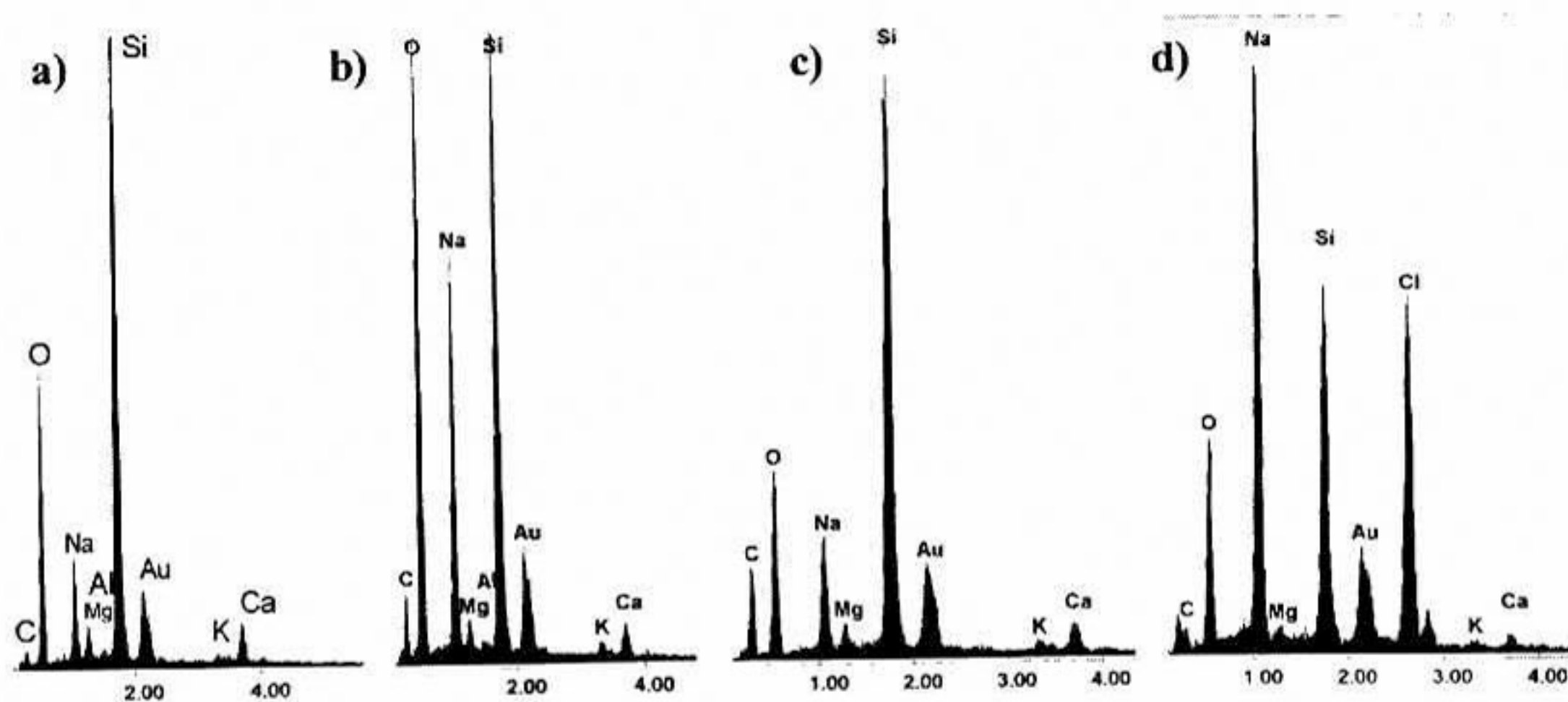


Figura 87. Análisis químico para el sistema sílice-hierro. Recubrimientos con tratamiento térmico a 100° C: a) inmersión, b) partícula formada con campo eléctrico. Con tratamiento térmico a 500° C: c) matriz y d) partícula con aplicación de campo eléctrico 1 V cm⁻¹

4.5 Sistema Sílice-Melaza.

4.5.1. Análisis de suspensiones.

4.5.1.1. Comportamiento eléctrico.

En este sistema se tiene inicialmente una intensidad de 470mA, con intensidad de campo eléctrico constante a 1 Vcm^{-1} , al igual que en el caso de la suspensión de sílice coloidal inicial. El depósito presenta una coloración ligeramente café, característica de la melaza a nivel macroscópico, se observa un incremento del depósito en función del tiempo sin desprendimiento de material, solamente se observó un ligero desprendimiento después de 450 segundos de depósito. Se puede observar que la intensidad de corriente disminuye, lo cual da indicios de que se tiene una acumulación de material en el substrato, disminuyendo la conductividad del mismo, haciéndolo más resistivo ya que adquiere una capa dieléctrica a su alrededor. Se tiene presencia de pequeñas burbujas en el depósito pero sin provocar pérdida visible de material ya que emigran a la superficie de la superficie en forma controlada. Al finalizar la prueba se tiene una temperatura ligeramente superior a 30°C y se puede notar una mejor adherencia al substrato de acero inoxidable considerando el gran espesor del depósito. Estas características lo hacen viable para una aplicación a gran escala sobre substratos metálicos. En la Figura 88 se tiene el diagrama para este sistema donde se observa un ligero hombro, que indica una ligera pérdida de material, pero mínima cantidad.

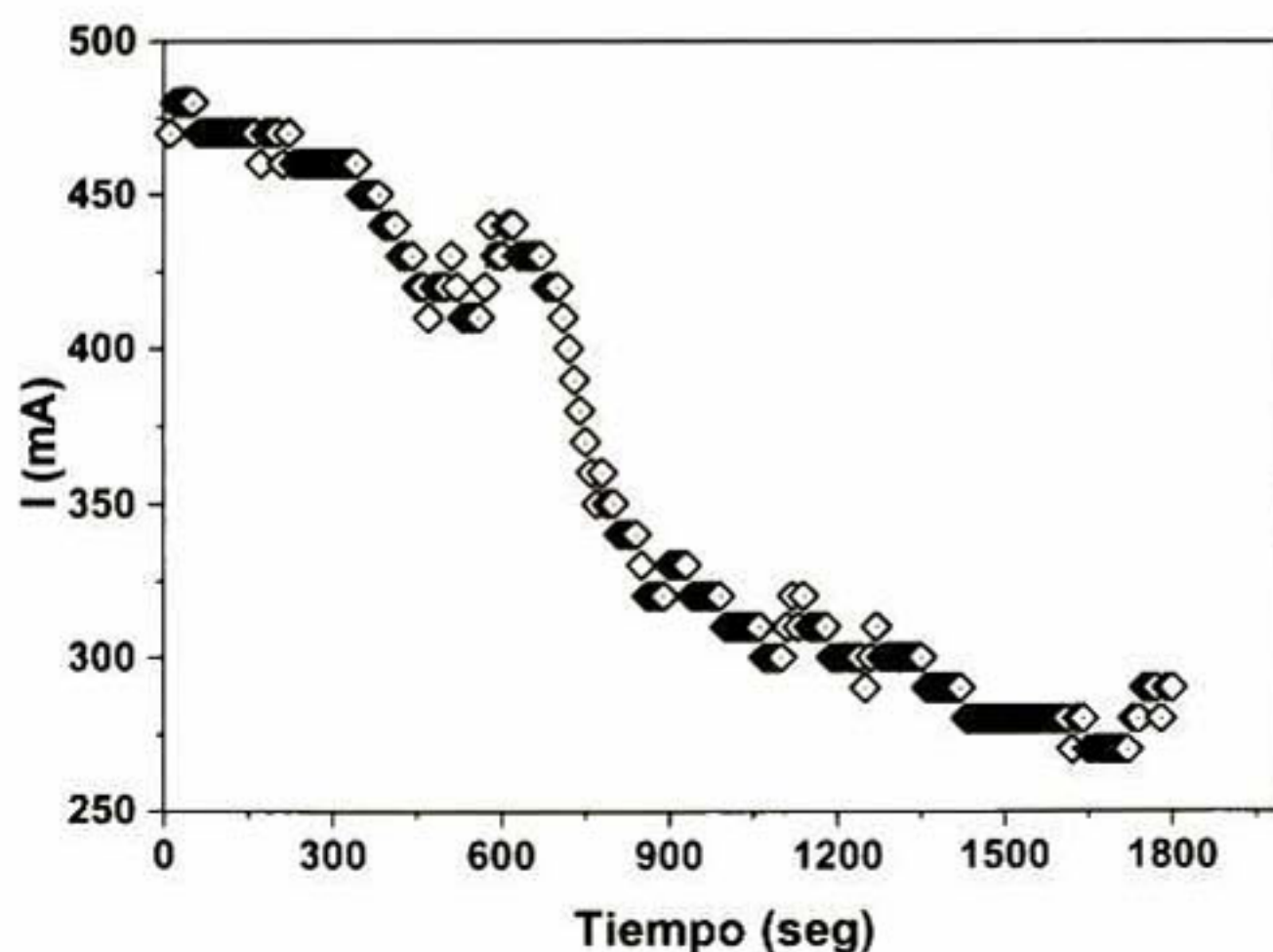


Figura 88. Comportamiento eléctrico de la suspensión de SiO_2 -Melaza.

4.5.1.2. Potencial zeta.

Cuando se parte de una suspensión con un contenido de 5.20 g/L de melaza, se observa una coloración ligeramente café. Se realizaron adiciones de 1 gr. de melaza disuelta en 1 mL de agua destilada para facilitar la incorporación del aditivo a la suspensión de sílice. En cuanto se dispersa la solución de melaza en el material de sílice se presentan aglomerados de color ligeramente blanco, esto se debe al cambio repentino de pH y la superficie del aglomerado se rodea espontáneamente de iones OH^- y la aplicación de campo eléctrico pudiese, en combinación con la basicidad del medio, existir una ruptura del anillo orgánico de la sacarosa, principal componente de la melaza. En la técnica ESA solamente se aplica alta frecuencia para promover que los aglomerados emitan ondas sonoras, pero el proceso de obtención de recubrimientos con campo eléctrico hace posible el comportamiento descrito. El rompimiento de anillo proporciona origen carbonos con grupos hidroxilos terminales los cuales, mediante polimerización nucleofílica y/o electrofílica con sílice, pueden formar parte de la estructura de la matriz. De acuerdo con los resultados del comportamiento eléctrico, es posible esta interacción en la matriz ya que se tiene un depósito continuo con incremento de la resistencia del sistema, observándose reducción de la conductividad, como se observa en la Figura 89. Se nota también un crecimiento en el tamaño de partícula lo cual dificulta su desplazamiento requiriendo de menor potencial para alcanzar la coagulación. La presencia de melaza en el sistema muestra que se puede obtener un buen depósito sin el peligro que representa un incremento de la conductividad (acompañada de un incremento en la intensidad de corriente) para el operador así como daños en los depósitos por la presencia de burbujas y por tanto estos problemas pueden ser controlados.

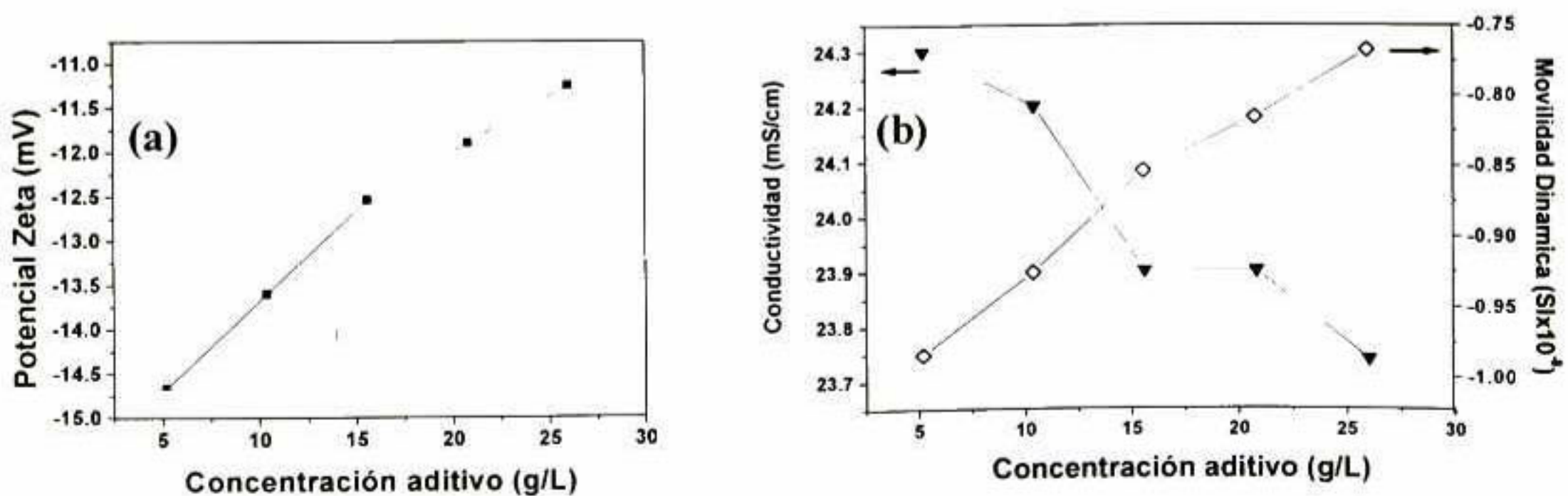


Figura 89. Efecto del incremento de Melaza al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.

4.5.2. Análisis de polvos.

4.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En este sistema se comenzó por estudiar el comportamiento térmico de la melaza. Esta muestra se dejó secar a temperatura ambiente, cantidad mínima, para el análisis y así reducir el contenido de agua en la muestra. Se tiene evaporación de agua residual aproximadamente a 132° C, y un cambio químico que se refleja por la energía adsorbida por la muestra esto pudiese ser relacionado a la separación de los diferentes componentes de la melaza y descomposición de la mayoría de ellos. Mettler Toledo reporta que la azúcar amorfa presenta una fusión entre 170 y 180° C en forma anhidra y para la sacarosa ocurre una descomposición entre 170 y 186° C, en la Figura 86a se observa que se tiene un hombro entre 164 y 186 ° C el cual se atribuye precisamente a la descomposición de la sacarosa ya que la melaza contiene un aproximado de 60% w/w de este compuesto. A 202° C se presenta un pico predominante, pero su intensidad es baja por lo que puede tratarse de una posible caramelización, en la literatura no se encontraron datos para los componentes de la melaza a estas temperaturas. La mayoría de los componentes presentan cambios estructurales tal como descomposición, antes de alcanzar los 195° C.

Una vez realizado el termograma de la melaza, se procede al estudio del sistema sílice-melaza. En este caso se realiza un ADSC con el objetivo de evaluar y separar los procesos físicos y químicos (reversibles e irreversibles) debido a la complejidad del sistema. En el análisis de los resultados para procesos irreversibles se detecta un proceso cercano a los 58° C que se relaciona a un proceso endotérmico y por la cantidad de energía de activación se trata de una evaporación de agua residual en la sílice pero sin formar un enlace directo. A 167° C se localiza un pico endotérmico con una energía de activación alta (arriba de 1000kJ), lo que indica un proceso

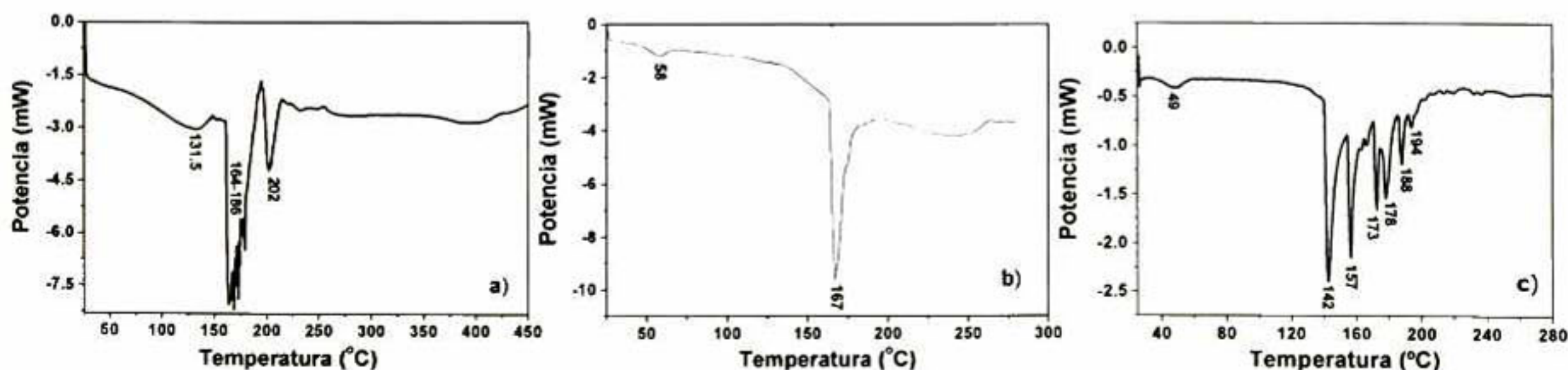


Figura 90. Termograma DSC de polvos. a) Melaza; SiO₂-Melaza b) antes y c) después de aplicar un campo eléctrico

químico y por tanto se atribuye a formación de enlaces Si-O, Figura 90b. A esta temperatura se considera que se tiene un reacomodo de los átomos de Si y O, originando un sinterizado del material. Comparando con el termograma del reactivo melaza se puede mencionar que se tiene una homogenización del sistema al registrarse solamente un pico endotérmico lo cual infiere una integración de la melaza a la estructura de sílice.

En los polvos estudiados después de la aplicar un campo eléctrico a la suspensión se observa un desdoblamiento del pico principal en varios mas, Figura 90c, se puede observar la influencia directa del campo sobre la melaza, se tiene la presencia de picos endotérmicos a 142, 157.5, 173, 188 y 194° C. De Acuerdo a la Tabla 10, varios compuestos presentes en la melaza tienen puntos de ebullición o fusión en este intervalo de temperatura, pero también se tiene la descomposición de la sacarosa en el intervalo mencionado. El efecto del campo eléctrico en el sistema es la reorientación de partículas susceptibles de polarización donde la proximidad de dos polos de mismo signo se repele uno a otro y de esta forma se promueve una separación de los diferentes compuestos de la suspensión, por ello se presentan diferentes picos endotérmicos.

4.5.2.2. Difracción de Rayos X (DRx).

En los sistemas empleados se agregaron cantidades mínimas de aditivo, por lo cual su análisis mediante difracción de rayos X no proporciona cambios en estructura de la sílice cristalina debido al aditivo solamente para el caso de melaza se logran observar dos estructuras cristalinas: sacarosa y fructosa, ya que se tiene 1g de este aditivo por cada 192 mL de suspensión. En la Figura 91 se muestra el difractograma correspondiente al sistema sílice-melaza. Se puede observar que se tiene señales de las líneas de difracción correspondientes a sacarosa, fructosa y oxido de silicio amorfo. La cantidad de sacarosa, 60% contenido en peso de melaza hace posible su identificación, así como fructosa. La fructosa se obtiene por la hidrólisis de la sacarosa con ácidos o enzimas.

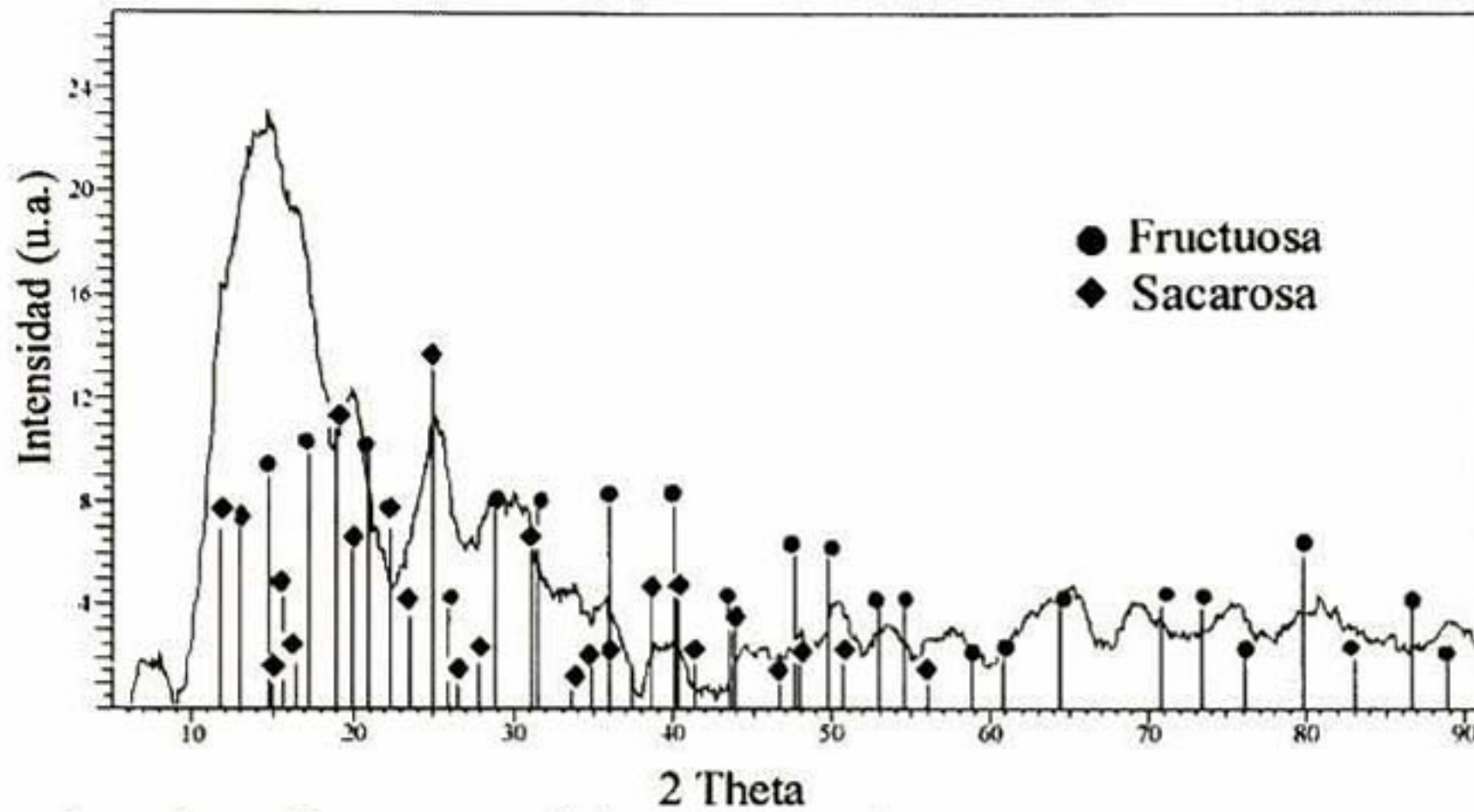


Figura 91. Difractograma de la suspensión de SiO₂-Melaza con los correspondientes patrones de difracción correspondientes a sacarosa, fructosa y óxido de silicio amorfo.

4.5.3. Recubrimiento de sustratos conductores: Espectroscopia de descarga de chispa (GDS).

En el sistema sílice-melaza se tiene un comportamiento diferente a los sistemas descritos con adición de cationes. En primera instancia se presentan los recubrimientos obtenidos sobre placa de cobre empleando una intensidad de campo eléctrico de 0.24 V cm^{-1} para el electrodeposición. Por una parte se observa un recubrimiento irregular cuando no se aplica un campo eléctrico desde la superficie del recubrimiento a la interfase película-sustrato, Figura 92a, y por otra parte se tiene

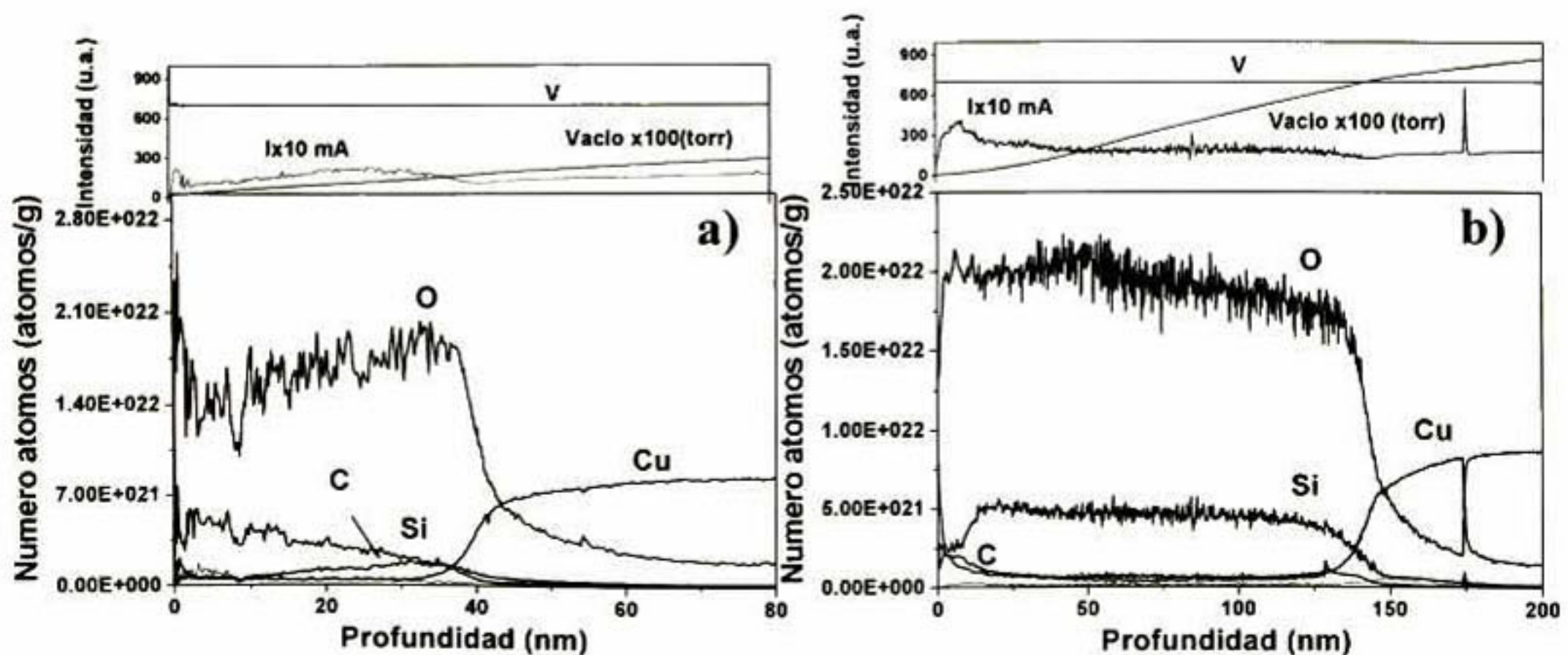


Figura 92. Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-melaza sobre cobre, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.

una interfase película-sustrato enriquecida en oxígeno, debido a la combinación con carbono formando carbonatos.

La presencia de poros en el material permite que se establezca un diferencial de potencial entre los electrodos del equipo (GDS) haciendo posible la evaluación del recubrimiento. La aplicación de campo eléctrico promueve la formación de recubrimientos homogéneos que mantienen la relación de átomos silicio-oxígeno constante sin presentar un incremento considerable en la concentración de carbono en la interfase; solamente se presenta en la superficie, en los primeros 10 nm, debido a la reacción existente entre Na_2O y CO_2 ambiental, Figura 92b. Se mantiene una relación de 4 oxígenos por cada silicio en todo el espesor del recubrimiento.

Los depósitos sobre acero inoxidable se obtuvieron con campos eléctricos mayores (1 y 2 Vcm^{-1}) debido a la estabilidad y baja reactividad del sustrato.

En cuanto al sistema sílice-melaza se observa un comportamiento parecido al hierro donde la aplicación de campo eléctrico permite un depósito homogéneo, Figura 93b. La relación Si-O se mantiene en el recubrimiento en tanto que en ausencia de campo eléctrico no se puede atribuir una relación atómica a dichos elementos. En la Figura 93b se muestran los perfiles de composición “homogéneos” para los recubrimientos obtenidos bajo la influencia de campo eléctrico depositado sobre acero.

Cabe mencionar que los resultados presentados se observaron en recubrimientos térmicamente tratados a 300°C debido a que las muestras elaboradas a 100°C presentaron doblez en el sustrato imposibilitando la obtención de datos de composición.

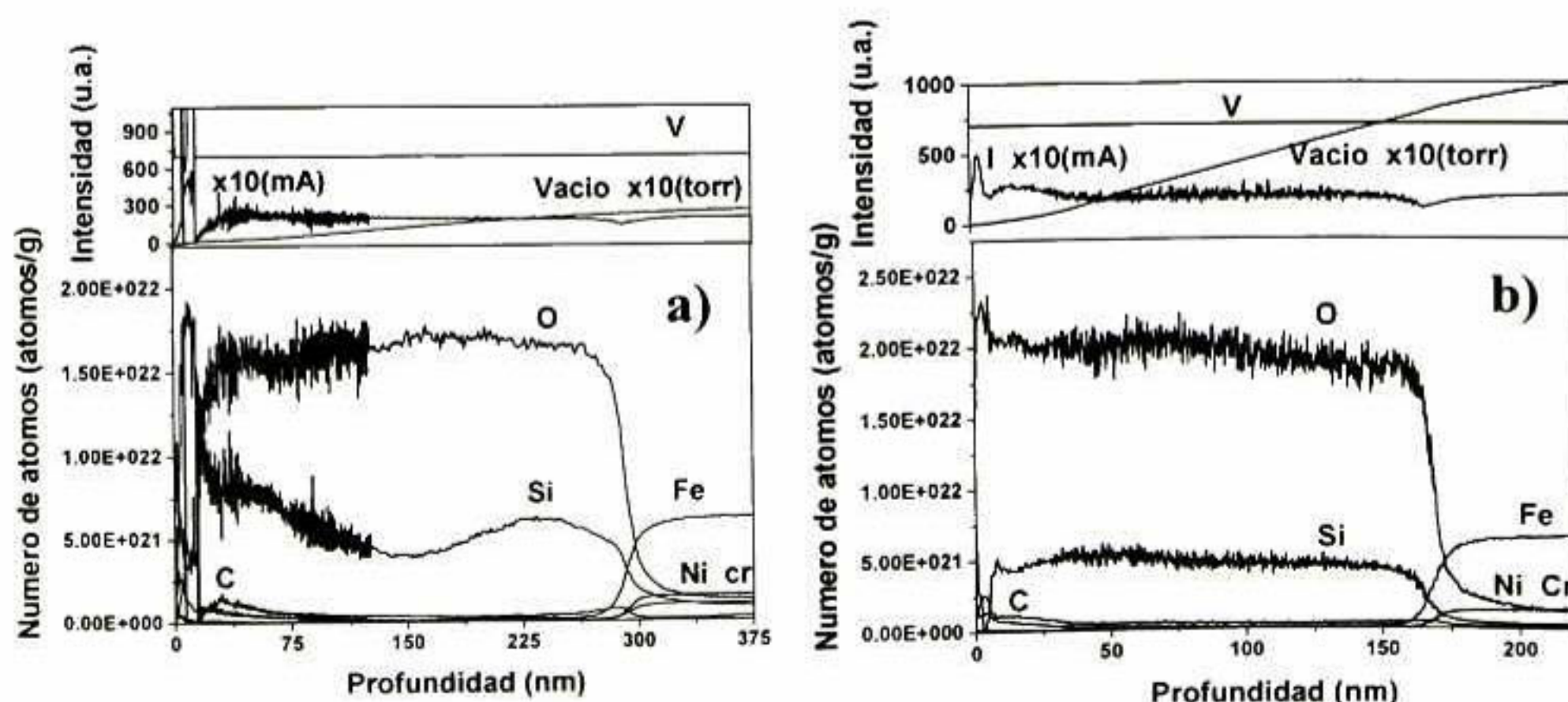


Figura 93. Diagramas QDPs para los recubrimientos de sílice-melaza sobre acero, a) sin campo eléctrico, y b) con campo eléctrico.

4.5.4. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de voltaje.

4.5.4.1. Espectroscopia UV-Visible.

Se realizó un análisis de la absorción en el intervalo de luz visible que presenta el material de sílice en presencia de este compuesto orgánico que proporciona una ligera coloración al recubrimiento. Como se había mencionado anteriormente, la melaza contiene diversos compuestos en su formulación, por ello es necesario la evaluación en el intervalo visible a pesar de no contener algún elemento de transición responsable de la absorción UV en la formula de sacarosa, compuesto principal. Se puede observar, en la absorción UV-Vis para el proceso de inmersión, que en ausencia de campo eléctrico no se presenta hombro característico de absorción, pero cuando se aplica tanto el campo eléctrico de 1 y de 2 V cm^{-1} se observa un hombro entre 425 y 560 nm, debido a la complejidad de la composición de la melaza y a la posible descomposición de moléculas no se puede atribuir directamente este hombro de absorción a un compuesto específico pero si se debe recordar que proporciona una coloración café al sistema, Figura 94. Se aprecia una diferencia notable en los espectros cuando se aplican dos diferentes intensidades de campo eléctrico. Esto significa que puede haber ordenamiento o formación de nuevas especies en la suspensión así como variación en el tamaño de aglomerados depositados.

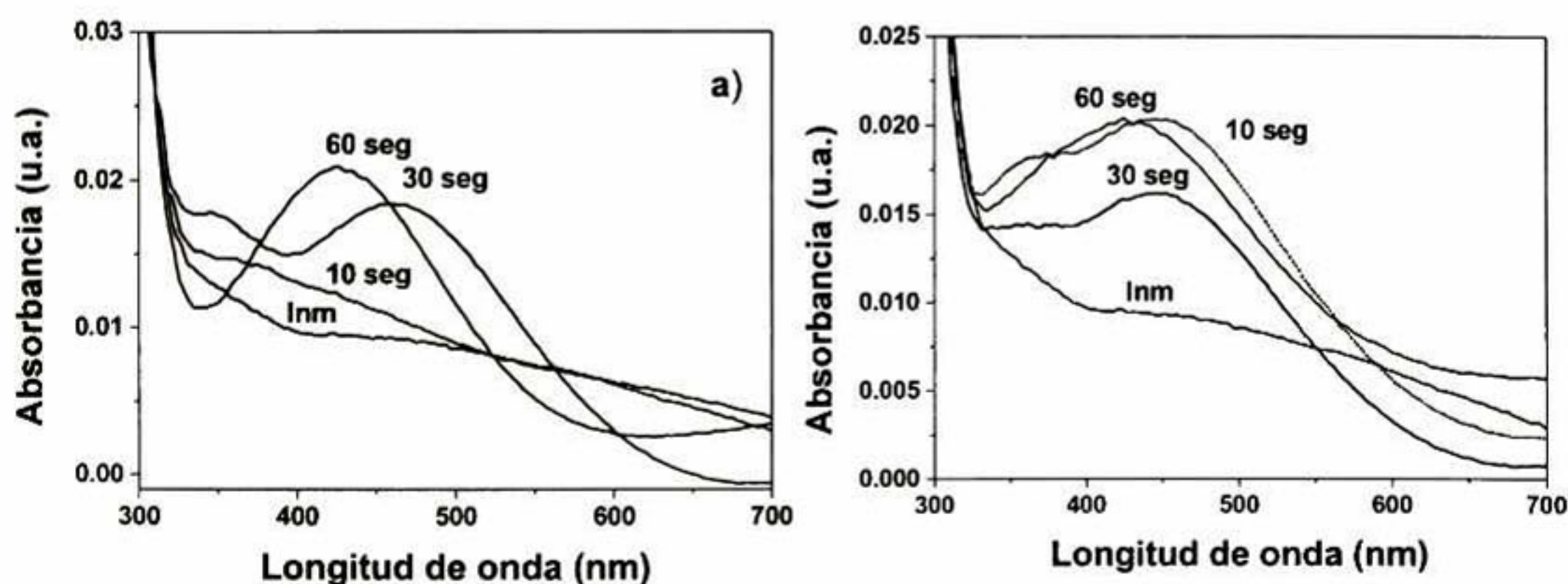


Figura 94. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice-melaza obtenidos por inmersión y con la aplicación de campos eléctricos de: a) 1 V cm^{-1} y b) 2 V cm^{-1}

4.5.4.2. Microscopia Óptica.

En este sistema se observa una incorporación completa de la melaza a la suspensión de sílice por ello es viable la obtención de recubrimientos homogéneos y transparentes. Para los

recubrimientos elaborados por inmersión es posible observar estructuras semidendríticas así como poros superficiales microscópicos. Se aprecian cavidades profundas que reducen la homogeneidad del recubrimiento. Por otra parte, el recubrimiento elaborado vía electrodeposición se observa la formación de estructuras tipo hojas en toda la superficie con distribución de puntos que aparentan porosidad superficial. En el caso de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} es posible obtener una reducción de cavidades superficiales conforme se tiene incremento en el tiempo de depósito. Para la aplicación de campo eléctrico 2 V cm^{-1} se puede observar que las estructuras semidendríticas presentan menor tamaño en relación al campo de menor intensidad

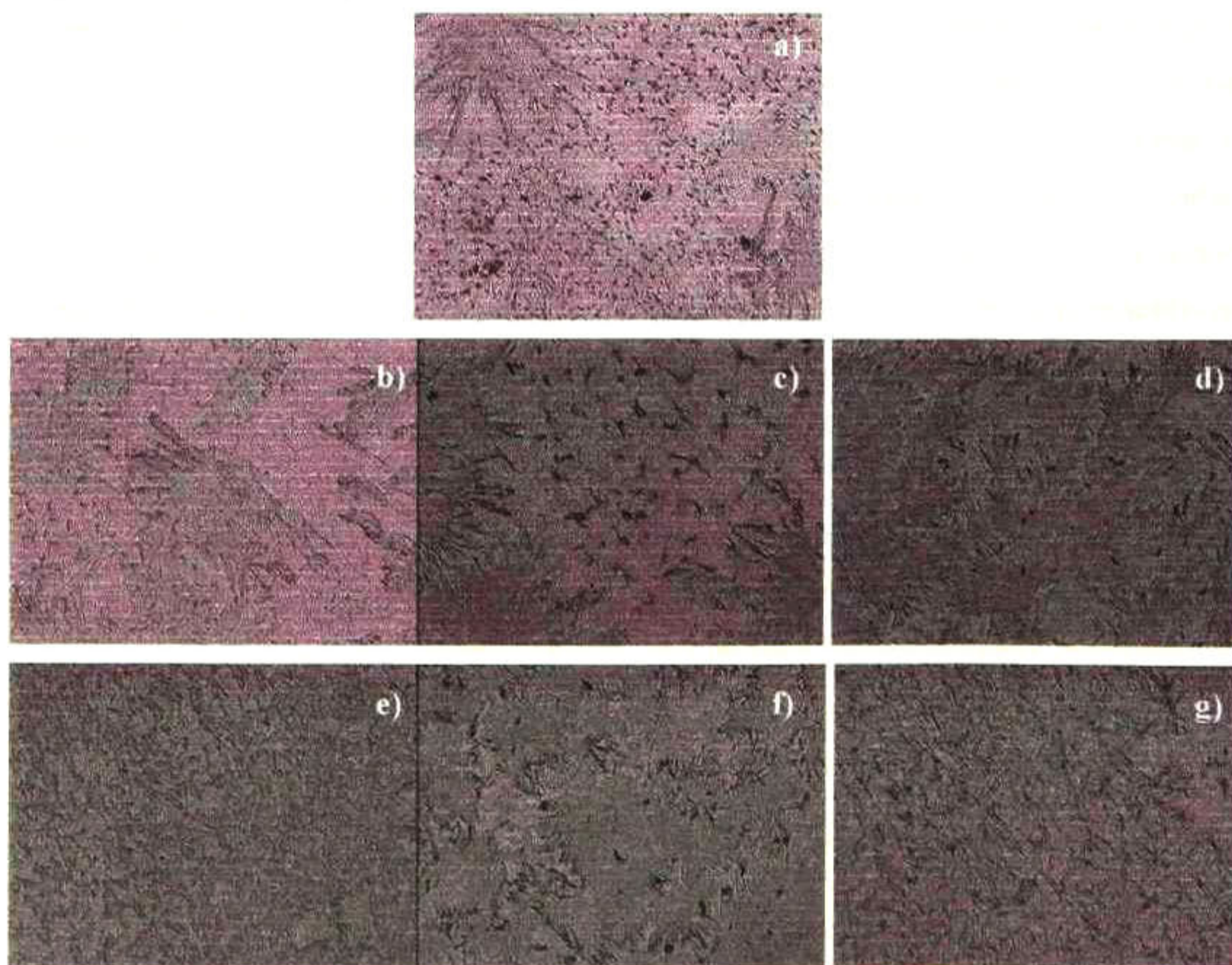


Figura 95. Micrografías de recubrimientos de Sílice-Melaza. a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 100° C .

4.5.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En el sistema sílice melaza se puede observar ligeras variaciones en el tamaño de las partículas depositadas, el cambio importante en este sistema es el ordenamiento de las partículas sobre el

sustrato y por lo tanto la estructura final será determinada por el ordenamiento promovido por este aditivo. En ausencia de campo eléctrico se obtienen formaciones irregulares de partículas con cavidades extensas, la aplicación de campo promueve una mejor distribución de material en la matriz permitiendo reducción en la extensión de cavidades y la formación de cúmulos esféricos.

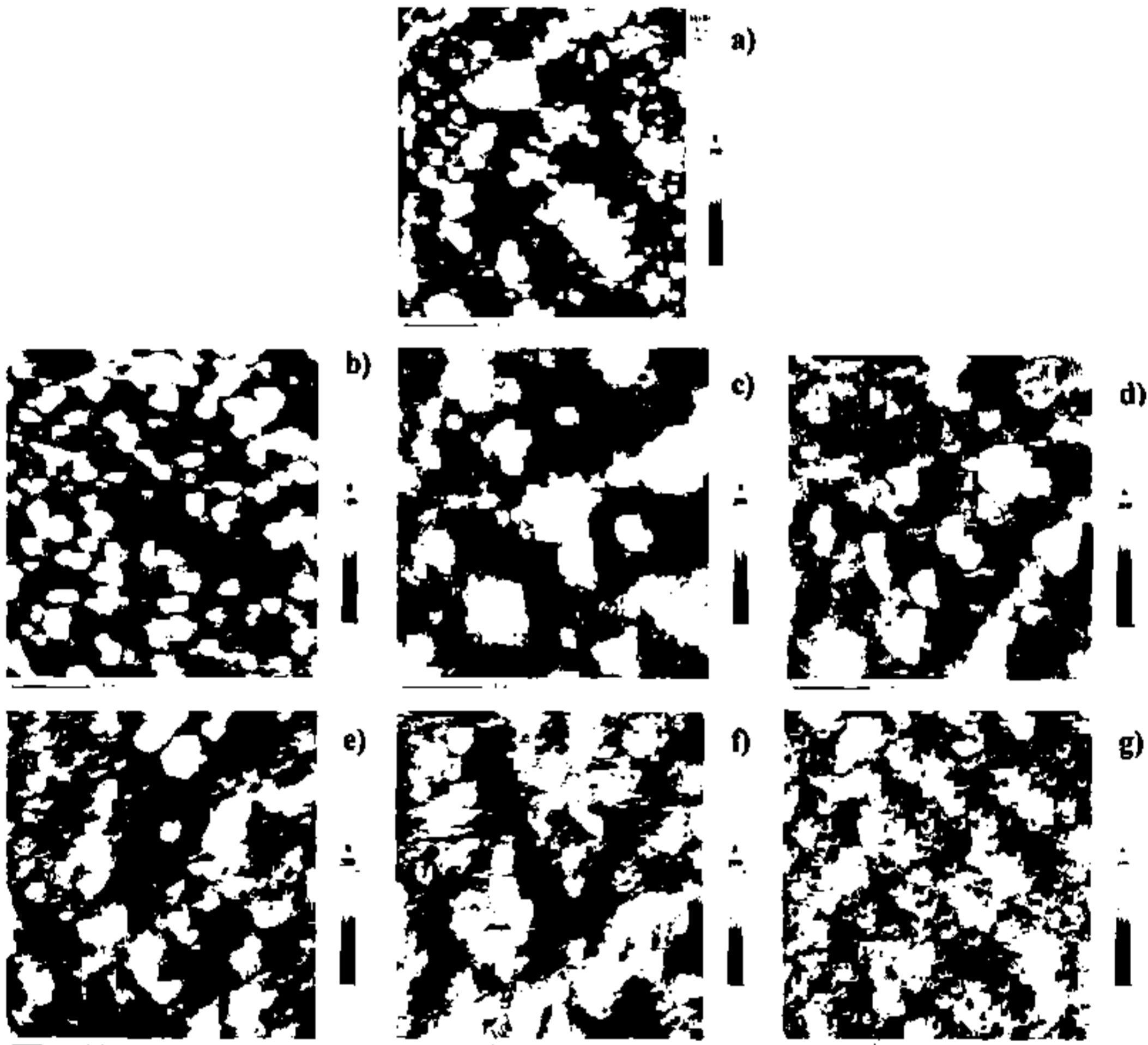


Figura 96. Micrografías de recubrimientos de Sílice-Melaza mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplico un tratamiento térmico de 100° C. a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm⁻¹: b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm⁻¹: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

Se observa que los cúmulos adquieren forma tipo racimo de uva a mayores campos eléctricos y tiempo de deposición reduciendo la porosidad y mejorando la uniformidad final del recubrimiento. En este sistema la melaza reduce la formación de materiales iónicos en el medio, de acuerdo al comportamiento eléctrico mostrado anteriormente, aumentando la resistencia

debido a la formación de recubrimiento dieléctrico cuyo resultado final es la homogenización del recubrimiento con mejor adherencia de este a los sustratos metálicos. La aplicación de un potencial puede permitir el desdoblamiento del anillo orgánico aumentando la cantidad de grupos OH terminales disponibles para la reacción de polimerización de la sílice. Por ello se propone este mecanismo como el responsable de la homogeneidad y propiedades de los recubrimientos de sílice-melaza.

4.5.4.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En el caso de melaza se analizaron recubrimientos a 100° C y 500° C por dos razones: 1) en la primera temperatura se realiza el secado del material además ser la temperatura superior a la temperatura de caramelización de algunos componentes de la melaza, y 2) a 500° C se registra un cambio de color debido a cambios estructurales del compuesto orgánico presente relacionado a calcinación de los componentes orgánicos. Se debe recordar que en el caso de materiales orgánicos del grupo de los azúcares se presenta una caramelizado además de ser factible el proceso de calcinación del material generando carbono residual. El carbono, dentro de la matriz, presenta efectos ópticos que pudiesen ser empleados para una aplicación posterior.

En el caso de inmersión se presentan las muestras tratadas a 100° C donde se tiene apariencia uniforme en la superficie sin formación de cavidades que aparentan poros, en acercamientos subsecuentes fue posible observar relieves menores de 0.5 micrómetros con lo que se puede considerar la formación de recubrimientos homogéneos, Figura 97.

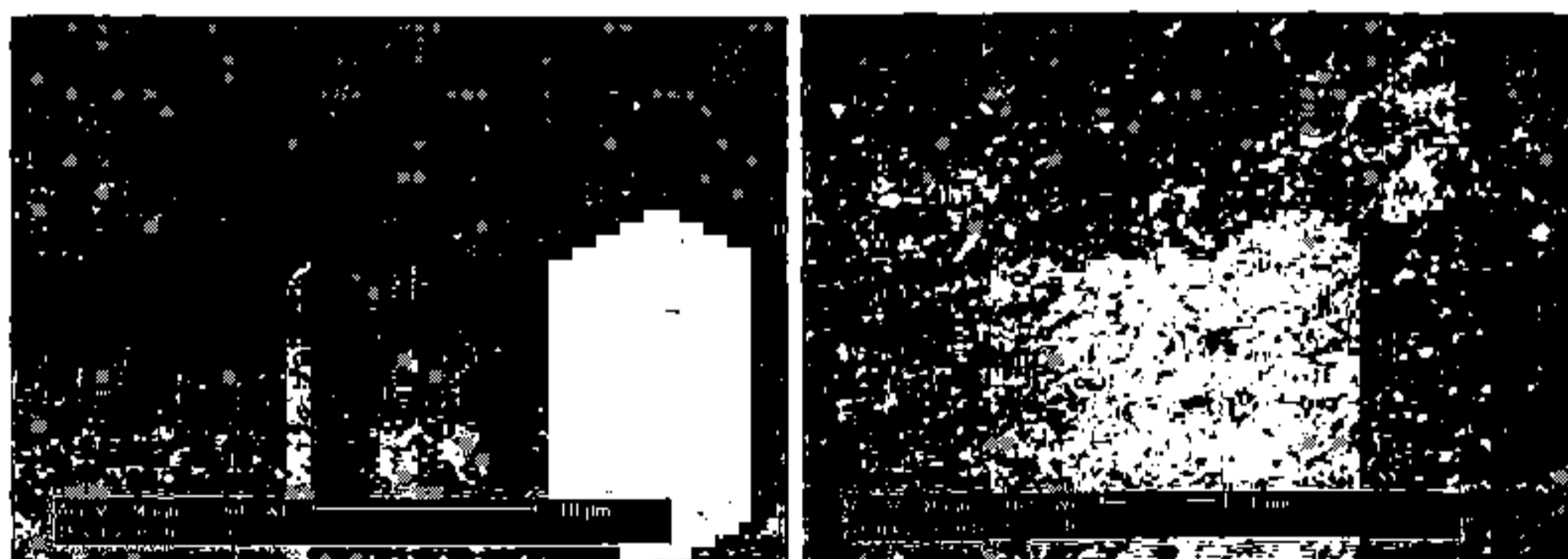


Figura 97. Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza por inmersión tratada a 100° C. a) 3500 y b) 20000 aumentos.

Cuando se aplica un campo, Figura 98, se mejora la apariencia del recubrimiento donde no se tiene presencia de huecos en la superficie y que inclusive, a mayores aumentos, se observan pequeñas partículas así como cavidades pero con mejor apariencia. Se presentan las muestras obtenidas a 1 V cm^{-1} . Anteriormente se observó que a esta intensidad de campo eléctrico se puede esperar una distribución con mayor uniformidad debido a que el campo eléctrico permite el reacomodo de partículas o cúmulos sin proporcionar una excesiva velocidad a las mismas durante la obtención de depósito.

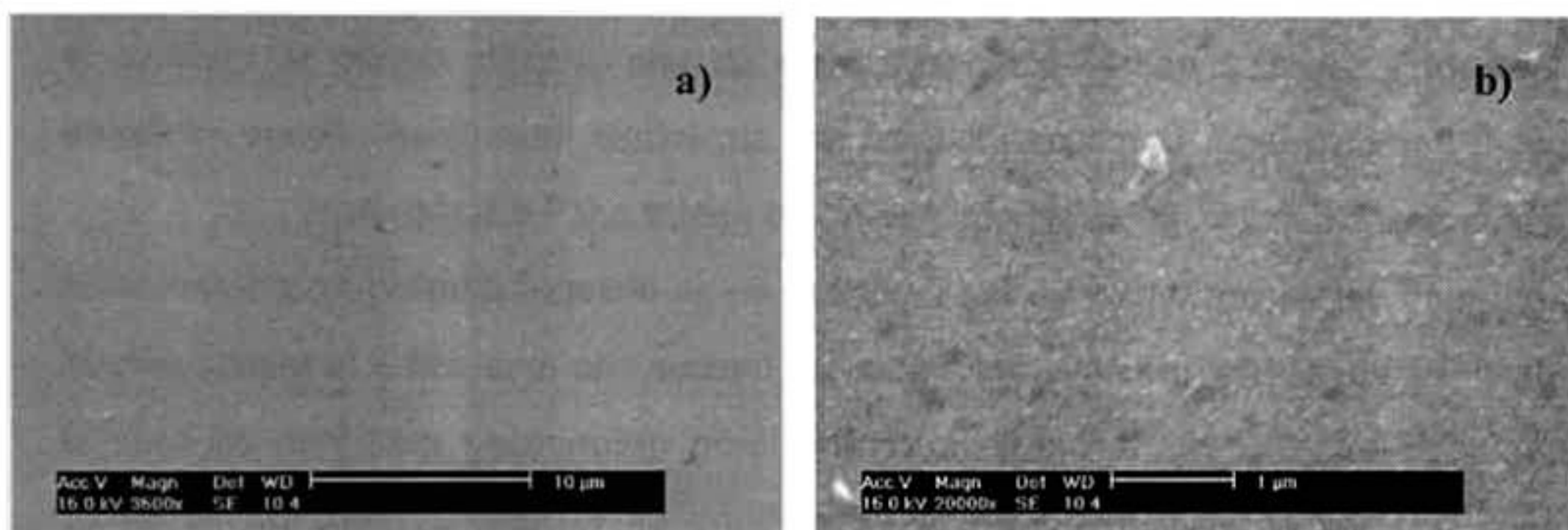


Figura 98. Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} tratada a 100° C . a) 3500 y b) 20000 aumentos.

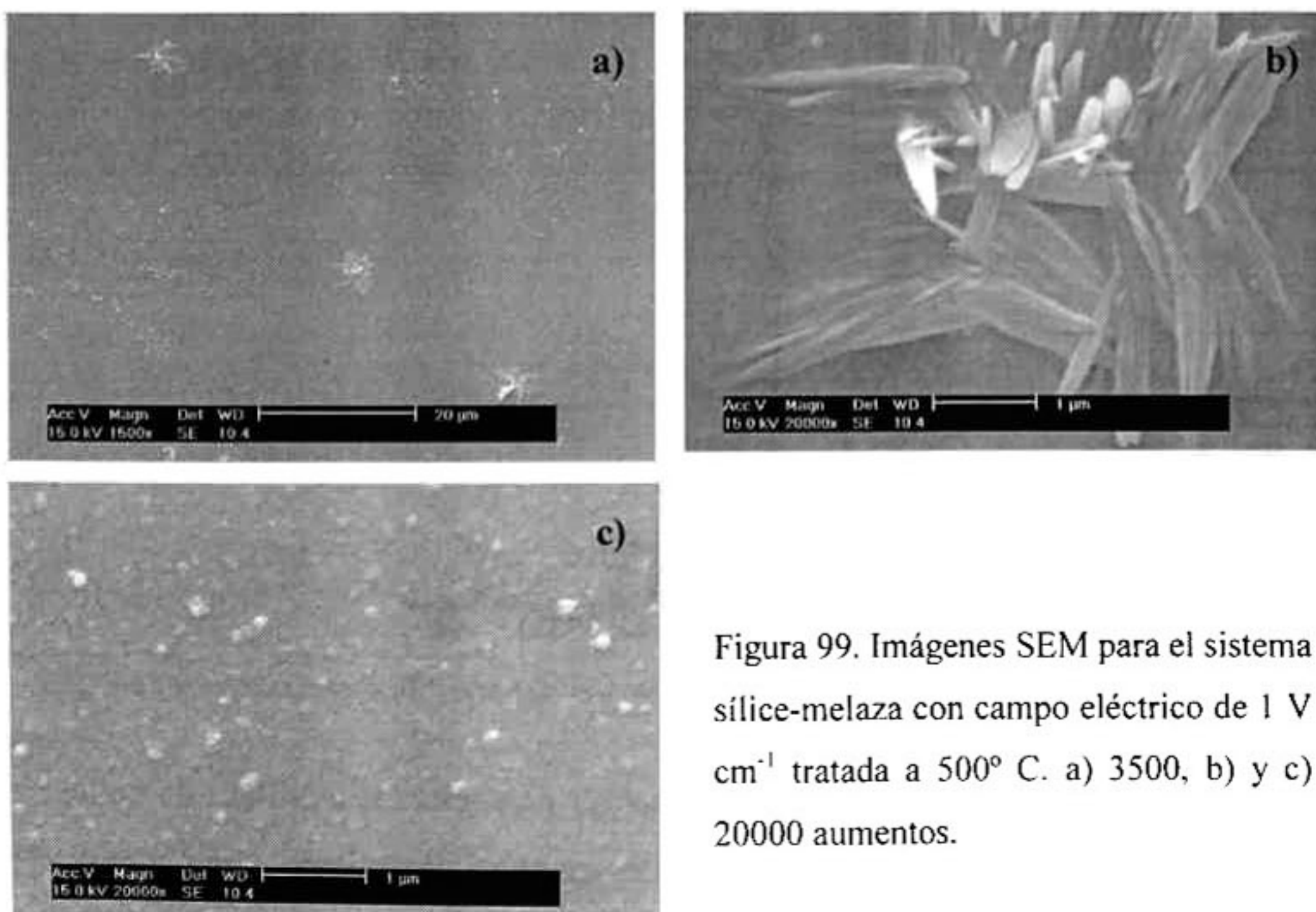


Figura 99. Imágenes SEM para el sistema sílice-melaza con campo eléctrico de 1 V cm^{-1} tratada a 500° C . a) 3500, b) y c) 20000 aumentos.

En este caso se puede determinar que el campo eléctrico no tendrá mayor efecto en la formación de partículas de gran tamaño o cúmulos de partículas superficiales para el caso de empleo de melaza ya que este compuesto mantiene estable a la suspensión de trabajo durante la aplicación de campo eléctrico reduciendo la formación de compuestos iónicos.

Cuando se tiene un tratamiento térmico a 500° C (Figura 99) para la muestra con campo eléctrico (1 V cm⁻¹) se observa la formación de pequeños cúmulos de material, distribuidos en toda la muestra pero el número de los mismos es muy bajo, se puede observar que se trata de pequeñas laminillas con caras facetadas unidas en un extremo a la matriz.

La unión de laminillas provoca que el material emerja en una cúspide donde se observa la presencia de sales. Por otro lado, la matriz presenta una superficie homogénea donde se tienen pequeñas partículas depositadas en la superficie de tamaño menor a 0.5 micrómetros.

En el análisis químico semicuantitativo de las muestras no se observó cambio en composición química al analizar las zonas oscuras que aparentan ser huecos con respecto a la matriz para el caso de inmersión en los 100° C. Así que la composición química se mantiene en toda la superficie, Figura 100. Se observa la presencia de carbono en el análisis pero no se puede adjudicar este carbono a la descomposición de la melaza ya que se había observado a este elemento en recubrimientos de sílice sin modificadores de superficie.

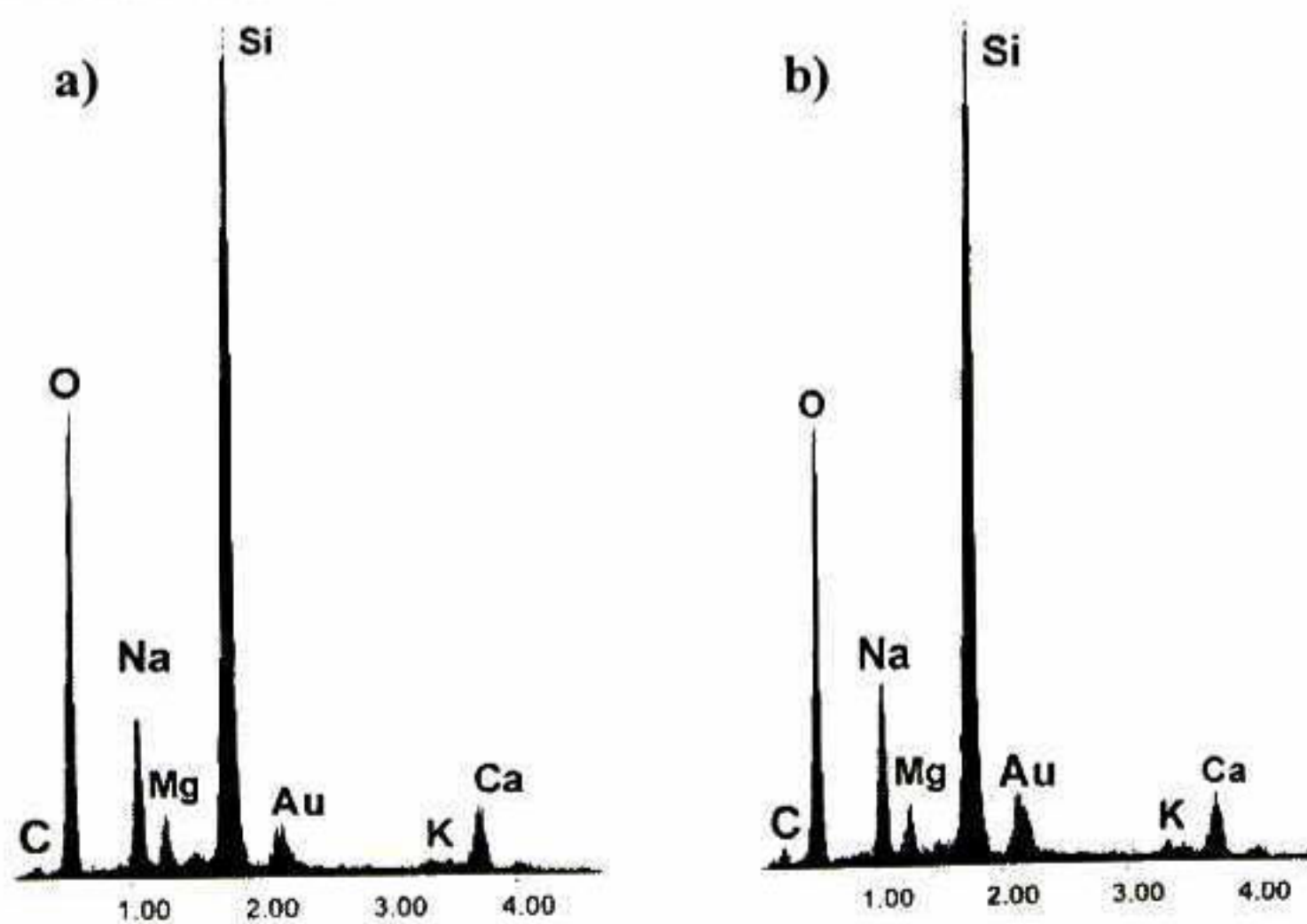


Figura 100. Análisis químico semicuantitativo del recubrimiento del sistema sílice-melaza por inmersión.

En el caso la de influencia de campo eléctrico las cantidades porcentuales atómicas de sodio se incrementan para formar sales distribuidas regularmente en el recubrimiento manteniendo el

mismo comportamiento con sinterizado a 100° y 500° C. El calcio presente en todas las muestras (Figura 100 y 101) proviene de impurezas y diversos componentes de la melaza por ello, si se requiere evaluar exclusivamente el efecto de la macromolécula de azúcar, será conveniente el uso de sacarosa con un alto grado de pureza.

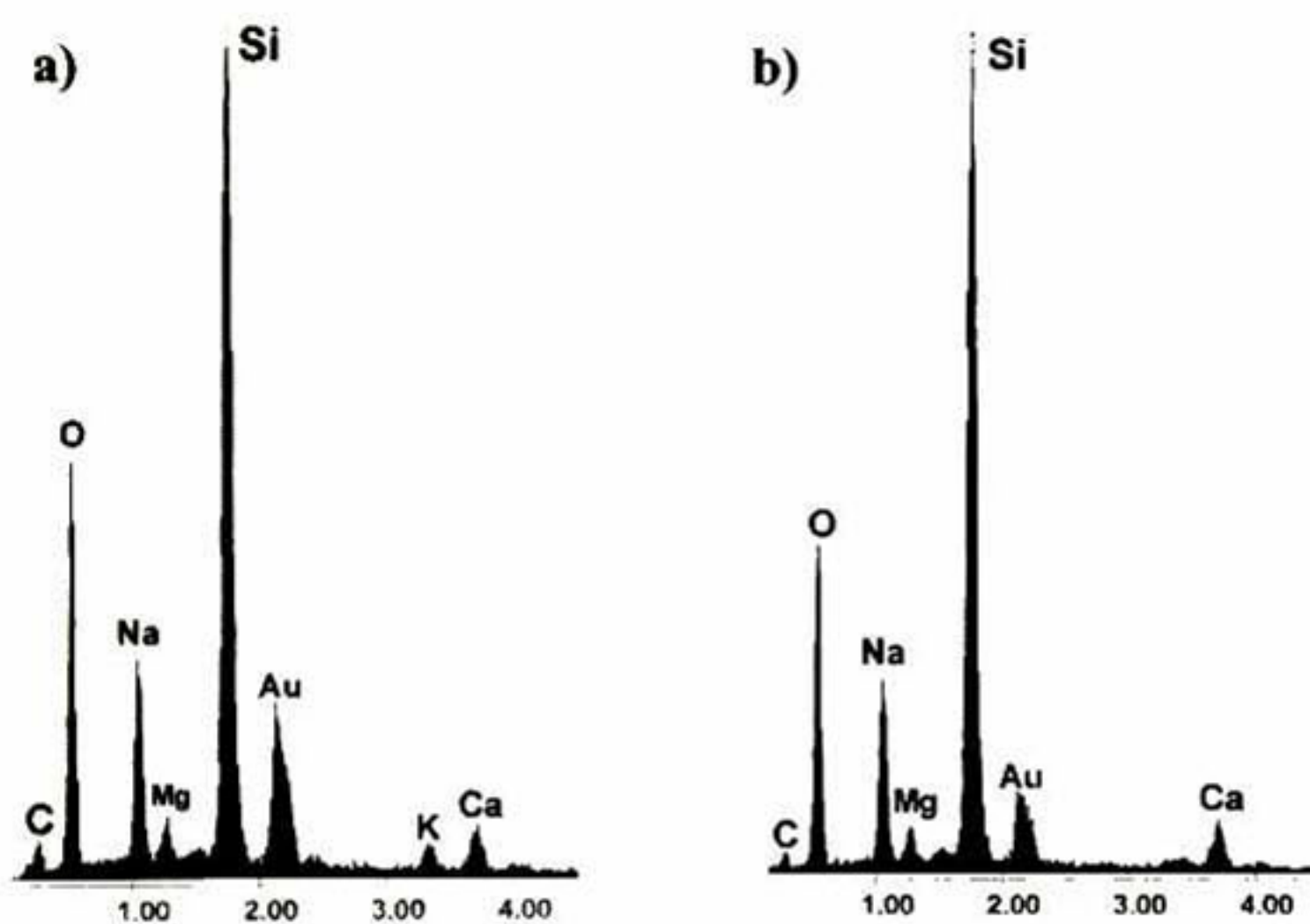


Figura 101. Análisis químico semicuantitativo del recubrimiento del sistema sílice-melaza con aplicación de campo eléctrico. a) 100° C y b) 500° C.

4.6. Sistema Sílice-Plata-Melaza.

4.6.1. Análisis de suspensiones.

4.6.1.1. Comportamiento eléctrico.

Este sistema fue ideado con la finalidad de combinar las propiedades de la plata al formar óxidos, a pH básico, y de la melaza la cual incrementa la adherencia a sustratos metálicos. De acuerdo a referencias [79,80], cuando están en contacto Ag^+ , alcali y un azúcar (como sacarosa, melaza, azúcar, etc.) se tiene una reducción de $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ dentro del proceso de plateado [80 y Brashear process], originando partículas nanométricas y micrométricas de plata metálica. Por ello, al tener estas condiciones para la suspensión, se propicia la formación de partículas de plata metálica. El diagrama I vs. T (a intensidad de campo eléctrico constante de 2 V cm^{-1}), Figura 102, muestra que se tiene un comportamiento intermedio entre el sistema SiO_2 -melaza y SiO_2 - Ag_2O . Se observa un incremento gradual de I a través del tiempo y un ligero desprendimiento de material del depósito, el cual es menor que en los casos con aditivos catiónicos. La temperatura final se encuentra alrededor de 35° C , lo cual muestra que la melaza controla, hasta cierto punto, la adhesión del material, la descomposición de las partículas, evita un incremento drástico en la temperatura y permite la reducción del ión Ag^+

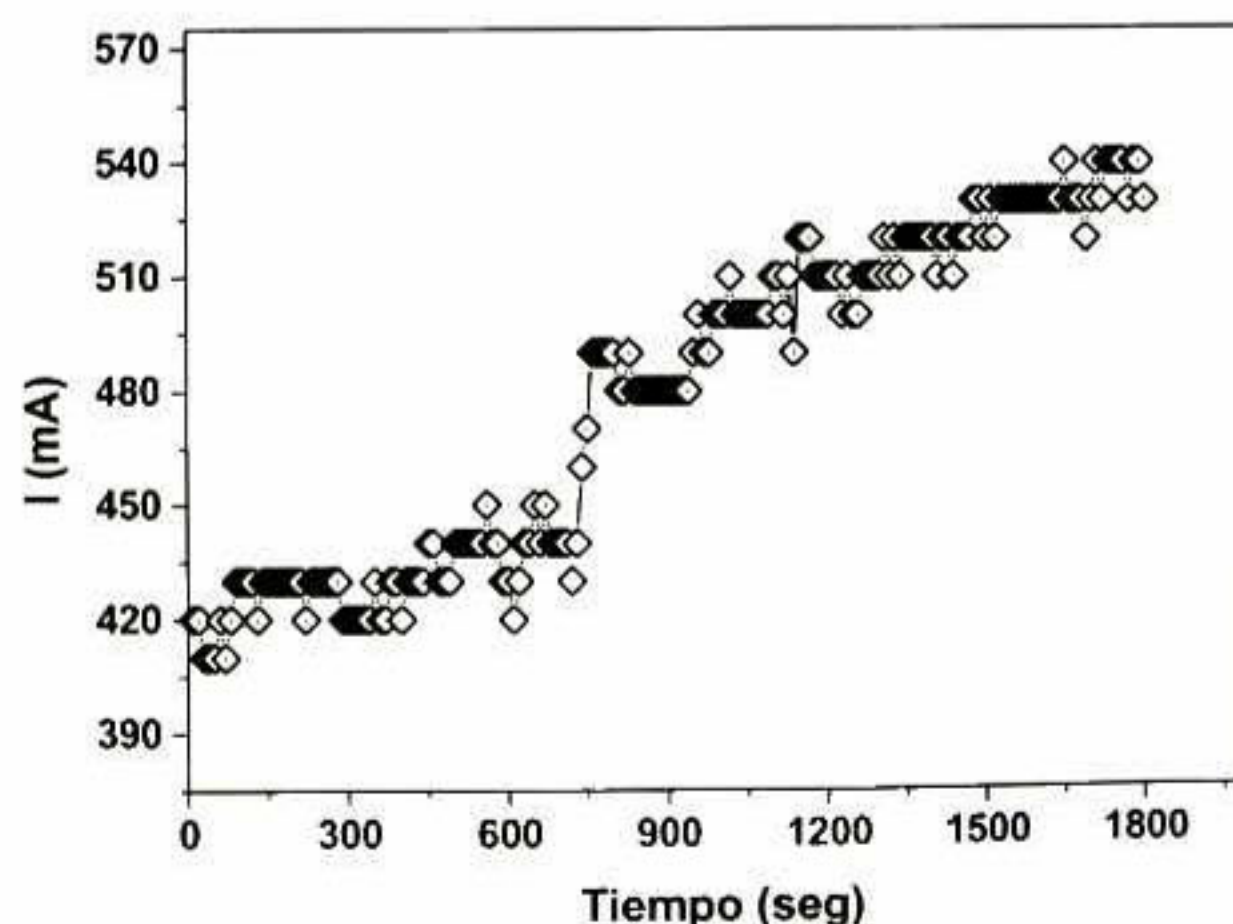


Figura 102. Comportamiento eléctrico de la suspensión SiO_2 - Ag_2O -Melaza

4.6.1.2. Potencial zeta

Las determinaciones de potencial zeta se realizaron mediante la adición de cantidades específicas de aditivos después de la reacción de descomposición del metasilicato. Lo mas adecuado en este caso es el uso de suspensiones con la cantidad especifica de aditivo antes de acelerar la reacción, de esta forma se tendrá una verdadera interacción entre el aditivo y el coloide modificándolo desde el momento en que se origina SiO_2 a partir del metasilicato.

En la medición de potencial zeta, se tomó una muestra de 250 mL de solución, a esta se le adicionaron 1g de melaza y 0.1699g de nitrato de plata. En cada una de las mediciones se adicionaron estas cantidades de melaza y plata y se tomó en consideración el volumen final después de cada adición. Con estos datos se logró hacer el reajuste de % sólidos en la muestra para su correcta medición. Se observa una ligera tendencia a disminuir el potencial, esto indica que las moléculas tienden a acercarse y disminuir un poco la repulsión existente entre ellas. La conductividad y movilidad disminuyen ligeramente. En este sistema se tiene la combinación de las propiedades de la melaza y de la plata, pero se debe recordar que cuando se tiene en contacto óxido de plata, azucares en general y KOH se promueve la reducción de la plata a plata metálica. Por esta razón se tiene un mayor decremento en la conductividad debida a la formación de mayor número de especies neutras.

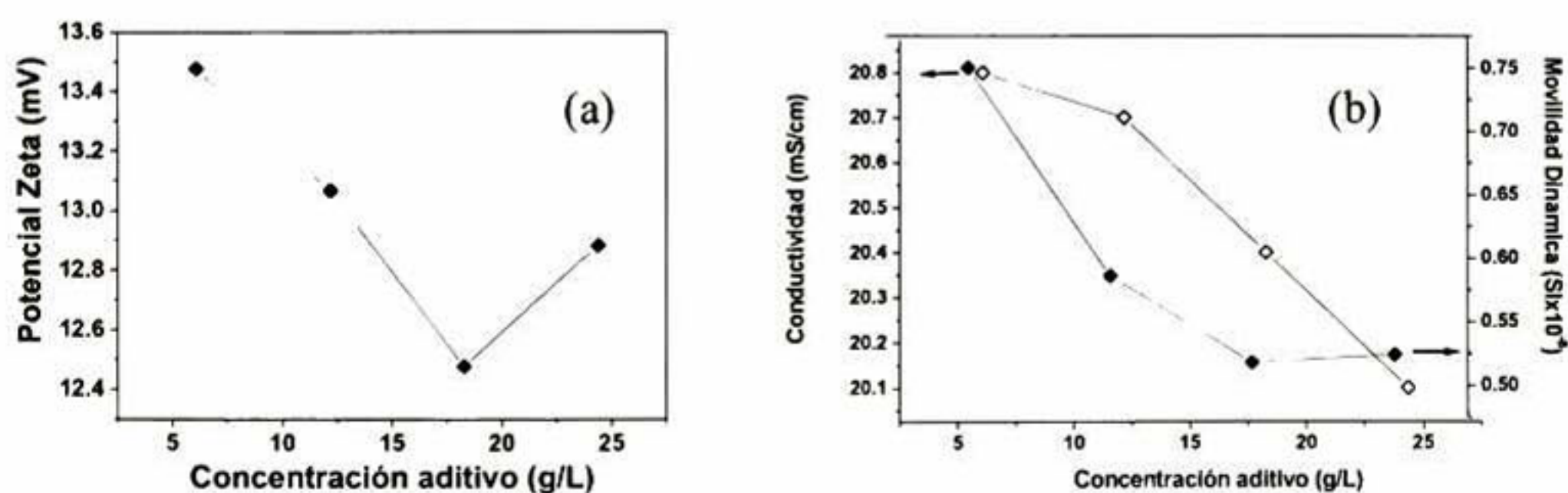


Figura 103. Efecto del incremento de Melaza y Ag^+ al sistema de sílice coloidal. (a) Potencial zeta versus peso aditivo, y (b) Conductividad y Movilidad Dinámica versus peso aditivo.

Se puede observar, en forma global comparando las suspensiones analizadas, que cuando se incrementa el número de oxidación del catión incorporado se tiene una disminución del potencial zeta, con lo cual se requiere de menor potencial para promover una coagulación del sistema.

También se aprecia que se incrementa la conductividad y existe una ligera contracción del espesor de la doble capa difusa. Se sabe que en sistemas coloidales en general se tiene mayor efecto de cationes con mayor número de oxidación. En este caso se observa esta tendencia; pero el hecho de incorporar materiales orgánicos (que pueden involucrar una mayor interacción con la matriz) promueve mayores efectos sobre la suspensión debido a su estructura.

Desafortunadamente no se logró determinar el punto de carga cero debido a la sensibilidad de la suspensión; ya que cuando se varía el pH se rompe el equilibrio de la superficie y coagula rápidamente.

4.6.2. Análisis de polvos: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Para el sistema sílice-melaza-plata se tiene una reacción de oxido-reducción in situ, por tanto el comportamiento será diferente al descrito en el sistema sílice-plata y sílice-melaza. Se tiene la formación un pico principal en 167° C, pero se observa que existen varios picos más pero de menor intensidad que son prácticamente indistinguibles. Cuando se calcula la derivada de la señal de potencia se tienen valores ligeramente diferentes a cero pero que involucran cambios físicos exclusivamente, excepto para el pico principal, Figura 104a. Otra característica del sistema es la ausencia del primer hombro debido a pérdida de agua adsorbida. La incorporación de melaza permite centrar el pico endotérmico principal inicialmente pero el campo eléctrico promueve una modificación de la estructura de los componentes de la melaza por lo cual se tiene una separación de la señal térmica en varias señales con ligeros desplazamientos debidos, tal vez, a la presencia de óxido de plata y/o a indicios de plata metálica, Figura 104b.

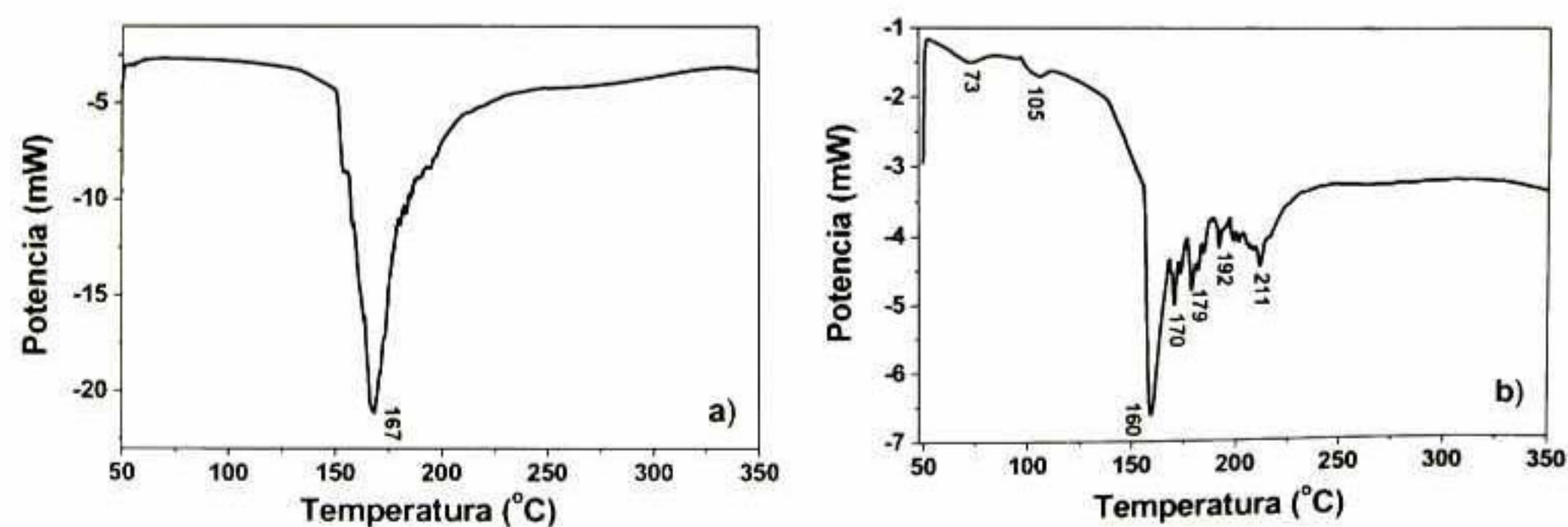


Figura 104. Termograma DSC para los polvos de la suspensión de SiO₂-Ag₂O-melaza, a) Antes, y b) antes de aplicar un campo eléctrico.

4.6.3. Recubrimiento de sustratos no conductores. Control de voltaje.

4.6.3.1. Espectroscopia UV-Visible.

La adición de melaza provoca un incremento en la coloración del recubrimiento (café) aumentando ligeramente la absorción visible del recubrimiento, adicionalmente al color se presenta una reducción de $\text{Ag}^{+1} \rightarrow \text{Ag}^0$ promovida tanto por la presencia de azúcares como la temperatura de tratamiento térmico lo cual define el hombro de absorción de la plata metálica a temperaturas altas.

En las muestras con adición de plata y melaza, Figura 105, se tiene la presencia de un solo hombro de absorción cercano a los 400 nm que comienza a definirse claramente a partir de los 300° C.

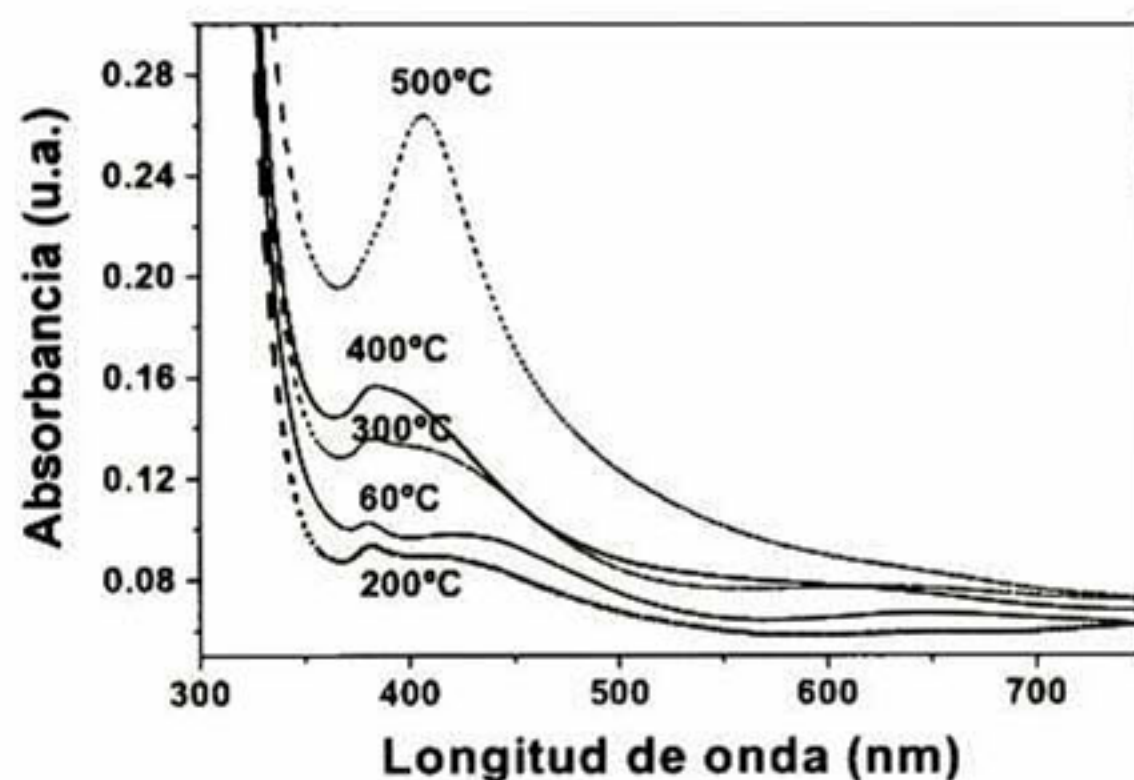


Figura 105. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice-Ag₂O-Melaza obtenidos por inmersión a diferentes temperaturas de tratamiento.

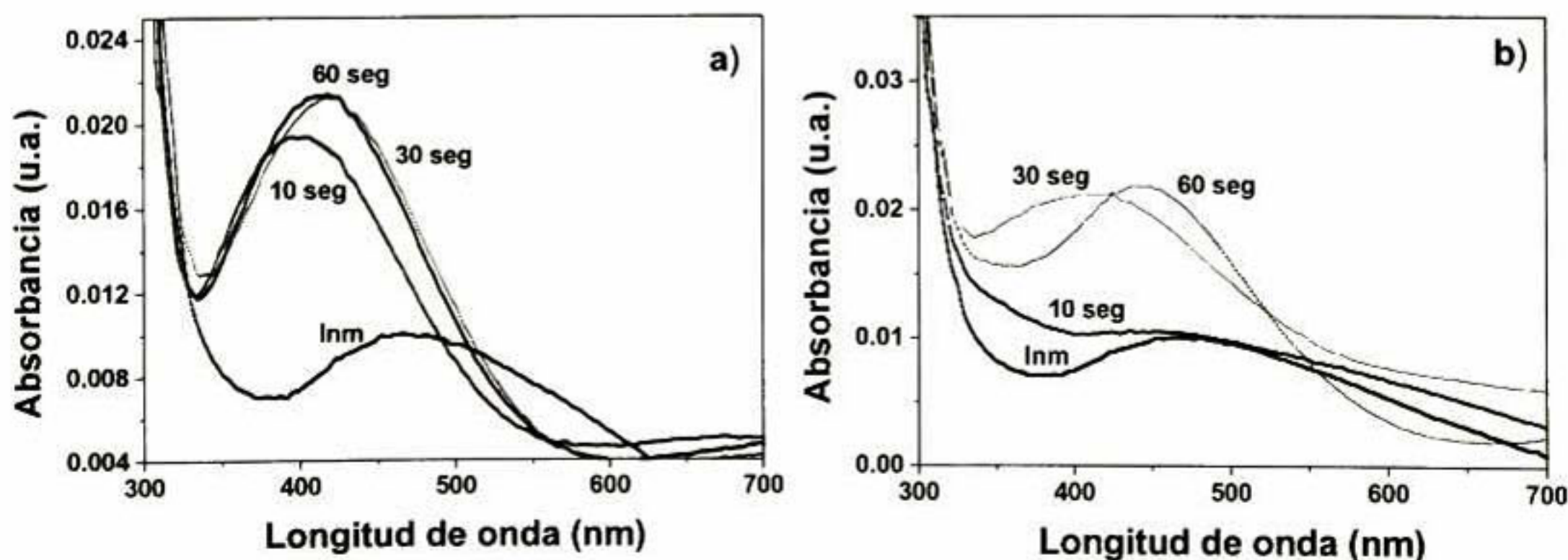


Figura 106. Espectro de absorción UV-Vis para los recubrimientos de sílice Ag₂O-Melaza obtenidos por inmersión bajo la influencia de campo eléctrico de: a) 1 V cm⁻¹ y b) 2 V cm⁻¹

Se realizaron depósitos con campo eléctrico en los cuales se varió el tiempo e intensidad del campo aplicado además de la temperatura de sinterizado. Con la aplicación de campo eléctrico se tiene una mayor absorción debido a la acumulación de material inducido por el paso de campo eléctrico en el sistema, lo cual no es posible observar en el caso de inmersión, Figura 106. Con esto se muestra claramente la influencia del campo y la posibilidad de polarización que presentan los aglomerados de la suspensión. Además de presentar un hombro de absorción cercano a 400 nm, en tanto que por inmersión este hombro se presenta cerca de 470 nm. El hombro de absorción se desplaza ligeramente cuando se emplean 2 V cm^{-1} debido, presumiblemente, a cambios en el tamaño del aglomerado.

4.6.3.2. Microscopia Óptica.

Para el sistema de sílice-plata-melaza se tratarán muestras tanto a 300 como a 500° C donde se espera tanto la reducción del ión plata así como la descomposición completa de la melaza.

En el recubrimiento por inmersión no se tiene estructura superficial definida pero se observan irregularidades en la morfología, Figura 107a. Anteriormente se presentó la formación de dendritas principalmente en el caso de plata y estructuras tipo hojas en el sistema melaza. En recubrimientos con aplicación de campo eléctrico se observan estructuras tipo aguja en tiempos cortos de deposición. Cuando se incrementa el tiempo de depósito se tienen estructuras con mayor definición donde tienden a formar estructuras cuadradas y rectangulares en forma de cavidades principalmente en muestras obtenidas con la aplicación de un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} y 60 seg, y 2 V cm^{-1} con 10 seg. de depósito. Cuando las condiciones de operación varían, se tiene una combinación de estructuras y se alternan tanto fibras como cavidades de forma definida. En la Figura 107 se muestran las imágenes para los depósitos descritos. La incorporación de melaza al sistema deforma parte de las fibras pero su principal modificación estructural se refleja en las cavidades de forma definida. Mediante microscopia óptica no es posible determinar si realmente se llevo a cabo la reducción de plata por efecto de la melaza y campo eléctrico. Cuando se realiza la comparación de las cantidades de aditivos incorporados a la suspensión se observa preferentemente la influencia de la melaza debido a que se tiene una cantidad alta en relación al nitrato de plata. Cuando se incrementa la temperatura de sinterizado se presentan estructuras fibrosas de material. En la Figura 108c se presentan formaciones tipo dendrita pero en forma de cavidad sin presencia de agujas. En el resto de las imágenes, Figura 108, se observa material

acumulado con apariencia de burbuja distribuidos homogéneamente en el recubrimiento variando de la característica de cavidades evidentes en recubrimientos con el aditivo melaza.

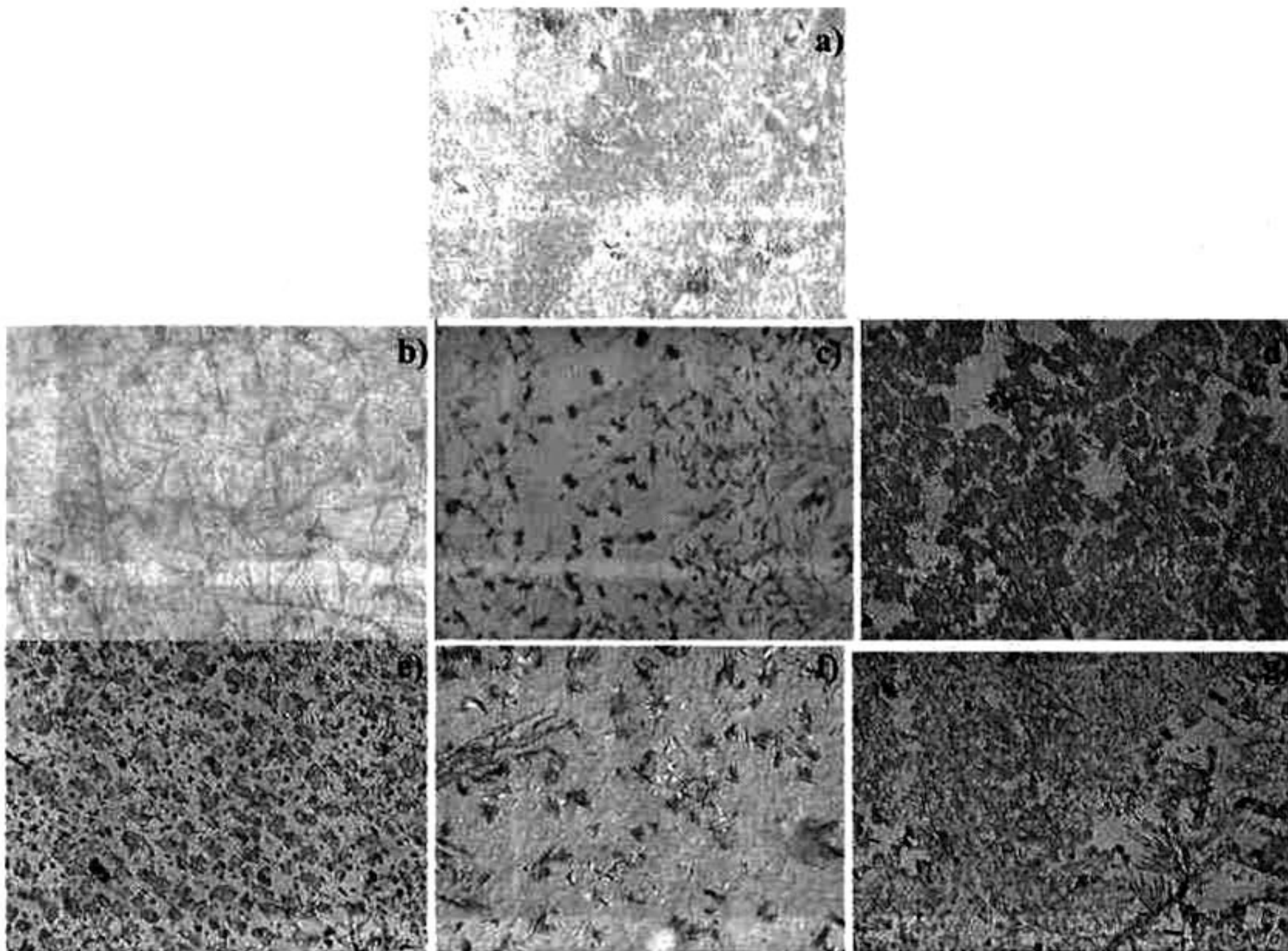


Figura 107. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza. a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 300°C .

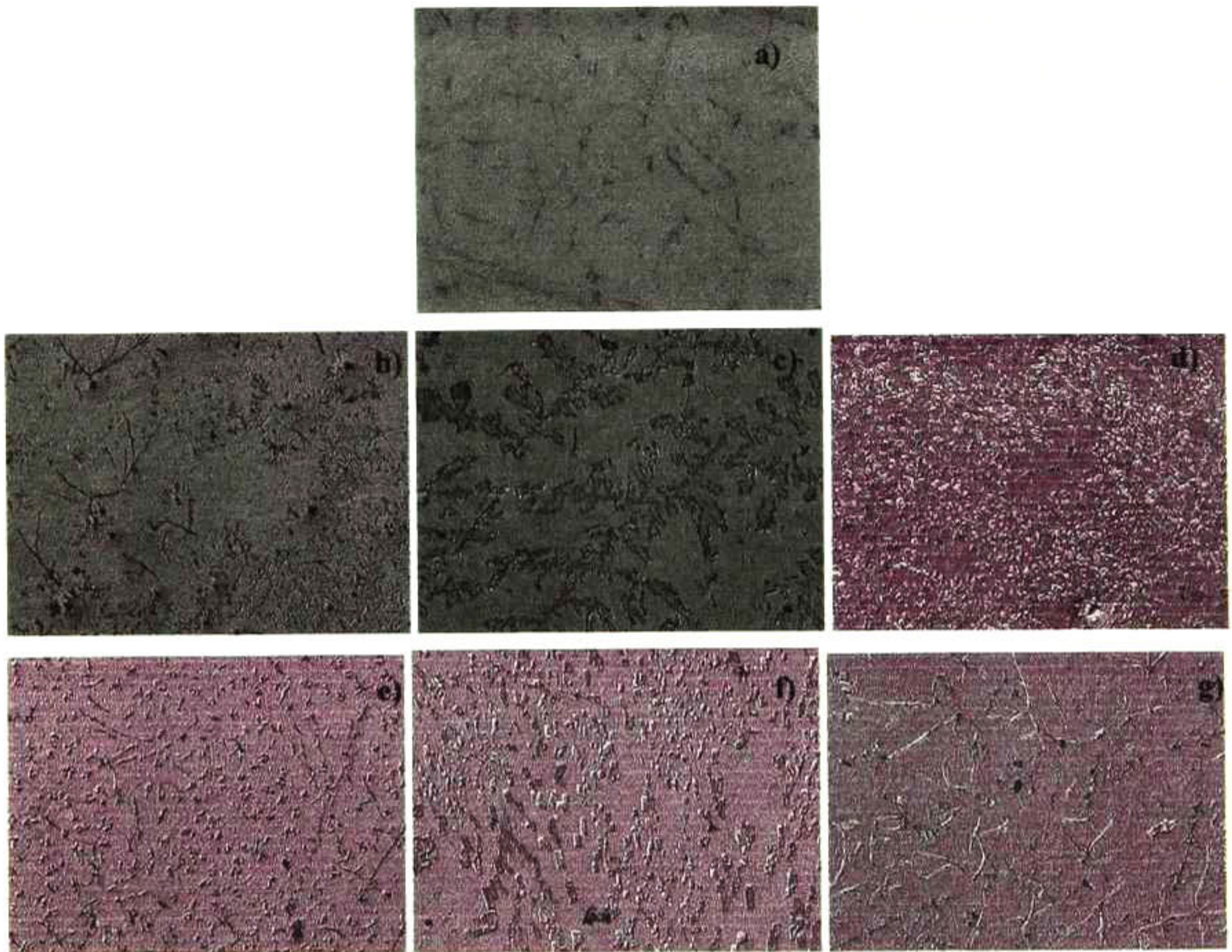


Figura 108. Micrografías de recubrimientos de Silice- Ag_2O -Melaza. a) inmersión. Con aplicación de campo eléctrico de 1 V cm^{-1} con tiempos: b) 10 seg., c) 30 seg., y d) 60 seg. Con aplicación de campo eléctrico de 2 V cm^{-1} con tiempos: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg. Se aplicó tratamiento térmico de 500°C .

4.6.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En este sistema se tiene presente una combinación de comportamientos diferentes; por una parte la incorporación de Ag^+ aumenta el número de partículas conductoras en tanto que la incorporación de melaza reduce la formación de estas. En la Tabla 15 se puede observar que se tiene una disminución en la rugosidad al incrementar la temperatura, pero se observan efectos interesantes cuando se tiene cambios en la intensidad de campo eléctrico. Así, se observa que cuando se incrementa el campo se incrementa la rugosidad en la mayor parte de los casos y en muestras con 60 seg. de depósito se tiene una rugosidad muy próxima a la obtenida vía inmersión, por lo que se puede creer que a mayores tiempos a intensidad de campo eléctrico de 2

$V\text{ cm}^{-1}$ se logra tener un comportamiento tipo browniano. Se observa la formación de superficies irregulares ya que por un lado la rugosidad promedio se reduce en tanto que la distancia valle-pico aumenta cuando se aplica un campo de 1 V cm^{-1} . Se puede llegar al caso de sobrepasar el potencial necesario para promover orientación de partículas y la movilidad inducida puede ser mayor provocando mayor desordenamiento en el depósito. Cuando se aumenta la intensidad del campo se observa un incremento en la rugosidad al aumentar el tiempo de deposición, pero todos los resultados de rugosidad promedio muestran superficies regulares con relación a la inmersión cuando las muestras son tratadas a 300° C , Figura 109. En las muestras tratadas a 500° C , Figura 110, se tienen depósitos con la presencia de partículas de gran tamaño que afectan directamente la homogeneidad del recubrimiento. Este comportamiento se incrementa con el aumento del campo eléctrico y del tiempo de deposición. Se tiene una combinación de formaciones superficiales de partículas, por un lado se tienen superficies con bordes de partícula expuestos así como muestras con forma de cavidades producto de la remoción de sales superficiales pero con ligero daño superficial.

Cuando se tiene disolución de sales superficiales (Figura 111), se observa el empaquetamiento que presentan estas partículas cuando se tiene tratamiento térmico a 100° C . Nótese que se tendrá mayor efecto de la melaza debido a la cantidad incorporada a la suspensión (aproximadamente 5 veces más que AgNO_3). Se observa también la formación de partículas en forma de racimos de uva, efecto de la melaza, y por otra parte se presentan partículas de menor tamaño, debido a la ruptura de aglomerados bajo la influencia del campo eléctrico y al efecto de la plata iónica que no forma especie neutra en el sistema. De esta manera se puede observar superficies que tienden a la consolidación de la matriz mostrando la apariencia de material fundido en la base de la partícula reduciendo los bordes de grano de los aglomerados.

Tabla 15. Rugosidades obtenidas para los recubrimientos de sílice- Ag_2O .

Sílice / Plata / Melaza						
	300°C			500°C		
	Rug. RMS	Rug. Ave.	Dist V-P	Rug. RMS	Rug. Ave.	Dist. V-P
Inmersión	118	90	963	68	54	603
1 V cm^{-1}						
10s	82	62	1187	197	153	1525
30s	67	51	608	44	35	325
60s	96	70	1180	63	48	726

2 V cm ⁻¹						
10s	35	27	471	73	56	801
30s	76	57	811	63	48	756
60s	179	83	2193	148	94	1296

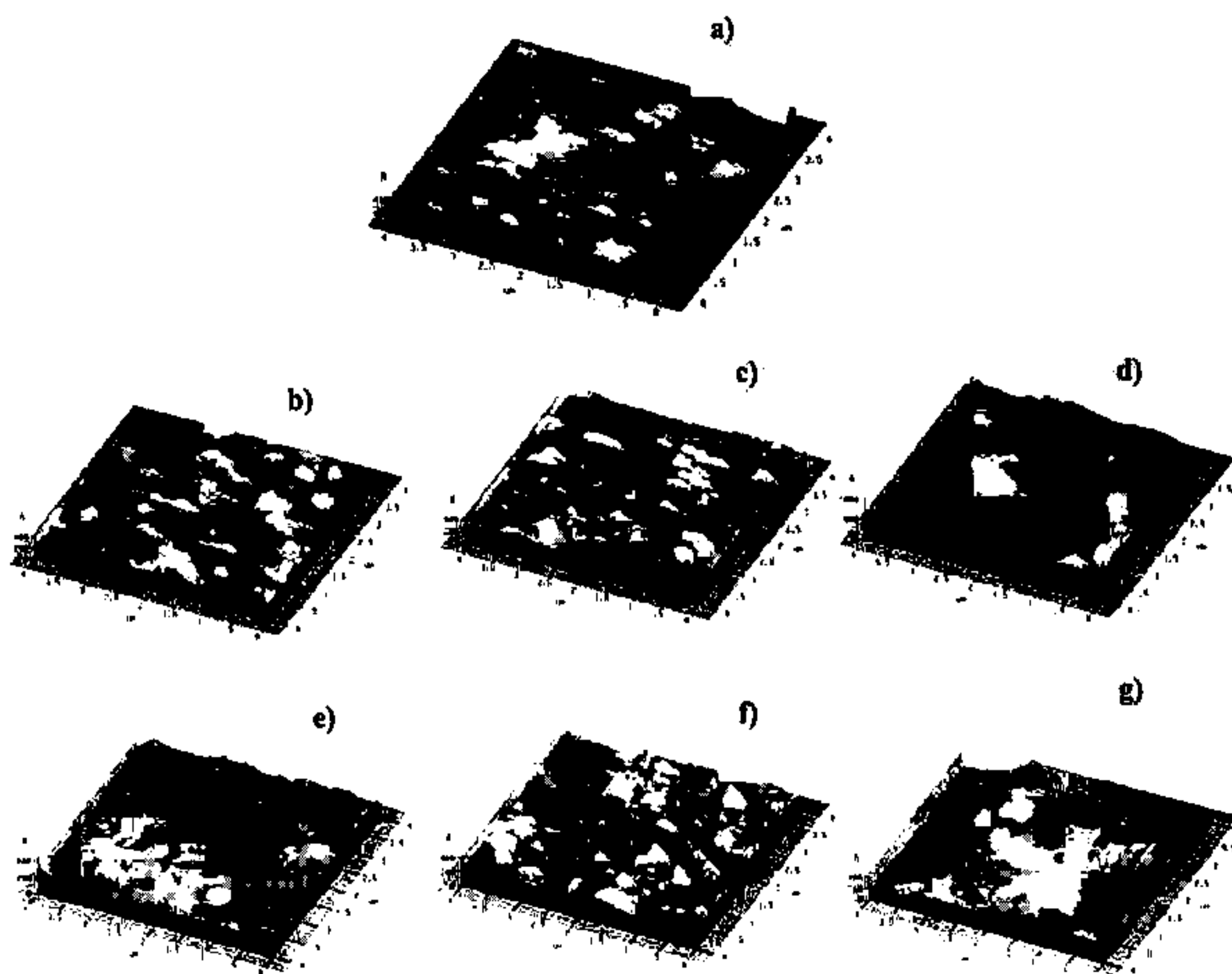


Figura 109. Micrografías de recubrimientos de Sílice-Ag₂O-Melaza. Se aplico un tratamiento térmico de 300° C. a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm⁻¹: b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm⁻¹: e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

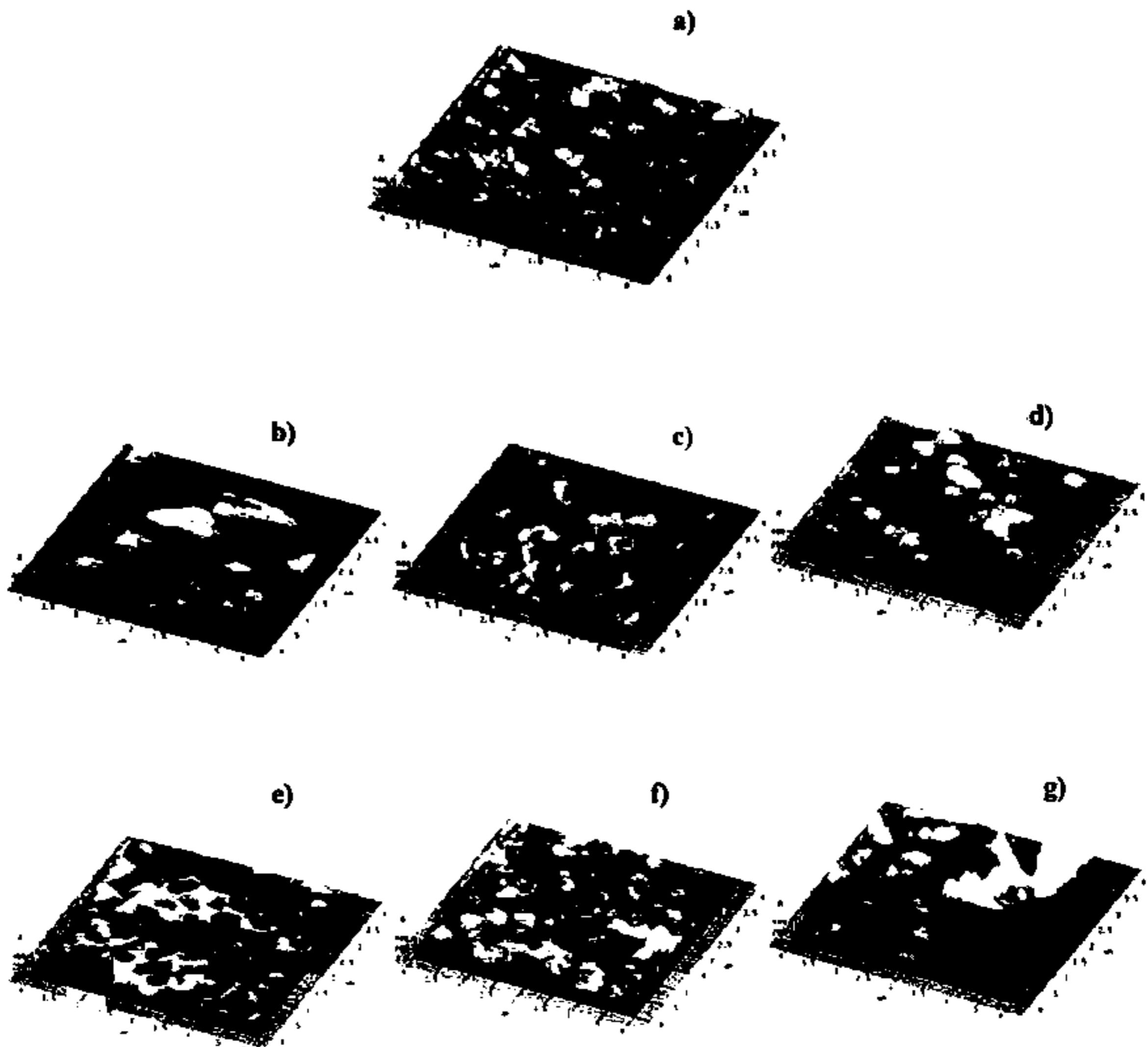


Figura 110. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza. Se aplico un tratamiento térmico de 500°C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

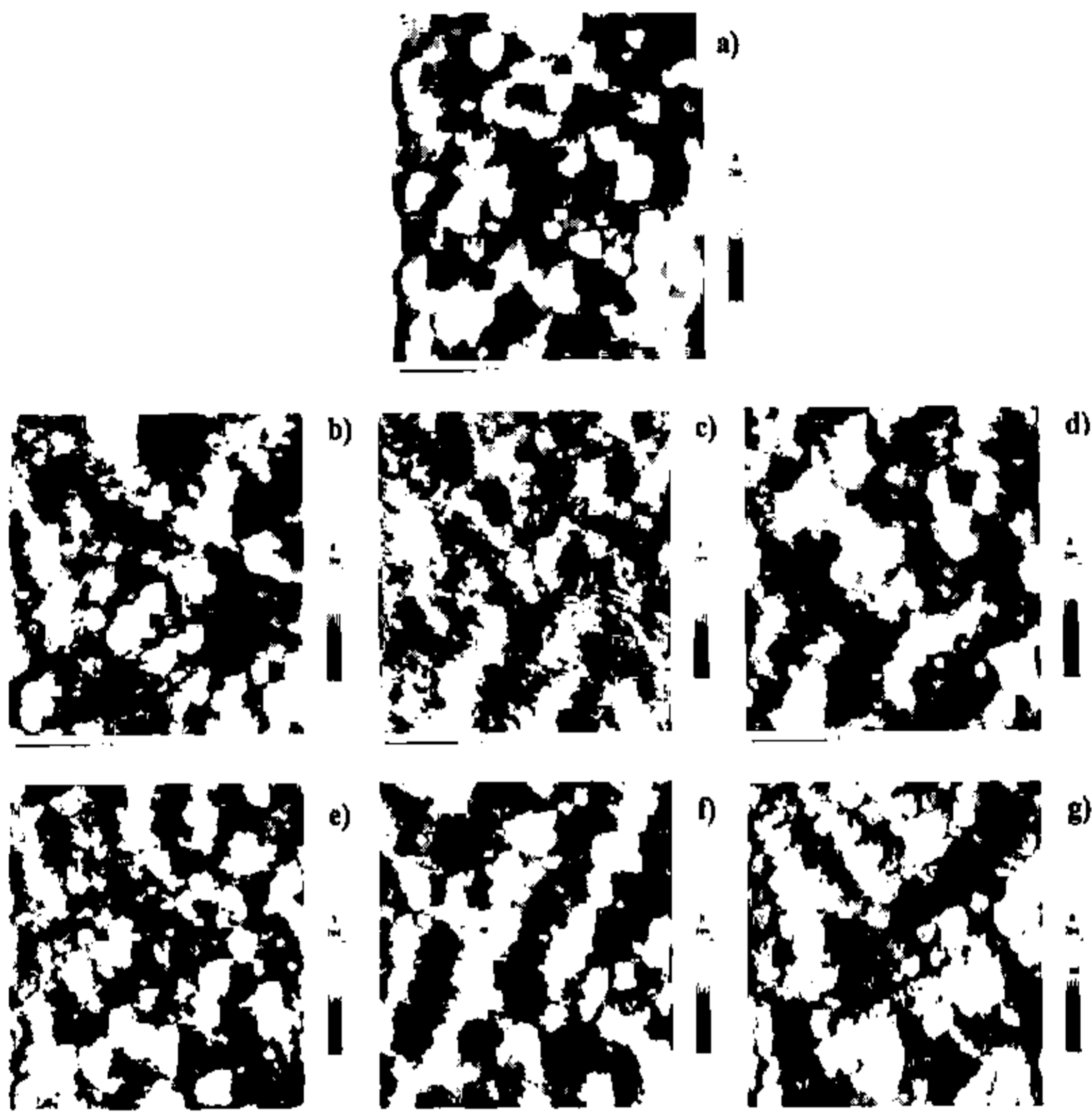


Figura 111. Micrografías de recubrimientos de Sílice- Ag_2O -Melaza mostrando la matriz del recubrimiento. Se aplicó un tratamiento térmico de 100°C . a) Inmersión. Además de aplicar un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} : b) 10 seg., c) 30 seg., d) 60 seg.; y 2 V cm^{-1} : e) 10 seg., f) 30 seg., y g) 60 seg.

4.6.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En esta parte se observan los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C ya que a esta temperatura se determinó la presencia de estructuras de sales tanto para los sistemas sílice-plata así como sílice-melaza. Las muestras por inmersión no presentan distribución homogénea de partículas en la muestra. Las partículas se encuentran distribuidas al azar, pero lo más relevante es la forma en que se encuentran interactuando con la matriz de sílice. Cabe recordar que en el caso de sílice sin modificadores de superficie se tienen estructuras en forma de aglomerados

ligeramente rectangulares, con aplicación de campo eléctrico, o bien una gran partícula con terminaciones en punta que se encuentran directamente unidas a la matriz para el caso de inmersión. En el caso de los modificadores combinados melaza-plata se tiene formaciones de partículas en forma de espigas, característico de aglomerados de plata, con extremos en punta directamente unidas a la matriz de sílice. Siguiendo las líneas que presentan los extremos de las partículas éstas se extienden a la matriz y forman un tipo de fractura superficial.

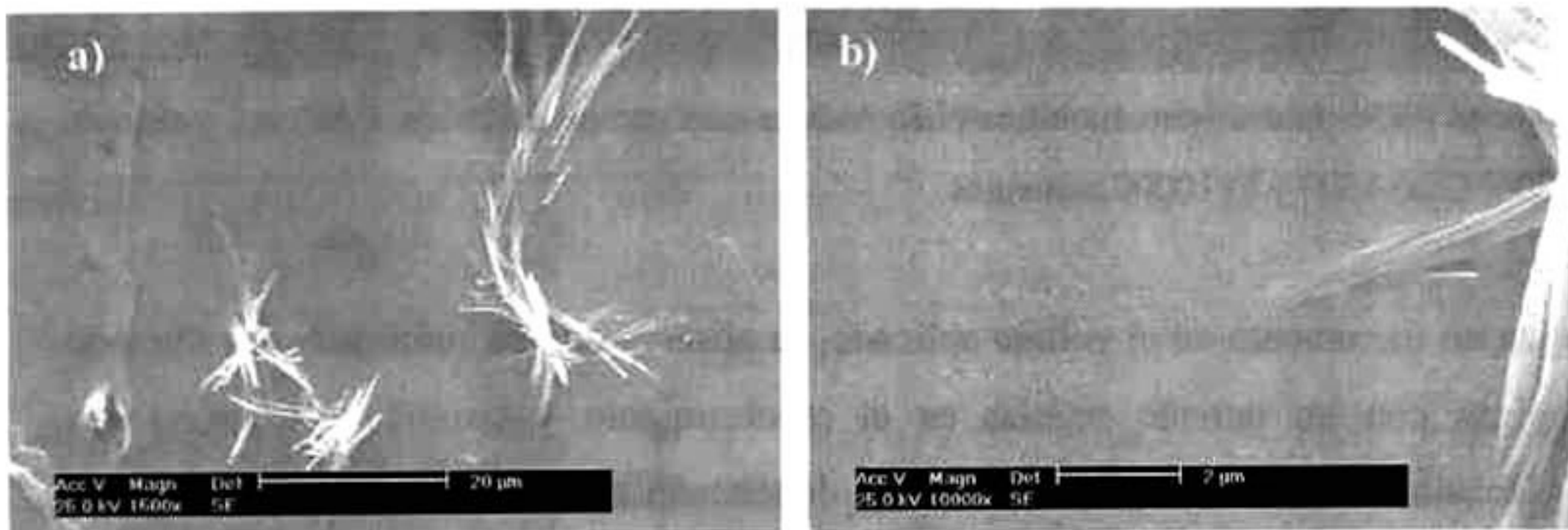


Figura 112. Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza obtenida por inmersión y tratada térmicamente a 500° C. a) 1500 y b) 10000 aumentos.

Cuando se aplica un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} , se tiene la formación de espigas, con ancho prácticamente constante en cada extremo de la espiga, se tiene mayor homogeneidad en la forma de las partículas superpuestas. Cuando se realizan acercamientos a la superficie se puede observar que los extremos del material depositado no emergen del recubrimiento, y las extremidades son carentes de puntas, láminas con caras facetadas. Se observan fibras distribuidas en todo el recubrimiento y cuando existe contacto entre las extremidades de dos o más agujas se promueve la exposición de sales en la cima de las fibras. Debido a que no existe contacto directo entre las fibras y la matriz del recubrimiento no se tiene la formación de microfrazuras en el recubrimiento. En la Figura 113 se muestran las imágenes obtenidas en MEB para un campo eléctrico de 1 v cm^{-1} , 60 seg. de deposito y tratada térmicamente a 500° C.

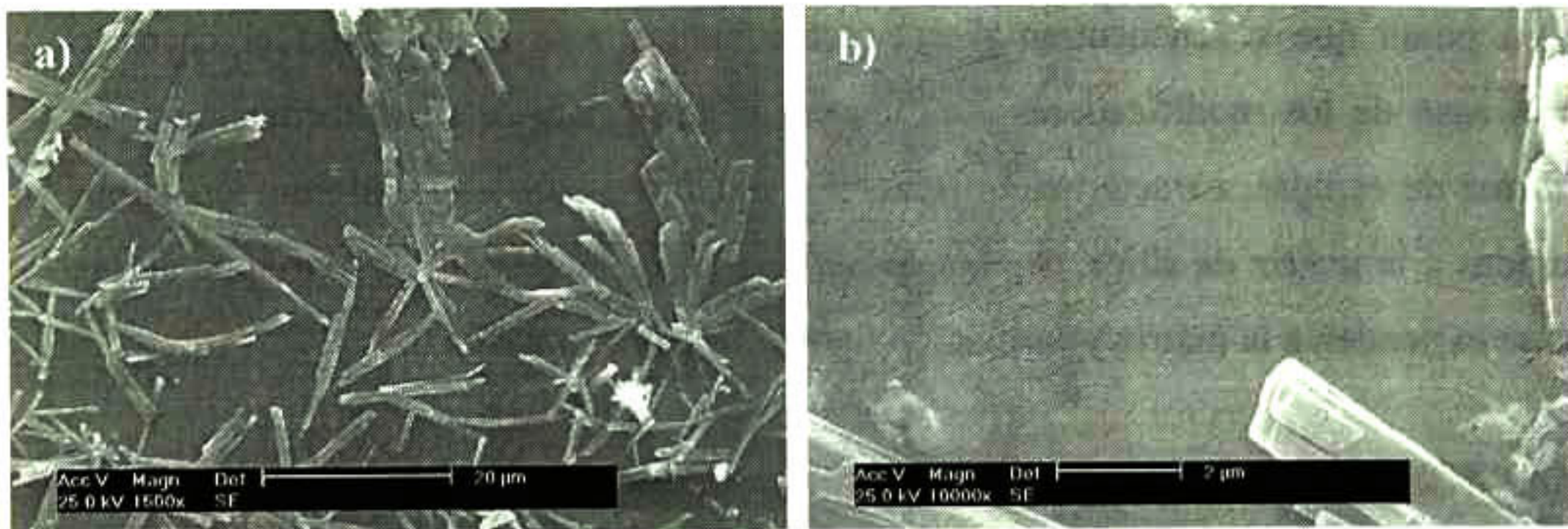


Figura 113. Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza con campo eléctrico 1 V cm^{-1} y tratada térmicamente a 500° C . a) 1500 y b) 10000 aumentos.

Cuando se realiza un incremento en el voltaje aplicado, se observa que se combinan dos tipos de estructuras: espigas con un tamaño regular en el recubrimiento y también estructura con apariencia de placas con caras facetadas de material depositado sobre el recubrimiento sin dar evidencia clara de cómo es la forma en que emerge el material del recubrimiento. La Figura 114 muestra las estructuras descritas.

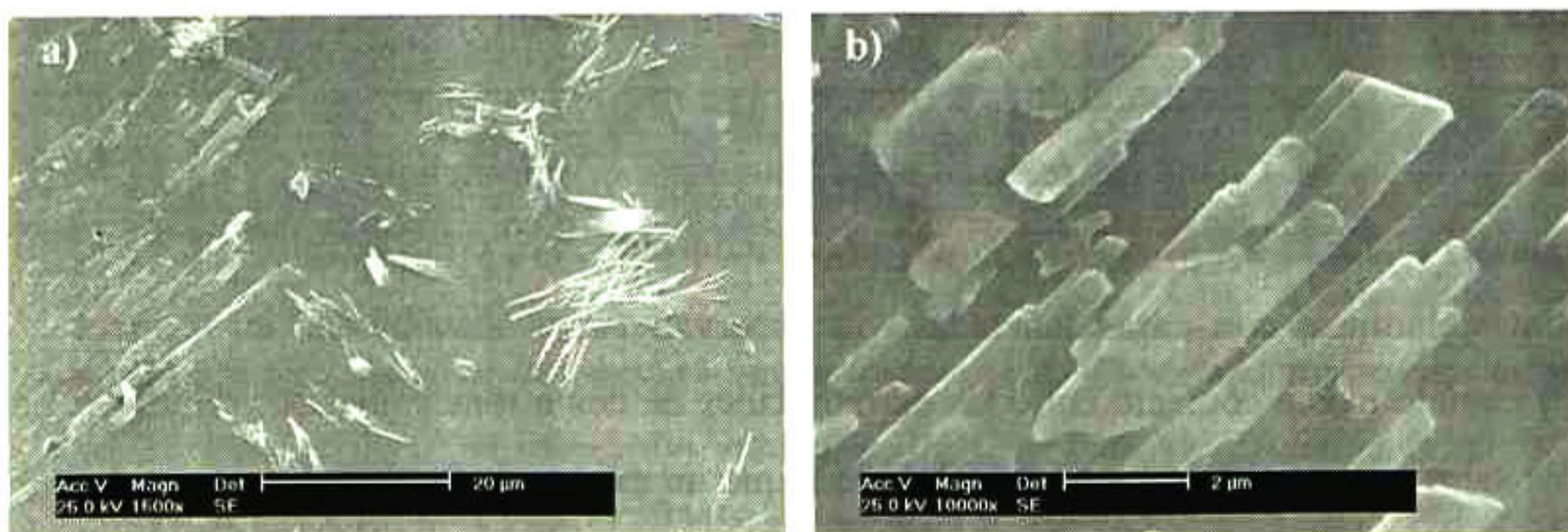


Figura 114. Imágenes SEM para el sistema sílice-plata-melaza con campo eléctrico 2 V cm^{-1} y tratada térmicamente a 500° C . a) 1500 y b) 10000 aumentos.

Se analizaron los recubrimientos en diferentes zonas. En la zona llamada filamento, Figura 115b, se hace referencia a un tipo espiga en la muestra de sílice-plata-melaza. El análisis químico semicuantitativo se observaron resultados similares en los casos de inmersión y en el análisis de la matriz con campo eléctrico ilustrado en la Figura 115^a ya que no se tiene diferencia apreciable entre ellos. En las zonas donde se tiene el contacto de dos o más extremos de la espiga se tienen

la formación de una cima rica en sales, Figura 115c. Por el contenido de átomos se puede comentar que se trata seguramente de carbonato de sodio además de un silicato. Es muy notoria la cantidad de carbono presente en este punto del aglomerado, dicho carbono proviene de la adsorción de CO₂ ambiental.

Al analizar diferentes regiones del filamento se observó un aumento gradual del contenido de sílice conforme se hace un barrido desde la matriz hacia la cúspide de la espiga. De esta manera al analizar la matriz se observa una cantidad baja de carbono y sodio con relación a la cantidad de silicio, que se incrementa notablemente cuando se aproxima a la cúspide. Por ello se concluye que la matriz es rica en sílice y, mediante difusión de sales, se reduce la cantidad de sodio en la matriz.

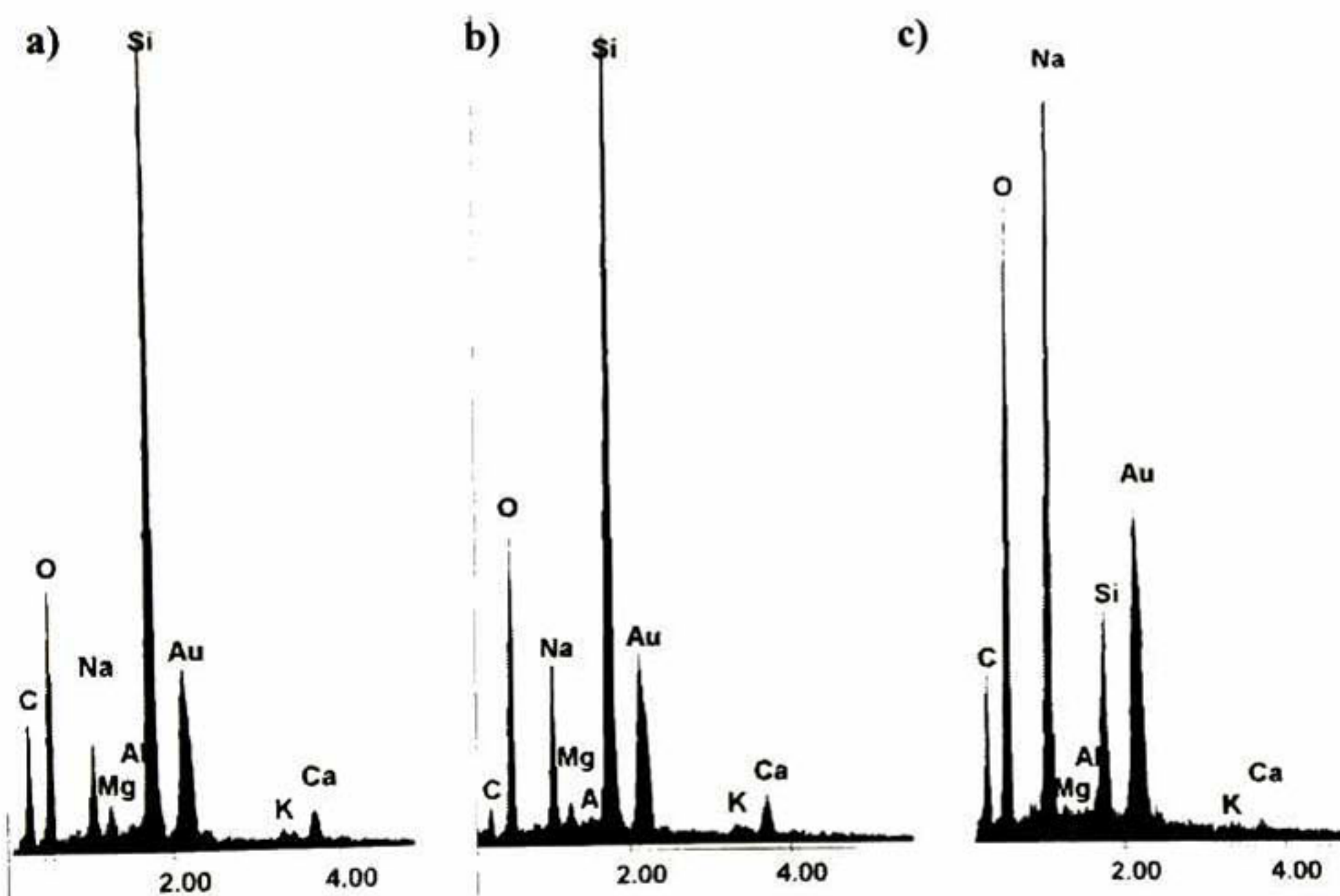


Figura 115. Análisis químico semicuantitativo del recubrimiento del sistema sílice-plata-melaza con aplicación de campo eléctrico. a) Matriz, b) filamento, y c) sal.

4.7. Control de Intensidad de corriente.

En esta sección se analizó el comportamiento de la suspensión con respecto al control de la intensidad de corriente manteniendo la intensidad de campo eléctrico constante. No se analizaron la misma cantidad de muestras que en el caso de control de voltaje debido al número de sistemas propuestos y al número de muestras necesarias para evaluar por completo el control de los parámetros eléctricos pero se considera que se obtuvieron resultados adecuados para proponer este tipo de control como una opción viable de proceso.

En esta parte del trabajo se emplearon intensidades de corriente muy bajas, 50 y 100 mA para 0.24 y 0.48 V cm⁻¹ respectivamente, debido a las propiedades de los sustratos ya que se emplearon laminas de cobre como ánodo y grafito como cátodo, susceptibles de oxidación bajo potenciales intensos, y a estas condiciones reportaron apariencias libres de óxidos.

4.7.1. Microscopia óptica.

En el sistema inicial, sílice modificada, se observa un incremento de cavidades superficiales conforme se incrementa el tiempo de deposito así como reducción de estas a tiempos mayores de deposición. En la Figura 116 se muestra, mediante micrografías obtenidas en Microscopio Óptico, en el inciso (a) el aspecto de un recubrimiento obtenido por inmersión. Cuando se aplica una intensidad de corriente controlada a campo eléctrico constante se generan recubrimientos

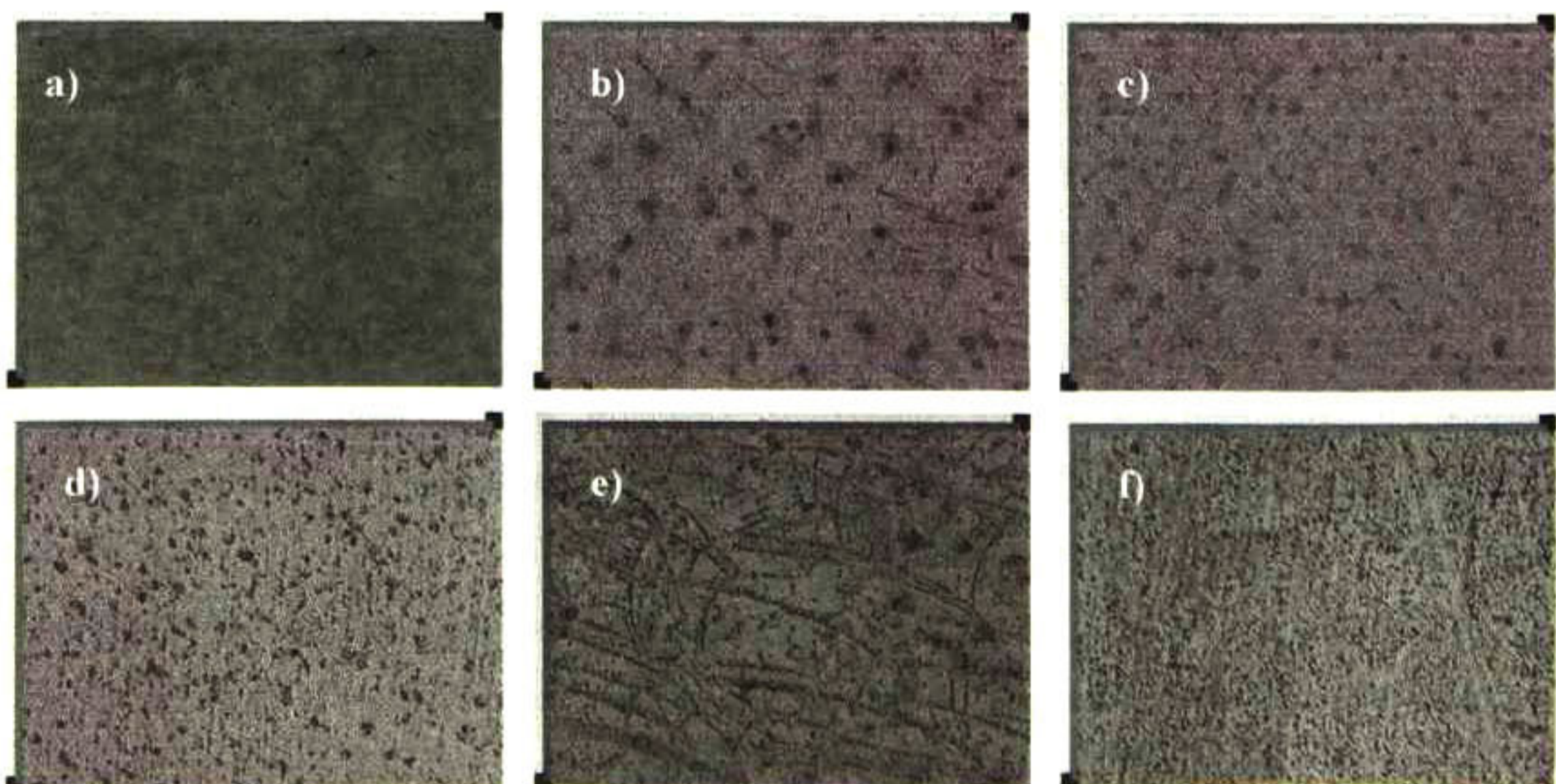


Figura 116. Imágenes de recubrimientos del sistema sílice con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

porosos que reducen el tamaño de éstos y aumentan en cantidad conforme se incrementa el tiempo del depósito.

En casos como el inciso (e) se aprecian líneas de poros en el recubrimiento los cuales mantienen cierto orden, cabe destacar que en este caso se trabajaron sustratos de vidrio por lo cual no se puede adjudicar esta distribución a la forma superficial del sustrato, por ello se puede atribuir esta distribución a líneas de corriente en el sistema empleado. Para el inciso (f) se tiene distribución homogénea de poros en todo el recubrimiento y cuyo tamaño se mantiene constante.

En los depósitos de sílice-plata se tiene la formación de poros superficiales los cuales, con el incremento de tiempo de depósito, se unen y forman pequeños filamentos entrelazados adquiriendo formas de dendritas. Estas estructuras continúan su crecimiento originando partículas con mayor tamaño las cuales mantienen formas ramificadas. Debido a la temperatura de sinterizado, 60°C , se tiene una combinación de óxidos en la estructura, pero la presencia del óxido de plata promueve las formas tipo dendritas en la superficie. En la Figura 117 se puede observar la evolución de estas muestras de acuerdo al tiempo de depósito manteniendo 100 mA de corriente aplicada manteniendo un campo eléctrico de 0.48 V cm^{-1} . Cabe señalar que esta intensidad de corriente mostró ser la mínima para lograr un depósito de sílice-óxido de plata.

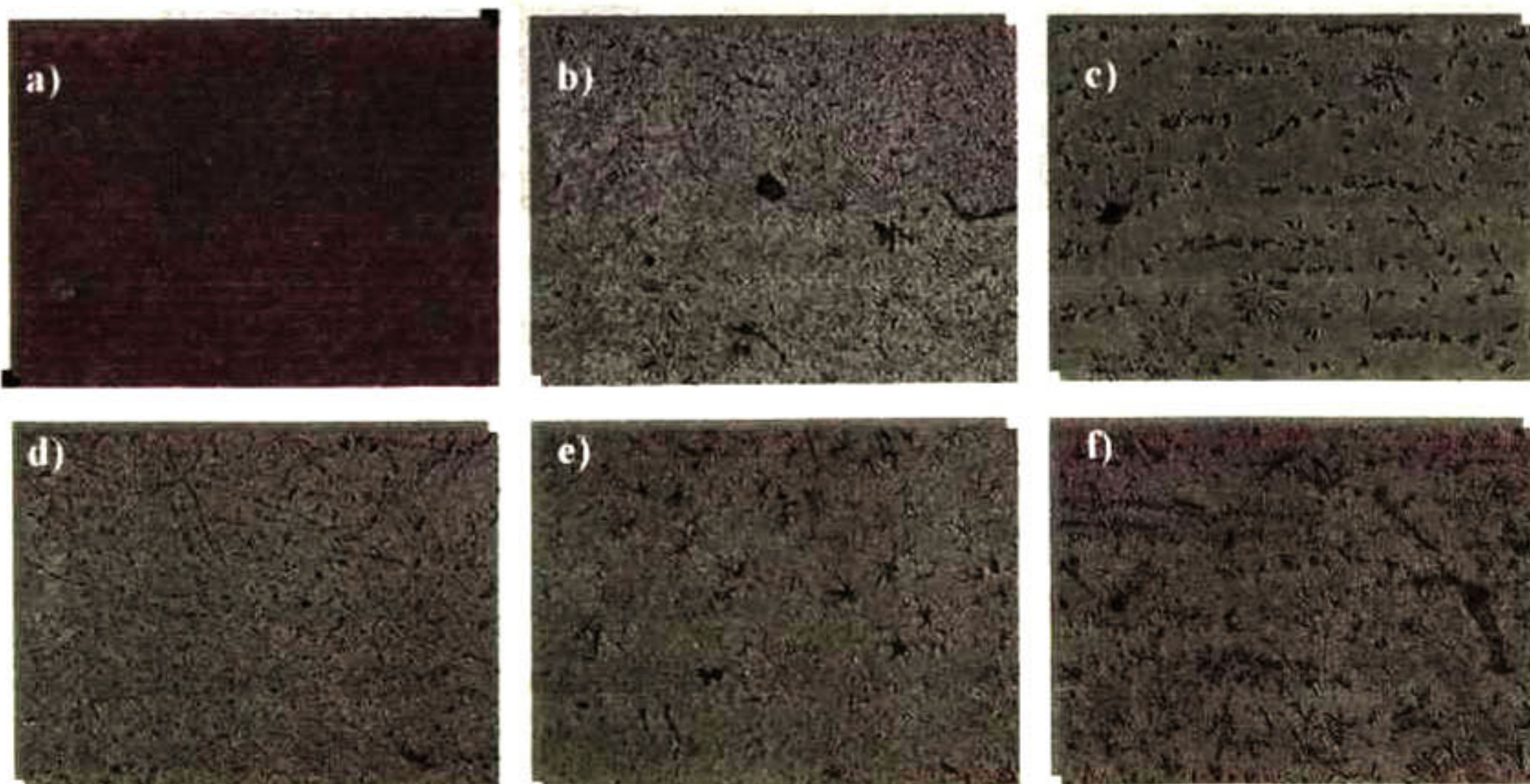


Figura 117. Imágenes de recubrimientos del sistema sílice- Ag_2O con control de intensidad de corriente, 100 mA , y tratamiento térmico a 60°C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

La incorporación de melaza, en inmersión, no presenta estructura característica de este aditivo. Cuando se aplica campo eléctrico se promueve la polarización de este compuesto así como rompimiento de la molécula. La baja intensidad del campo no es la suficiente para garantizar el rompimiento de la molécula de sacarosa pero si lo suficiente para lograr orientación de esta. En la Figura 118 se observa que inicialmente se tiene la formación de estructuras tipo hoja en la superficie del recubrimiento, en forma de cavidades, conforme se incrementa el tiempo de deposito se cierran estas cavidades pero aumentan en numero dando como resultado una estructura microporosa distribuida homogéneamente.

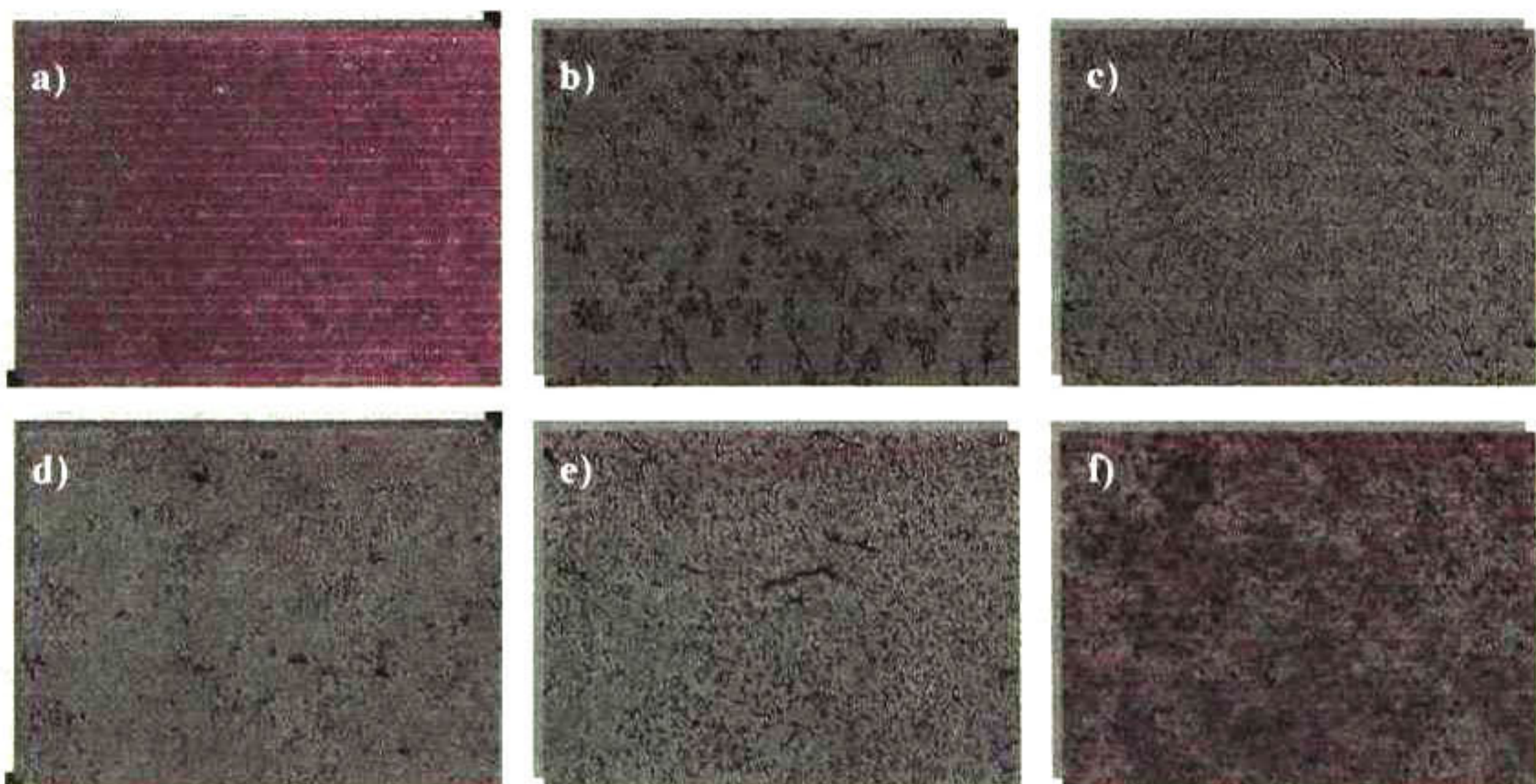


Figura 118. Imágenes de recubrimientos del sistema sílice-Melaza con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

4.7.2. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

En la Figura 119 se muestran las imágenes de MFA obtenidas para los recubrimientos de sílice. Se puede observar un incremento en el tamaño de partícula depositada la cual varía gradualmente con el incremento del tiempo de depósito. En el caso de control de intensidad de corriente se considera que se propicia una orientación de partículas, pero debido a la baja movilidad inducida por el campo eléctrico, se tiene un incremento en el tamaño de partícula ya que se logra el reacomodo de éstas en el depósito reduciendo esfuerzos y aumentando cohesión en la matriz.

Cuando se realizó control del campo eléctrico, voltaje, se inducía movilidades de partícula muy altas y por consiguiente se podía inducir rompimiento del aglomerado dando como resultado reducción en el tamaño de la partícula depositada. Este mismo comportamiento se observa para los casos en que se incorpora Ag_2O y melaza ilustradas en las Figuras 120 y 121 respectivamente.

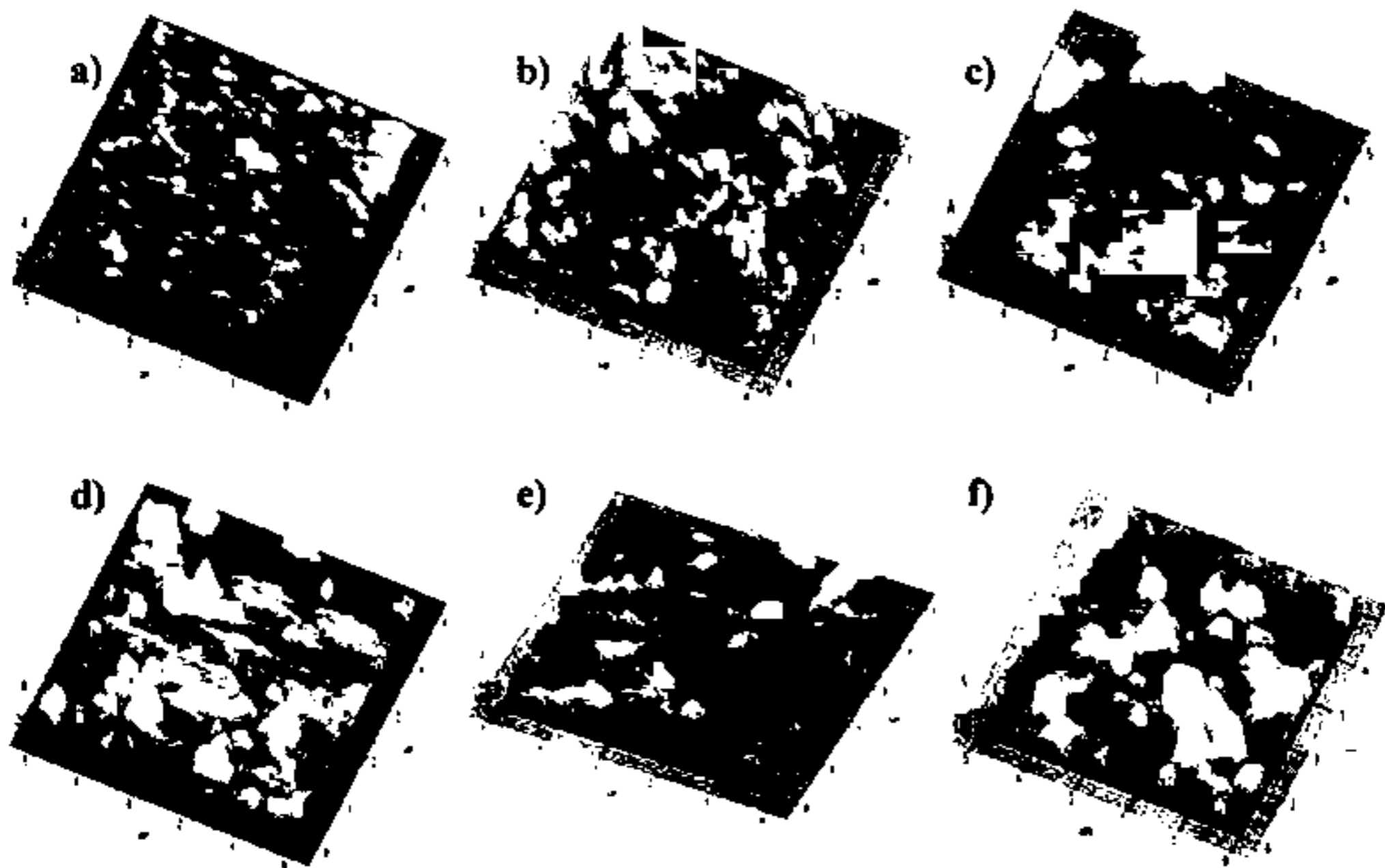


Figura 119. Imágenes MFA para recubrimientos de sílice con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60° C. a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

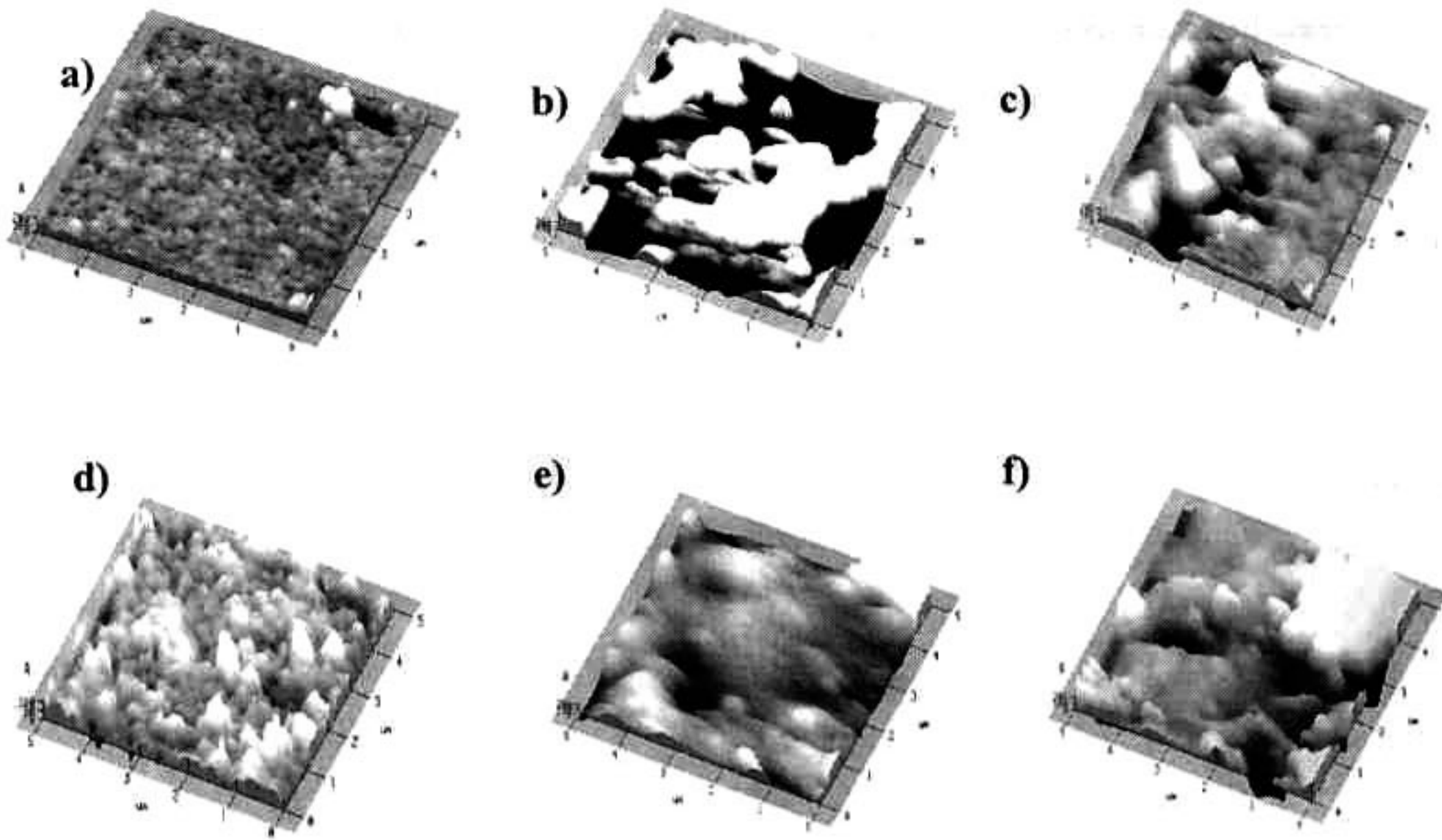


Figura 120. Imágenes MFA para recubrimientos de sílice- Ag_2O con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60°C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

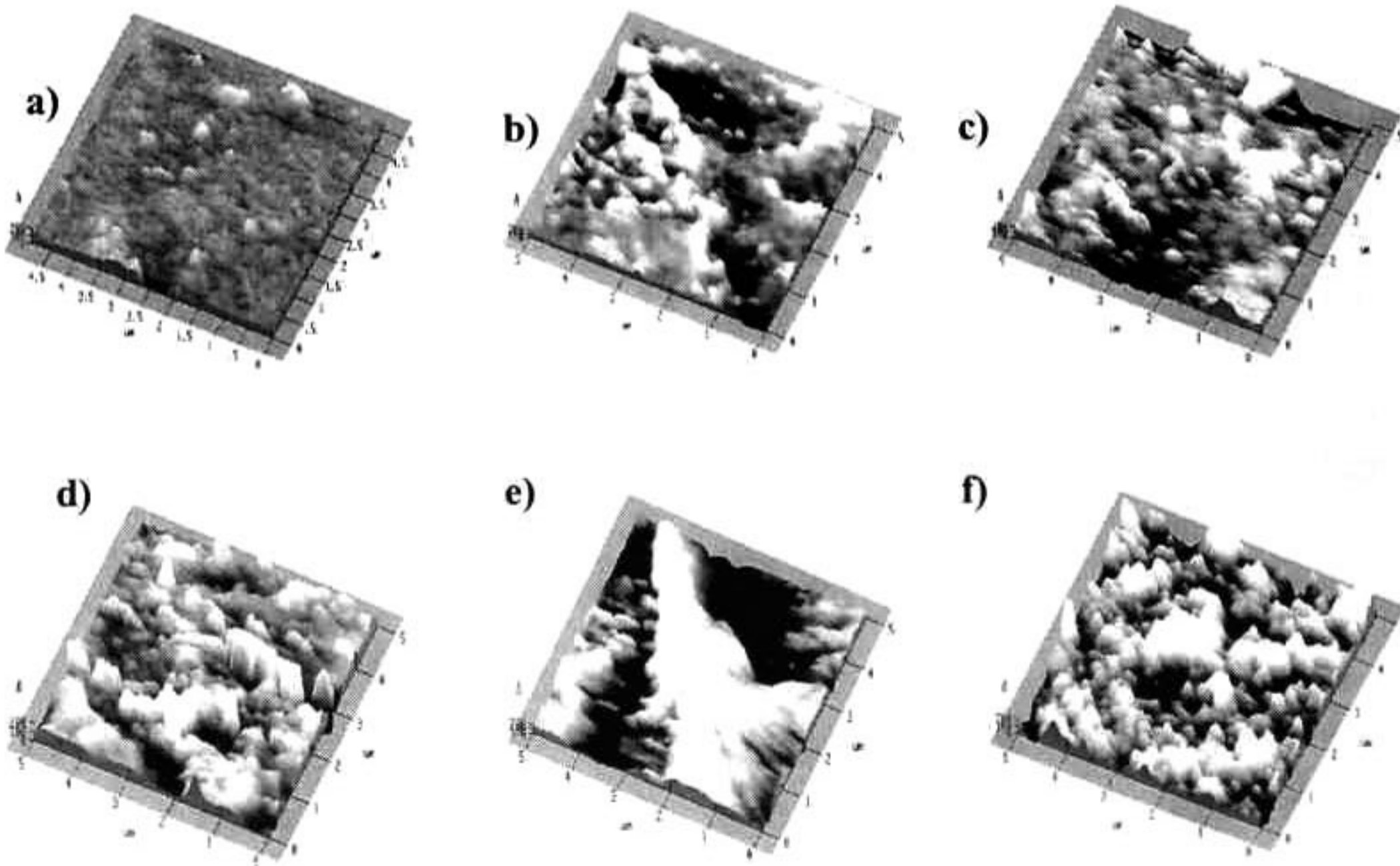


Figura 121. Imágenes MFA para recubrimientos de sílice-melaza con control de intensidad de corriente, 100 mA, y tratamiento térmico a 60°C . a) Inmersión, b) 1 min., c) 5 min., d) 10 min., e) 20 min., y f) 30 min.

4.8. Recubrimiento de sustratos de formas diversas.

Una de las ventajas de emplear la técnica de electrodeposición es recubrir sustratos que no requieren necesariamente ser de forma laminar como es el caso de sílice producido a partir del método sol-gel metalorgánico. La orientación que se promueve en las partículas permite que estas se depositen en cavidades propias del sustrato como lo son los relieves en un repujado. A continuación, Figura 122, se presentan algunas imágenes de los materiales recubiertos con esta técnica empleando suspensión de sílice sin aditivos. Se puede observar que las vasijas recubiertas mantienen la apariencia original del sustrato, el cual es cobre con brillo metálico. En el caso de las monedas, la primera de ellas, izquierda, posee la apariencia de moneda sin cuidado ni protección alguna, cuando se protege con sílice se obtiene la conservación de relieves originales observándose todos los detalles de la impresión en dicha moneda. En cuanto a la figura del busto de mujer se homogenizan los tonos del cobre sin oxidación. En estos casos se aplicó una intensidad de corriente de 100 mA y 0.48 V cm^{-1} durante 1 minuto y fueron secados a 100° C y sinterizados a 200° C .



Figura 122. Deposito de sílice sobre sustratos de cobre con formas diversas.

5. Conclusiones.

- La modificación de la sílice coloidal con la adición de metasilicato de sodio incrementa el número de especies iónicas en el sistema modificando las propiedades electrocinéticas así como la respuesta de la suspensión bajo campo eléctrico.
- La adición de cationes de diferente carga permite el rompimiento de redes de sílice, en el caso de plata y calcio, o bien la promoción de las redes, hierro, así como estabilización de la suspensión controlando la cantidad de especies iónicas, melaza.
- El empleo de simuladores permitió proponer especies hidratadas que participan directamente en la suspensión debido a la carga superficial que adquieren y por lo que permiten ser orientadas cuando se aplica un campo eléctrico así como ser susceptibles de polarización.
- Las suspensiones con cationes Ag^{+1} y Ca^{+2} , con aplicación de campo eléctrico constante, reducen la resistencia al paso de electrones incrementando considerablemente la intensidad de corriente en el medio debido al rompimiento de partículas de sílice las cuales adquieren carga superficial en la suspensión.
- La adición de Fe^{+3} reduce ligeramente la cantidad de especies iónicas en relación a Ag^{+1} y Ca^{+2} al establecer intervalos de tiempos de deposición constante y disolución del depósito con incrementos de intensidad de corriente.
- La incorporación de melaza regula la cantidad de especies iónica reduciendo la conductividad y permitiendo la formación del recubrimiento dieléctrico y reduciendo la intensidad de corriente a tiempos prolongados de aplicación de campo eléctrico.
- El campo eléctrico promueve el rompimiento de partículas y por tanto variaciones estructurales mostrando incremento de picos endotérmicos en los termogramas DSC característicos de materiales con más de un componente estructural.
- Debido a la baja concentración de aditivo incorporado no fue posible evaluar algún cambio en el incremento de orden de las cadenas de sílice por la técnica de Difracción de Rayos X, solamente para el caso de melaza fue posible observar rastros de la estructura de la sacarosa y fructuosa.
- Las temperaturas de sinterizado fueron menores a las que se proponen en el análisis térmico, muestras de recubrimiento de sílice y sílice-calcio sobre sustratos de cobre muestran que el

recubrimiento protege la superficie metálica en condiciones de habitación al menos por 2 años manteniendo las propiedades del sustrato.

- Los análisis de Microscopia de Descarga de Chispa permitió la evaluación de la composición del recubrimiento a partir del cual se propone al sistema sílice-melaza como el recubrimiento con mayor homogeneidad.
- En la mayoría de los sistemas propuestos no fue posible evaluar la cantidad de masa depositada y pérdida de peso debido a las cantidades de masa pequeñas que se depositaron.
- La absorción de luz UV-Visible muestra pequeñas concentraciones de material absorbente en los depósitos, siendo el caso del sistema sílice-melaza el que presentó mayor absorción debido a la coloración que adquieren los recubrimientos por la interacción de la melaza con la sílice en la matriz.
- El uso del Microscopio Óptico permitió observar estructuras y morfología superficial a bajos aumentos mostrando la formación tipo dendrita para algunos sistemas con la aplicación de campo eléctrico diferenciándolos de la técnica de inmersión.
- Mediante Microscopia de Fuerza fue posible observar la estructura interna de los recubrimientos mostrando los casos, sistema sílice-calcio principalmente, en que se incrementa el número de partículas debido al rompimiento de aglomerados de mayor tamaño propiciado por la interacción con el campo eléctrico; así como la formación de clusters y reducción de rugosidad superficial cuando se promueve la formación de enlaces Si-O.
- Los análisis obtenidos en el Microscopio Electrónico de Barrido permitió evaluar la homogeneidad superficial en cuanto a composición química elemental. Para el sistema sílice-melaza se observó una distribución totalmente homogénea incluso a diferentes temperaturas en tanto que para el resto de los sistemas se observó una exposición preferencial de las sales remanentes de reacción ricas en sodio en estructuras superficiales que no presentan aparente unión partícula-matriz.
- Los depósitos obtenidos con control de intensidad de corriente muestran variaciones considerables en el incremento de poros en el recubrimiento a diferentes tiempos de deposición incrementando la rugosidad superficial. Este tipo de control es adecuado para los recubrimientos que requieren de mayor área superficial de contacto en procesos tales como absorción de gases así como electrodos para procesos electrocatalíticos y de electrodeposición.

- Este proceso de electrodeposición es adecuado para sustratos con formas diversas manteniendo la apariencia y protección de la superficie metálica recubierta.
- Este trabajo propone que el paso de un campo eléctrico a través de una suspensión, con aglomerados con carga superficial, pueden modificar sustancialmente las propiedades del material resultante y por tanto la aplicación del mismo a diversas áreas.

6. Perspectivas.

1. El estudio de los sistemas coloides permite conocer, a partir de la química de superficies, parámetros importantes en un proceso tal como el tiempo de vida de un producto. Se considera apropiado que se continúen estos estudios no solamente para procesos que involucran sílice, sino para materiales cerámicos en suspensión.
2. Los sistemas estudiados en el presente trabajo considero solamente la adición de cantidades iguales (en miliequivalentes químicos) de un catión, excepto en el caso de melaza, pero no se llegaron a las concentraciones críticas de coagulación que sería importante abarcar ya que existen diversos productos que son beneficiados cuando se tiene crecimiento exponencial del número de partículas coaguladas ya que pueden reducir la temperatura de sinterizado.
3. La electrodeposición no solamente se aplica en sistemas acuosos u orgánicos, sino también en mezcla de ambos, cuando se mezclan dos medios de suspensión diferentes pueden mantener suspendida una partícula de gran tamaño, 200 micrómetros, y ser susceptible de orientación bajo campo eléctrico.
4. El pH de trabajo define el tipo de especies que interactúan en el sistema, cuando se promueve variación en este parámetro automáticamente se modifican las especies y/o concentración de las mismas en el medio.
5. Se tienen reportes de materiales electrodepositados en diversas áreas pero una de las áreas que a tomado gran importancia es la elaboración de materiales híbridos en donde se puede tener un buen control de los parámetros como voltaje, corriente, tiempo, espesor, porosidad, etc. Y se pueden aplicar a diversos sustratos con el pretratamiento de los mismos.
6. Se propone la modificación del programa de simulación geoquímico MINTEQA2 para la evaluación de sistemas sintéticos y no solamente al área geoquímica en la naturaleza.
7. La modelación física del proceso de electrodeposición incrementaría considerablemente el área de aplicación de este proceso, por ello se propone el desarrollo de dicho modelo como trabajo subsecuente.

Bibliografía.

1. Z.R. Ulberg, Y.F. Deinega, Electrophoretic composite coatings, Chapter 1, Ed. Ellis Horwood, first publication, England, 1992.
2. I. U. Vakarelski, K. Ishimura, K. Higashitani, Adhesion between Silica Particle and Mica Surfaces in Water and Electrolyte Solutions, *J. of Colloid and Interface Science*, **227**, 1, 2000, pp. 111-118.
3. H.N. Stein, The glass/electrolyte solution interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, **11**, 1, 1979, pp. 67-100.
4. Y. Moriya, M. Nogami, Hydration of silicate glass in steam atmosphere, *J. of Non-Crystalline Solids*, **38-39**, Part 2, 1980, pp. 667-672.
5. M.A. Malati, R.J. Mazza, A.J. Sherren, D.R. Tomkins, The mechanism of adsorption of alkali metal ions on silica, *Powder Technology*, **9**, 2-3, 1974, pp. 107-110.
6. B.C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *J. Of Non-Crystalline Solids*, **179**, 1994, pp. 300-308.
7. S. Sjöberg, Silica in aqueous environments, *J. of Non-Crystalline Solids*, **196**, 1996, pp. 51-57.
8. B.H.W.S. de Jong, R. Janssen, W.S. Veeman, Remembrances of things past; silicon and sodium local environments in sols, gels, glasses and aqueous solutions, *J. of Non-Crystalline Solids*, **123**, 1-3, 1990, pp. 170-175.
9. D.R.G. Mitchell, I. Hinczak, R.A. Day, Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **28**, 11, 1998, pp. 1571-1584.
10. A.R. Boccaccini, U. Schindler, H.G. Krüger, Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition, *Material Letters*, **51**, 2001, 225-230.
11. R.A. Mosher, D.A. Seville, W. Thorman, *The Dynamics of Electrophoresis*, Edited by B.J. Radola, Ed. VCH, Germany,. ISBN 1-56081-192-7, 1992, pp. 11-13.
12. .P.S. Nicholson, P. Sarkar, S. Datta, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **75**, 1996, pp. 48.
13. P Sarkar, S. Datta, P.S. Nicholson, *Composites Part-B* **B29**, 1997, pp. 49.
14. H. Hoffman, "Theory and Practice of Electrocoating of Porcelain Enamel", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1978, 605-608.

15. R. K. Das, H.S. Ray, S. Chander, *Trans. Indian Inst. Metals*, **32**, 1979, pp. 364.
16. A.K. Sinha Mahapatra, N. Dhananjayan, *Trans. Indian Ins. Metals*, **34**, 1981, pp. 495.
17. A. Ramasamy, M. K. Totlani and P. S. Ramanathan, "Electrophoretic Deposition of NiO from Suspension in n-Butanol", *J. Electrochem. Soc. India*, **32**, 1983, 113-120.
18. H. S. Maiti, S. Datta and R. N. Basu, "High-Tc Superconductor Coating on Metal Substrates by an Electrophoretic Technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1989, 1733-1735.
19. P.Sarkar, P.S.Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 8, 1996, 1987-2002
20. S. Datta, *Handbook of ceramics*, S. Kumar Ed. Vol. II, chapter 2, 1995.
21. K.A. Maskall, D. White, *Vitreous enamelling: A guide to modern enamelling practice*, London: Institute of Ceramics, Pergamon Press, 1986.
22. R. Sen, S. Datta, S.K. Das, S.K. Basu, *Wear* **139**, 1989, pp. 249.
23. H. C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 1940, pp. 179-287.
24. R.L. Yeates, *Electropainting*, Draper, Teddington, England, 1966.
25. R.H. Chandler, *Advances in Electropainting*, London, 1969.
26. M.W. Ranney, *Electrodeposition and Radiation Curing*, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1970.
27. George E.F. Brewer, *Electrodeposition of Coatings*, *Advances in Chemistry Series 119*, American Chemical Society, Washington D.C., 1973, ISBN 84-0161-7.
28. B. Ferrari, R. Moreno, The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition, *Materials Letters*, **28**, 1996, pp. 353-355.
29. Z. Wang, J. Shemilt, and P. Xiao, Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings, *Scripta Materialia*, **42**, 2000, pp. 653-659.
30. Z. Wang, J. Shemilt, and P. Xiao, Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 2002, 183-189.
31. I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H.W. Henniscke, Electrodeposition of ceramic films from non-aqueous and mixed solutions, *J. of Materials Science*, **30**, 1995, 5307-5312.

32. S. Haber, Deep electrophoretic penetration and deposition of ceramic particles inside impermeable porous substrates, *Jo of Colloid and Interface Science*, **179**, 1996, pp. 380-390.
33. B. Ferrari, J.C. Fariñas, R. Moreno, Determination and Control on Metallic Impurities in Alumina Deposits Obtained by Aqueous Electrophoretic Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 4, 2001, pp. 733-739,
34. F. Mijangos, Cinética de electrodeposición de plata en acero inoxidable, Tesis de maestría, UNAM, Facultad de Química, 1984.
35. H.X. Li, M.Z. Lin, J.G. Hou, Electrophoretic deposition of ligand-stabilized silver nanoparticles synthesized by the process of photochemical reduction, *J. of Crystal Growth*, **212**, 2000, pp. 222-226.
36. Y. Kobayashi, V. Salgueiriño-Maceira, L.M. Liz-Marzán, Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating, *Chem. Mater.* **13**, 2001, pp. 1630-1633.
37. Y. Castro, A. Durán, R. Moreno, B. Ferrari, *Adv. Mater.*, **14**, 2002, No. 7, april 4.
38. I. Zhitomirsky, M. Niewczas, A. Petric, Electrodeposition of hybrid organic-inorganic films containing iron oxide, *Materials Letters*, **57**, 2003, pp. 1045-1050.
39. F. Rubio, J. Rubio and J.L. Oteo, A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels, *Thermochimica Acta*, **307**, 1997, 51-56.
40. R. F. Bunshah, "Handbook of Deposition Technology to Films and Coating", Naves Publication, USA, 1994
41. A.Kenneth Graham, *Electroplating Engineering Handbook*, Van Nostrand Reinhold Company, 3th edition, N.Y. 1971, pp.816-817.
42. F.F. Reuss, *Mémoires de la Societé Impériale des Naturalistes de Muscow*, **2**, 1809, pp. 327-332,.
43. G. Quincke, *Pogg. Ann.*, **107**, 1859, pp. 1-6.
44. E. Dorn, *Wied Ann.*, **10**, 1880, pp. 46-48.
45. J.W. Hagan, F.W. Ortung, S.W. Chow, Electrodeposition of organic coating, *Paint Varnish Prod.*, 1967, **57**, 4, 48-55.
46. M. Bier, *Electrophoresis, Theory, Methods, and Applications*, Vol. I and II, Academic Press, New York 1959 and 1967 respectively.

47. F.M. Everaerts, J.L. Beckers, and Th. P.E.M. Verheggen, Theory, Instrumentation, and Applications, Elsevier, Amsterdam 1976.
48. Klinkerberg, and J.L. van der Minne, Electrostatics in the Petroleum Industry, Elsevier, Amsterdam, 1958.
49. H.A. Pohl, J. Appl. Phys. 1958, 29, 1182-1189.
50. F. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig), 62, 1897, pp. 209-239.
51. W. Thormann, R.A. Mosher, and M. Bier, Electrophoresis, 6, 1985, pp. 78-81.
52. W. Ryan, E. Massoud, Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting, Interceram., 2, 1979, 117-119.
53. D. De, P.S. Nicholson, Role of ionic depletion in deposition during electroforetic deposition, J. Am. Ceram. Soc., 82, 11, 1999, pp. 3031-3036.
54. J. Tabellion, R. Clasen, In-situ Characterization of the Electrophoretic Deposition Process, Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites IV, Ceramic Transactions, 115, 197-207, 2000.
55. H. Scholze, translate by M.J. Lakin, Glass, Nature, Structure, and Properties, N.Y. 1991.
56. G. Tamman: Der Glazustand, Leipzig: L. Voß, 1933.
57. DIN 1259. Glas. Begriffe für Glasarten und Glasgruppen. September 1986.
58. F. Simon, Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz. Ergeb. Exakt. Naturwiss. 9, 222-274, 1930.
59. W.H. Zachariasen: The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc. 54, 3841-3851, 1932.
60. B. E. Warren, Summary of work on atomic arrangement in glass. J. Am. Ceram. Soc. 24, 1941, pp. 256-261.
61. R.L. Mozzi, B.E. Warren, J. Appl. Cryst, 2, 1969, pp. 164.
62. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, U.S.A. 1960.
63. J. Zarzycki, Glasses and the vitreous state, Cambridge University Press, U.K. 1991.
64. P.C. Schultz, Vapor phase materials and processes for glass optical waveguides, Recent Advances in Fiver Optics, S.S Mitra,. and B. Bendow , editors, Plenum, NY, 1979
65. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, 1997.

66. G. S. Brady, Manual de materials, Compañía editorial Continental, 1ra. Edición, 1965, pp. 968.
67. J.W. Akitt, J. C. S. Dalton, 175, 1974.
68. C.F. Baes, R. E. Mesmer, The hydrolysis of cations, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1986.
69. A. R. Despié, Factors determining type of deposit in electrocrystallization of metals, Facultad de Tecnología y Metalurgia, Universidad de Beograd, Yugoslavia, 1980.
70. J.M. Knudsen et al, Acta Chem. Scand., A., **29**, 1975, 833.
71. P.R. Danesi et'al, Inorg. Chem., **12**, 1973, 2089.
72. R.C. Turner, K.E. Miles, Can. J. Chem. **35**, 1957, pp. 1002.
73. R.M. Milburn, W.C. Vosburgh, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, pp. 1352.
74. H.D. Belitz, W. Grosch, Química de los alimentos, Ed. Acribia, España, 1998 2ª. Edición, pp: 689-690.
75. M. Rampa, C. Buttersack, H.-D. Lüdemann, Self Diffusion of sucrose in molasses, Ind. Eng. Chem. Res. **39**, 2000, pp. 4400-4407.
76. A. Madrid, Manual de industrias alimentarias, AMV ediciones 3ra. Edición España 1991, pp 457-465.
77. F. L. Hart, H.J. Fisher, Análisis moderno de los alimentos, Ed. Acribia, España 1991, pp 499-500.
78. R. H. Perry, D.W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th edition, McGraw Hill, USA, 1997, Chapter 2.
79. E. Bovey, P Unger, The preparation of pinhole-free silver mirrors, J. Sci. Instrum. **28**, 1951, 68-70.
80. T. Ishibashi, Less. Metal Finish, **9**, 1968, pp. 42.
81. R.W. Jones, Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, the Institute of Metals, London, 1989, ISBN 0-901462-69-1
82. Diccionario especializado de Química, Colección Llave de la Ciencia, Grupo editorial Norma educativa, Colombia, 2001.
83. H. Helmholtz, Wied Ann., **7**, 1879, pp. 337-442.
84. G. Gouy, J. phys. Radium, **9**, 1910, 457-466.
85. D.L. Chapman, Phil. Mag., **25**, 1913, pp. 475-485.

86. Stern, 1924. Z. Elektrochem. **30**, 1924, 508.
87. R. Moreno, J. S. Moya, J. Requena, Electroquímica de Suspensiones Cerámicas, Bol. . Soc. Esp. Cerám. Vidrio. **26** (6)355-366, 1987.
88. X. Fan, T. Xu, M. Xu, H. Liang, The study on electrophoretic deposition processing of Al₂O₃ membranes, Innovative Processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites IV, Ceramic Transactions, vol 115, 2000, 209-214.
89. M. T. Toral, Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos, Ediciones Urmo, España 1973.
90. D.C. Altamirano-Juárez, C. Carrera-Figueiras. M.G. Garnica-Romo, M.L. Mendoza-López, M.B. Ortuño-López, M.E. Pérez-Ramos, A. Ramos-Mendoza, C. Rivera-Rodríguez, H. Tototzintle-Huitle, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M.A. Vidales-Hurtado, M.A. Hernández-Landaverde and J. González-Hernández, Effects of Metals on the Structure of Heat-Treated Sol-Gel SiO₂ Glasses, J. of Physics and Chemistry of Solids, **62**, 1911-1917, 2001.
91. C.R. Bamford, Colour generation and control in glass, Glass Science and Technology, 2, Elsevier, N.Y. 1977, pp. 60.
92. M.F. Casula, A. Corrias, G. Paschina, Iron oxide-silica and xerogel nanocomposite materials, J. of Non-Crystalline Solids, **293-295**, (2001) 25-31.
93. S. Solinas, G. Piccaluga, M. P. Morales, J. Serna, Sol-gel formation of γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites, Acta Materialia, Volume 49, Issue 14, 2001, 2805-2811.
94. S. Schäffer, P. Gareil, C. Dezael, D. Richard, Direct determination of iron (II), iron(III) and total iron as UV-absorbent complexes by capillary electrophoresis, J. Of Chromatography A, **740** (1996)151-157.
95. S. H. Maron, C. F. Prutton, "Fundamentos de Fisicoquímica" Ed. Limusa, 1^a edición, 6^a reimpresión, Mexico, 1974, pp. 446-448.
96. B. Ferrari, R. Moreno, Conformado de Materiales Cerámicos por Electroforesis en Medios Acuáticos, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. **38**, 5, 369-381, 1998.
97. S. Datta, Application of Design of Experiment on Electrophoretic Deposition of Glass-Ceramic Coating Materials from an Aqueous Bath, Bull. Mater. Sci. Vol. **23**, No. 2, April 2000, pp. 125-129.

98. A. Das Sharma, A. Sen H.S. Maiti, "Effectiveness of Various Suspension Media for Electrophoretic Deposition of YBCO Superconductor Powder", *Ceram. Int.*, **19**, 1993, 65-70
99. P.G. Righetti, *Isoelectric Focusing: Theory, Methodology and Application*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
100. S. Hjertén, L.G. Oefverstedt, and G. Johansson, *J. Chromatogr.* 1980, 194, 1-10.
101. W. Eitel, Ed., *Silicate Science*, Vols. 1-6, Academic Press; W.A. Deer, R.A. Howie y J. Zussman, *Rock Forming Minerals*, Vols. I-IV, Longmans; N.V. Belov, *Crystal Chemistry of Large Cation Silicates*, Consultants Bureau, 1963; A.A. Hodgson, *Fibrous Silicates*, Royal Institute of Chemistry (Londres), Lecture Series No.4, 1964; M.D. Britten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1976, 15, 346 (Vidrio)
102. W.H. Zachariasen: *Die Struktur der Gläser*. *Glastech. Ver.* 11, 120-123, 1933.
103. I. Zhitomirsky, *Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition*, *JOM-e*, 52(1), 2000.
104. L.L. Burgner, M. C. Weinberg, *Crystal nucleation rates in a Na₂O-SiO₂ glass*, *J. of Non-Crystalline Solids*, **261** (2000) 163-168.
105. I. Zhitomirsky, L. Gal-or, *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite*, *J. Of Materials Science: Materials in Medicine* **8**, 213-219, 1997.
106. L.A. García-Cerda, *Structural characterization and properties of colloidal silica coatings on copper substrates*, *Material Letters* **56**(2002)450-453
107. A.A Zaman., M. Bjelopavlie, and B.M. Moudgil, *Effect of adsorbed Polyethylene Oxide on the Rheology of Colloidal Silica Suspensions*, *J. Of Colloid and Interface Science*, **226**, 290-298, 2000.
108. C. Poncet-Legrand, B. Bordes, F. Lafuma, *Surface modification of colloidal silica particles*, *Colloid Polym Sci.* **279**, 114-121 (2001)
109. J. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi, *A Highly Stable Nonaqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances*, *J. Electrochem. Soc: Electrochemical Science and Technology*, **130**, 9, 1819-1825, 1983.
110. I. Zhitomirsky, *Cathodic Electrophoretic Deposition of Diamond Particles*, *Material Letters*, **37**, 72-78, 1998.
111. I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H. W. Henniske, *Electrodeposition of Ceramic Films from non-Aqueous and Mixed Solutions*, *J. of Materials Science* **30**, 5307-5312, 1995.

112. P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, Determination of Zeta Potential and pH of Zero Charge of Oxides at High Temperatures, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2, 524-528, 1993.
113. E. M. Wong, P. C. Searson, ZnO Quantum Thin Films Fabricated by Electrophoretic Deposition, *Applied Physics Letters*, **74**, 20, 2939-2941, 1999.
114. K.M. Liang, W.L. Huang, S.R. Gu, Preparation of Silica in Electrostatic Field, *Materials Research Bulletin*, **35**, 115-123, 2000.
115. M. Tanaka, A.Y. Grosberg, Electrophoresis of a Charge-inverted Macroion Complex: Molecular-dynamics Study, *Eur. Phys. J.E.* **7**, 371-379, 2002
116. I. Hrianca, Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis, *Solid State Ionics*, **115** (1-4)2002, 219-227.
117. Tabellion J., Clasen R., Controlling of Green Density and Pore Size Distribution of Electrophoretically Deposited Green Bodies, *Innovative Processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites IV*, *Ceramic Transactions*, **115**, 185-195, 2000.
118. K. Tankeshwart, M.P. Tosi, Ionic Diffusion in the Double Layer at Model Electrode/Molten-salt interfaces, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 9817-9822, 1991.
119. Schwartz S., Lunkwitz K., Keßler B., Spiegler U., Killmann E., Jaeger W., Adsorption and Stability of Colloidal Silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **163**, 17-27, 2000.
120. M.J. Shane, J. B. Talbot, R. D. Schreiber, C. L. Ross, E. Sluzky, K.R. Hesse, Electrophoretic Deposition of Phosphors I. Conductivity and Zeta Potential Measurements, *J. of Colloid and Interface Science* **165**, 325-333, 1994.
121. K.S. Birdi, *Handbook of surface and colloid chemistry*, Ed. C.R.S., USA, 1997, chapter 14.
122. W. Boysen, A. Frattini, N. Pellegrini, O. de Sanctis, *Surface and coatings technology*, **122** (1999) 14-17
123. S.M. Ahmed, Studies of the double layer at oxide-solution interface, *J. Phys. Chem.*, **73**(1969) 3546-3555.
124. G. A. Parks, The isoelectric points of solids oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chem. Rev.* **65**(1965)2, 177-198.

125. W. E. Windes, J. Zimmerman and I.E. Reimanis, Electrophoretic Deposition Applied to Thick Metal-Ceramic Coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **157**, Issues 2-3, August 2002, pp. 267-273.
126. C. Grosse and V. N. Shilov, Electrophoretic Mobility of Colloidal Particles in Weak Electrolyte Solutions, *J. of Colloidal and Interface Science*, **211**, 160-170. 1999.
127. Y. Lu, Y. Yin, B.T. Mayers, and Y. Xia, Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-Gel Approach, *Nanoletters*, Vol. **2**, No. 3, 183-186, 2002.
128. M. Shimbo, K. Tanzawa, M. Miyakawa and T. Emoto, Electrophoretic Deposition of Glass Powder for Passivation of High Voltage Transistors, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, **132**, 2, 393-398, 1985.
129. L1. Casas, A. Roig, E. Rodríguez, E. Molins, J. Tejada and J. Sort, Silica aerogel-iron oxide nanocomposites: structural and magnetic properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Solume 285, Sigues 1-3, 2001, pp. 37-43.
130. C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer and I. Hrianca, Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis, *Solid State Ionics*, Volume 151, Issues 1-4, 2002, pp 219-227.
131. T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López, J.M. Greneche, A. Conde, A. Fernandez, Charaterization of oxygen passivated iron nanoparticles and thermal evolution to γ -Fe₂O₃, *Journal of Materials Science*, **39**, 2004, pp. 4877-4885.
132. J. A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Soc.*, **83**, 10, 2000, pp. 2341-59.
133. V.G. Pol, H. Grisarú and A. Gedanken, Uniform Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Sphere by a Sonochemical Method, *International Symposium on Supramolecular Chemistry XII*, 2002, October 6-11, Eilat, Israel.
134. C. Du, D. Heldbrandt and N. Pan, Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition, *Material Letters*, **57**,2, 2002, 434-438.
135. K. Ishikiriyama, M. Todoki, Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry, *Thermichimica Acta*, **256**, 1995, 213-226.
136. G. Wirnsberger, K. Gatterer, H.P. Fritzer, W. Grongger, B. Pillep, P. Behrens, M.F. Hansen and C. Bender Koch, Mesostructured Iron Oxyhydroxides. 2. Soft Hydrothermal Restructuring Processes, *Chem. Mater.* **13**, 2001, 1467-1472.

137. R. Moreno and B. Ferrari, Advanced Ceramics via EPD of Aqueous Slurries, The American Ceramic Society Bulletin, 2000.
138. S. Schwarz, K. Lunkwitz, B. Keßler, U. Spiegler, E. Killman, W. Jaeger, Adsorption and stability of colloidal silica, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **163**, 2000, 17-27.

ANEXO I

**Coeficientes de formación y constantes de formación para los
productos de la hidrólisis.
Distribución de especies.**

$$Q_{xy} = \frac{[M_x(OH)_y]^{(xz-y)+} [H^+]^y}{[M^{z+}]^x} \quad (12)$$

$$K_{xy} = Q_{xy} \frac{g_{xy} g_{H^+}^y}{g_{M^{z+}}^x a_{H_2O}^y} \quad (13)$$

Tabla 16. Sistemas coloidales de acuerdo a la simulación de especies químicas presentes.

Especie inicial	Catión(es) incorporado(s)	Especies a interactuar
$H_3SiO_4^{-1}$	Na^{+1}, K^{+1}	$SiO_2, H_3SiO_4^{-1}$
$H_3SiO_4^{-1}$	Na^{+1}, K^{+1}, Ag^{+1}	$SiO_2, H_3SiO_4^{-1}, Ag_2O$
$H_3SiO_4^{-1}$	Na^{+1}, K^{+1}, Ca^{+2}	$SiO_2, H_3SiO_4^{-1}, Ca^{+2}$
$H_3SiO_4^{-1}$	Na^{+1}, K^{+1}, Fe^{+3}	$SiO_2, H_3SiO_4^{-1}, \alpha-Fe_2O_3$

Tabla 17. Comparación de parámetros electrocinéticos de los diferentes sistemas estudiados en el presente trabajo de tesis.

Sistema	pH	Conductividad mS/cm	Movilidad Dinámica $SI \times 10^{-8}$	Potencial Zeta mV	Kappa nm^{-1}
Sílice comercial	10.08	9.154	-2.372	-42.404	0.93
Sílice Modificada	11.83	25.36	-1.262	-17.72	1.404
SiO_2-Ag_2O	11.69	22.42	-0.976	-13.414	1.32
SiO_2-Ca^{+2}	11.72	23.04	-0.95	-13.37	1.34
$SiO_2-Fe_2O_3$	11.75	23.5	-0.948	-13.358	1.35
SiO_2 -Melaza	11.75	24.3	-0.984	-14.67	1.38
SiO_2 -Melaza- Ag_2O	11.66	23.1	-0.854	-11.872	1.35

ANEXO II

Descripción del programa de simulación para la distribución de especies.

Calculo de la distribución de especies.

Formulación General de Problemas.

Dos aproximaciones generales son usadas comúnmente para formular y solucionar problemas de equilibrio de multicomponentes químicos disueltos: 1) Minimización de la energía libre del sistema bajo restricciones de balance de masa, o 2) solución simultánea de las expresiones de acción de masa no lineales y relaciones lineales de balance de masa.

MINTEQA2 usa el método de la constante de equilibrio. Este método también es usado en varios programas de equilibrio geoquímica incluyendo PHREEQE, EQ3NR, y MICROQL II. Van Zeggeren y Storey (20) mostraron dos aproximaciones matemáticamente equivalentes.

Para resolver un problema de equilibrio, MInteqa2 usa una estimación inicial para la actividad de cada uno de los componentes para calcular la concentración de cada una de las especies de acuerdo a la expresión de acción de masas escrita en términos de las actividades de los componentes. La masa total de cada componente es calculada desde las concentraciones de cada especie que contiene dicho componente. La masa total calculada para cada componente es posteriormente comparada con la masa total conocida de cada componente introducida al programa. Si la masa total calculada y la masa total de cada componente introducida para cualquier componente difieren en más del nivel de tolerancia establecida, se hace una nueva estimación de la actividad del componente y se repite todo el proceso. La composición de la fase acuosa en equilibrio es tal que el conjunto de las concentraciones de las especies la cual da un no balance de masa menor que el nivel de tolerancia para cada componente. La composición de equilibrio de la fase acuosa es un conjunto de concentración de especies las cuales originan un no balance de masa menor que el valor de tolerancia para cada componente. Después de lograr el equilibrio de la fase acuosa, MInteqa calcula el índice de saturación (SI) para cada sólido posible con respecto a la solución. Se permite que el sólido con el SI mas positivo precipite por reducción de las concentraciones disueltas de los componentes abarcando los sólidos de acuerdo con la estequiometria de cada componente. Los procesos reversibles ocurren si un sólido existente llega a ser insaturado con respecto a la solución. En este caso, es necesario reequilibrar la solución después que la masa ha sido adicionada o disuelta de la fase acuosa. Entonces la solución acuosa es reequilibrada (balanceada) justo como se explico anteriormente solamente que reduce en un grado de libertad si ocurre precipitación o un grado más si se tiene disolución. Una corrida computacional completa de interacciones para el equilibrio, revisando para precipitación o

disolución, y cambiando la masa desde la fase acuosa a la sólida o viceversa se repite hasta que se alcanza el equilibrio y no hay sólidos sobresaturados posibles y no existen sólidos insaturados. El número de grados de libertad del sistema es el número de variables independientes. Estas ordinariamente incluyen a la temperatura, presión y las actividades de todos los componentes que pueden ser variados independientemente. Se usan varias restricciones en Minteqa2 que modifican la regla de la fase usual debido a que la temperatura y presión son especificadas para ser invariantes por el usuario, la expresión de la regla de fases que se aplica a los cálculos de Minteqa2 es:

$$f = C - P \quad (14)$$

donde: f = número de grados de libertad

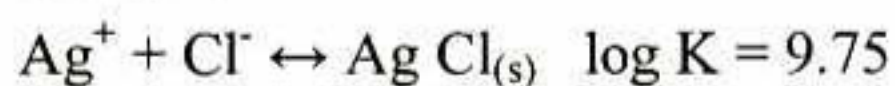
C = número de componentes

$P = NN(III) + NN(IV)$

$NN(III)$ = número de especies del Tipo III con actividad fija.

$NN(IV)$ = número de especies Sólidas Finitas de Tipo IV.

Minteqa2 calcula f al inicio de cada problema y si f es mayor a cero procede con el cálculo. Un grado de libertad adicional se pierda por cada fase sólida nueva que se forma, esto es, cada especie que es reasignada desde Tipo V a Tipo IV. Inversamente, cada sólido existente que es disuelto (Tipo IV reasignado a Tipo V) agrega un grado de libertad. Un ejemplo de restricciones que resultan en la reducción de un grado de libertad, es que, la contribución de P en la ecuación, son las actividades fijas del componente H_2O o de otro componente con actividad fija. Como se hace evidente, cada sólido presente (Tipo III o IV) también contribuyen a P . Esto es seguido por la restricción del producto de solubilidad impuesta por la presencia de la fase sólida. Para ver porque la precipitación de un sólido produce la pérdida de un grado de libertad, considere el ejemplo:



Por convención, la actividad de $AgCl_{(s)}$ puro precipitado es 1.0. Entonces,

$$K = 10^{9.75} \{AgCl_{(s)}\} / \{Ag^+\} \{Cl^-\} \quad (15)$$

O

$$\{Ag\} = 10^{-9.75} \{Cl\}^{-1}$$

Entonces, cuando $AgCl_{(s)}$ puro existe $\{Ag^+\}$ y $\{Cl^-\}$ no son variables independientes.

Un sistema de n componentes independientes que pueden combinar para formar m especies es representado por un conjunto de expresiones de acción de masas de la forma:

$$K_i = \frac{\{S_i\}}{\prod_j X_j^{a_{ij}}} \quad (16)$$

$$X_j^{a_{ij}} \quad (17)$$

Donde:

K_i = constante de equilibrio para la formación de la especie i

$\{S_i\}$ = actividad de la especie i

X_j = actividad del componente j

a_{ij} = coeficiente estequiometrico del componente j en la especie i

A = indica el producto de todos los componentes en la especie i

La concentración de la especie i, $[S_i]$, es relacionada a la actividad $\{S_i\}$ por el coeficiente de actividad, (I)

$$\{S_i\} = \gamma_i [S_i] \quad (18)$$

sustituyendo esta expresión por $\{S_i\}$ en la ecuación 2.04 y reordenando tenemos

$$[S_i] = \frac{K_i}{\prod_j X_j^{a_{ij}}} \quad (19)$$

Ahora, si definimos K_{Ni} como

$$K_{Ni} = \frac{K_i}{\gamma_i} \quad (20)$$

entonces

$$C_i = [S_i] = \frac{K_{Ni}}{\prod_j X_j^{a_{ij}}} \quad (21)$$

Para notación convencional, usaremos C_i y $[S_i]$ intercambiabilmente; ambos representan concentración de la especie i. En la ecuación (8), el termino de coeficiente de actividad es incorporado dentro de la constante de equilibrio K_{Ni} y en condiciones ideales (fuerza iónica = 0; coeficientes de actividad = 1) corresponden a la condición $K_{Ni} = K_i$.

En forma logarítmica, la ecuación (8) cambia a

$$\log C_i = \log K_{Ni} - \sum_j a_{ij} \log X_j \quad (22)$$

En suma a las expresiones de acción de masas, el conjunto de componentes independientes es representada por n ecuaciones de balance de masa de la forma

$$Y_j = E_i - \sum a_{ij} C_i - T_j \quad (23)$$

$a_{ij} C_i - T_j$

Donde:

T_j = Concentración total disuelta del componente j (también referida como la concentración analítica total ya que T_j generalmente es conocida midiendo parámetros de entrada)

Y_j = Diferencia entre la concentración total disuelta *calculada* del componente j y la concentración total disuelta *analítica conocida* del componente j

La solución (en el sentido matemático) es que el grupo de actividades del componente X (usando notación matricial for brevity) el cual resulta del grupo de concentraciones C también que cada grupo individual de las diferencias del balance de masa Y es igual a cero. En la práctica, solo es necesario encontrar X tal que cada Y individual esta hecha menor que el valor de tolerancia. El procedimiento general tener un huésped X en principio (PRODEFA2 hace este huésped y lo coloca en el archivo de entrada), después calcula C y Y . Si ningún individual de Y excede (en términos absolutos) su valor de tolerancia preescrito, un nuevo huésped para C y Y son recalculados, y se repite la evaluación. Este procedimiento iterativo continua hasta que todos los individuos de Y son menores que el valor de tolerancia. MINTEQA2 usa el método de aproximación Newton-Raphson para estimar el Nuevo X para cada iteración. El valor de tolerancia o criterio de convergencia para MINTEQA2 es preestablecida a 10^{-4} veces T_j para cada componente j .

Factores termodinámicos en la distribución de especies.

Dentro del programa MInteqa se tienen algunas consideraciones importantes para establecer la fase que las diferentes especies adquieren en un sistema a simular.

Un sistema en el que tenga lugar un proceso espontáneo, tiende a un estado de equilibrio en el cual las variables del sistema permanecen constantes. En este proceso la energía libre disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en el equilibrio. En un sistema en el que tenga lugar una reacción química, el equilibrio se puede cuantificar mediante la constante de equilibrio, que esta relacionada con la variación de energía libre estándar para la reacción. La constante termodinámica es función de las actividades de las sustancias que intervienen en la reacción. La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La actividad, a , esta

relacionada con la concentración, C , mediante el coeficiente de actividad, γ , siendo $a=\gamma \cdot C$. El coeficiente de actividad de una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal. Para el disolvente la actividad se relaciona con su presión de vapor, $a_D = P_D / P_D^0$, donde P_D^0 es la presión de vapor del disolvente puro.

La relación entre la constante de equilibrio termodinámico, K^0 , y la de concentraciones, K^C , puede escribirse como:

$$K^0 = K^C K^\gamma \quad (24)$$

Donde K^γ es el producto de los coeficientes de actividad elevados a los coeficientes estequiométricos. Los coeficientes de actividad varían de la unidad debidos principalmente a las diferentes fuerzas intermoleculares que experimentan en la disolución con respecto al estado de referencia.

En los sistemas en que se cuentan con electrolitos, debido a las fuertes interacciones de largo alcance existentes entre los iones de la disolución, los coeficientes de actividad difieren bastante de la unidad incluso en disoluciones diluidas. Estas fuerzas interiónicas producen un ordenamiento de los iones en la disolución de forma que alrededor de un ión positivo habrá más iones negativos y viceversa. Esta distribución no homogénea de cargas produce la aparición de un potencial eléctrico pues la carga neta en cualquier punto de la disolución no será nula. Esto produce una estabilización de la disolución debido a que los iones se rodean de otros de carga opuesta, lo que hace que tengan menos tendencia a escapar de la disolución y la actividad será inferior a la concentración. Una medida de la intensidad del campo eléctrico creado por los iones existentes en la disolución, puede obtenerse mediante la fuerza iónica, I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 \quad (25)$$

donde z_i es la carga del ión i , y C_i , su concentración. La relación entre la fuerza iónica con los coeficientes de actividad se puede aproximar con las ecuaciones de Debye-Hückel y Davies en forma separada.

Debido a la presencia de una atmósfera alrededor de un ión, existe un potencial ε_i que se establece en la superficie, cuya magnitud demostraron Debye y Hückel[92]:

$$\varepsilon_i = \frac{-z_i e k}{D(1 + k a_i)} \quad (26)$$

donde z_i es la valencia del ión central, e la carga del electrón, a_i diámetro iónico.

$$k = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n_i z_i^2}{DkT}} \quad (27)$$

donde k es la constante del gas por molécula, R/N , T la temperatura absoluta y n_i el numero de iones de cualquier naturaleza por centímetro cúbico de solución. La sumatoria debe efectuarse en todos los iones presentes en una solución dada. K tiene las dimensiones del recíproco de la longitud y debe considerarse como el recíproco del espesor promedio de la atmósfera iónica alrededor de un ión.

La presencia de un potencial ϵ_i en la superficie de un ión debida a la atmósfera iónica da a la solución una energía libre eléctrica F_e .

$$F_e = \frac{-z_i^2 e^2 k}{2D(1 + ka_i)} \quad (28)$$

en exceso sobre la que la solución tendría si la atmósfera iónica que resulta de las atracciones electrostáticas no estuvieran presentes. Este exceso F_e se encuentra termodinámicamente relacionado con el coeficiente de actividad del ión f_i por la relación:

$$F_e = kT \ln f_i \quad (29)$$

con lo cual se obtiene:

$$\ln f_i = \frac{-z_i^2 e^2 k}{2kTD(1 + ka_i)} \quad (30)$$

incorporando la concentración de los iones se obtiene:

$$\log_{10} f_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad (31)$$

para una temperatura y solvente dados, A y B en esta ecuación son definidas por:

$$A = \frac{e^3}{2.303(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \quad (32)$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{1000DkT}} \quad (33)$$

en este caso I es la fuerza iónica de la solución. Para términos experimentales en donde se mide el coeficiente de actividad media del electrolito se tiene:

$$\log_{10} f = \frac{-Az_+z_- \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad (34)$$

donde a_i es ahora el diámetro iónico promedio. Cuando las soluciones son muy diluidas $Ba_i \sqrt{I}$ es muy pequeño comparado con la unidad y puede despreciarse. Entonces obtenemos:

$$\log_{10} f = -Az_+z_- \sqrt{I} \quad (35)$$

que es la ecuación límite de Debye-Hückel para los coeficientes de actividad de los electrolitos fuertes.

La teoría de Debye-Hückel se cumple razonablemente bien para valores de la fuerza iónica inferiores aproximadamente a 0.02 o 0.1, dependiendo de la carga del ión y de la formula que se utilice. Para concentraciones superiores se pueden usar formulas mas complejas, como la ec. De Davies, validas hasta valores de fuerza iónica del orden de 0.1 a 0.5, la cual es representada por la ecuación siguiente:

$$\log_{10} f_i = \frac{-0.51z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.021 \quad (36)$$

El equilibrio puede desplazarse por diversos factores, que podemos clasificar según afecten o no al valor de la constante termodinámica:

Modifican el valor de la constante termodinámica:

- Temperatura
- Presión
- Naturaleza del disolvente.

No modifican el valor de la constante de equilibrio:

- Actividad del disolvente
- Fuerza iónica
- Reacciones laterales.

ANEXO III

Fundamento de la Amplitud Sónica Electrocinética (ESA)

Técnica ESA.

El efecto electroacústico llamado ESA (Amplitud sónica electrocinética) se refiere a las ondas de sonido que se generan cuando un campo eléctrico alterno es aplicado a una suspensión coloidal.

Para la medición del efecto ESA se coloca la muestra en una celda que contiene dos electrodos. Se aplica un campo eléctrico (del orden de 100volts/cm) a los electrodos a una frecuencia muy alta (en el intervalo de 0.2 a 20 MHz). Las partículas coloidales están cargadas normalmente.

El campo eléctrico causa que las partículas oscilen adelante y atrás a la misma frecuencia que el campo. La mayoría de las oscilaciones se neutralizan unas a otras, pero cerca de los electrodos no ocurre dicha neutralización y a partir de ahí se genera las ondas de sonido.

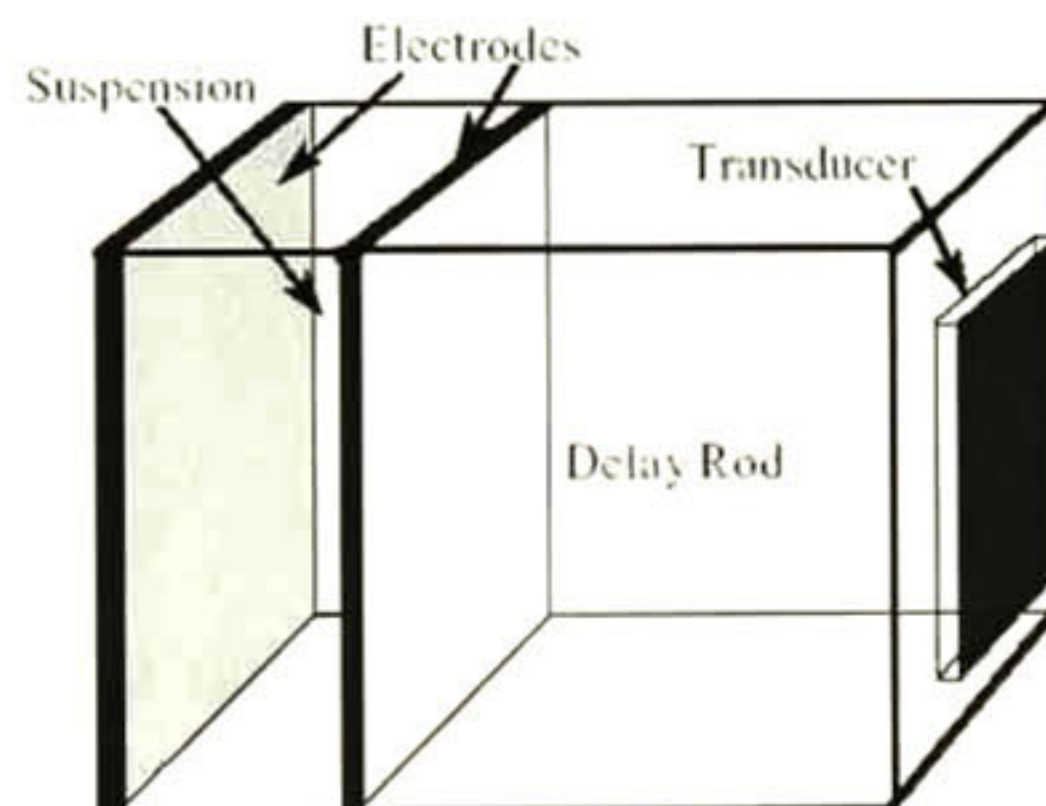


Figura 123. Celda empleada en la determinación de ondas sonoras para la técnica ESA.

Las ondas de sonido mueven fuera de la suspensión y a lo largo de la barra se retrasa (pieza metálica o vidrio o metal) hasta que golpea el transductor, el cual es una pieza de plástico preparada especialmente o una clase especial de cristal. Las ondas de sonido causan que el transductor vibre y esto genera un voltaje sobre cada lado del transductor. Este voltaje es el que nos permite determinar las características de la onda sonora. Lo que necesitamos conocer es la relación entre el voltaje que atraviesa el transductor y el voltaje inicial aplicado a través de la celda.

Esta técnica es la base de funcionamiento del equipo empleado en el presente trabajo debido a las siguientes características:

- Aplica altas frecuencias de campo eléctrico.
- El movimiento de partículas genera ondas sonoras.
- Las ondas de sonido se relacionan a la movilidad dinámica de la partícula.
- El intervalo de frecuencia de medición se encuentra entre 0.3 y 20 MHz lo cual origina un espectro de movilidad.
- Se calcula ζ y distribución de tamaño de partícula simultáneamente.

Se emplea la siguiente expresión para relacionar las ondas sonoras con parámetros intrínsecos de la suspensión:

$$ESA = A(\omega) \frac{z_s z_g}{z_s + z_g} \phi \frac{\rho_p - \rho}{\rho} \mu \quad (37)$$

donde

$A(\omega) \equiv$ Factor de instrumento.

$z \equiv$ Factor de impedancia acústica; $z = \text{densidad} \cdot (\text{velocidad del sonido})$.

$\phi \equiv$ Fracción volumétrica de la partícula.

$\rho_p \equiv$ Densidad de la partícula.

$\rho \equiv$ Densidad del solvente.

$\mu \equiv$ Movilidad electroforética..

De estos parámetros únicamente se desconoce μ , por lo cual la expresión se empleara en determinar el valor de este parámetro.

ANEXO IV

Características de la Espectroscopia de Descarga de Chispa. (GDS)

La técnica de espectroscopia de descarga de chispa se realiza mediante la técnica de erosión catódica. El proceso de erosión se describe a continuación:

- La lámpara del espectrómetro de descarga de chispa provee un ambiente de baja presión de argón (típicamente entre 5 y 10 Torr) sobre la superficie de la muestra.
- Un alto potencial negativo (típicamente entre -800 y 1200V) es aplicado a la muestra.
- La muestra adquiere la característica de cátodo.
- Se producen iones de argón espontáneamente (Ar^+) los cuales son acelerados a través de la banda prohibida ánodo/cátodo por este potencial.
- La colisión de los iones Ar^+ con átomos de argón gaseoso causa la formación de plasma y por consiguiente la formación de iones Ar^+ . Este plasma es llamado descarga de chispa.
- Algunos de estos iones Ar^+ de alta velocidad alcanzan la superficie de la muestra en donde erosionan material uniformemente desde el sustrato muestra.
- Parte de este material erosionado se difunde dentro del plasma de descarga de chispa en donde es disociado en partículas atómicas y finalmente excitados.
- La luz emitida de estas especies en estado excitado, como colapsan para obtener niveles de energía menores, es característico de los elementos componentes de la muestra.
- Las longitudes de onda e intensidad de la luz de emisión son usadas para identificar y cuantificar la composición de la muestra.

Ventajas del equipo:

- La remoción capa por capa del material permiten obtener los perfiles de composición con respecto a la profundidad erosionada, análisis cualitativos y cuantitativos.
- La separación de la muestra (erosionada) y excitación resulta en:
 - Libertad de la historia metalúrgica.
 - Mínimos efectos de la matriz.
- El diseño de la lámpara del tipo Grimm provee baja absorción del mismo y redeposición de muestra.
- Curvas de trabajo muy lineales.
- Se requieren pocas líneas para analizar completamente el rango de concentración.
- Las calibraciones lineales requieren pocos estándares de calibración.
- Pocas interferencias espectrales debido a :
 - Líneas de emisión reducidas debido al bajo ensanchamiento Doppler.

- ↳ Excitación de líneas atómicas exclusivamente
- Muy pequeña reserva de muestra a muestra que permite cambios rápidos de matriz.
 - ↳ Automática limpieza entre muestras.
 - ↳ No hay erosión de cátodo o componentes de la lámpara.
- Consumo de pocos materiales de referencia.
- Bajo consumo de gas y otros materiales consumibles.
- Muy fácil de operar.
- Silencioso, limpio y de bajo mantenimiento.
- Pequeños rastros.

En la Figura 124 se muestra el soporte de la muestra a analizar en donde, mediante un martilleo, se ajusta al equipo y al vacío requerido para el análisis. La huella de la erosión de la muestra también es ejemplificada y mediante la descripción del proceso de erosión se puede interpretar el diagrama de remoción de átomos superficies para que, después de la detección y cuantificación, puedan ser graficados mostrando los perfiles de composición de la muestra de acuerdo a los elementos detectados.

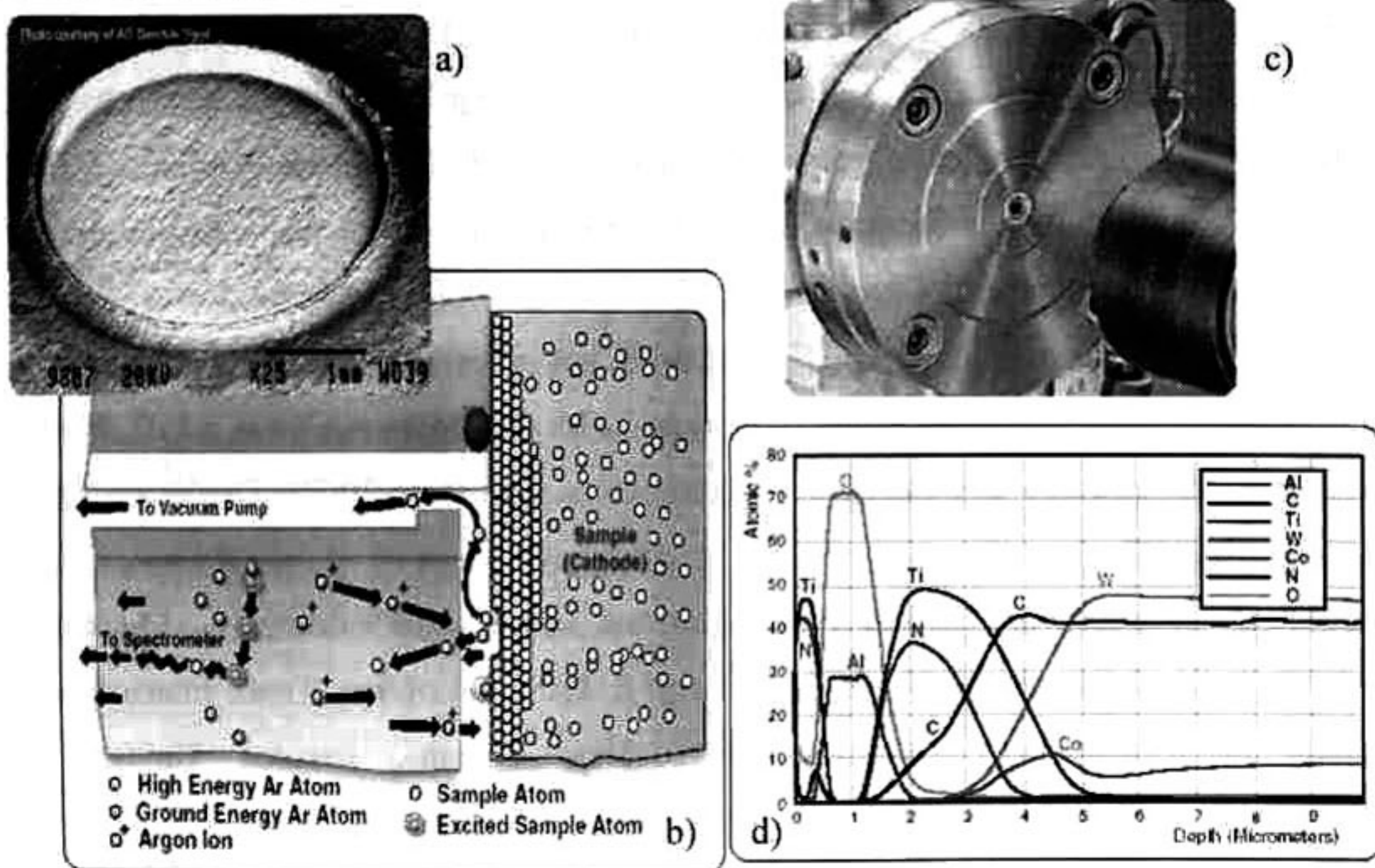


Figura 124. a) Huella de análisis, b) ilustración del proceso de erosión, c) soporte del GDS para la muestra y e) ejemplo de perfiles de composición.

Congresos.

1. "Recubrimientos Anticorrosivos por la Técnica de Sol-Gel Inorgánico" de los autores M.L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, M.A. Hernández-Landaverde, J.F. Pérez-Robles y J. González-Hernández, en el XXI Congreso Nacional de la SMCSyV, A.C. a celebrarse del 1 a 5 de octubre de 2001 en Mazatlán, Sinaloa, México.
2. "Caracterización Hidrogeoquímica y Modelado de Procesos en la Parte Sur del Acuífero Morelia-Queréndaro", Ensenada Baja California el día 29 de septiembre de 2001.
3. "Study of oxygen diffusion in coatings of SiO₂ like promoter of corrosion in copper". M. L. Mendoza-López 1, L. M. Avilés-Arellano 1, J. F. Pérez-Robles1, E. Ramos-Ramirez2. XIII Congreso Internacional de Organosilicio 2002, del 25 al 30 de agosto de 2002 en Guanajuato, Gto.
4. "Efecto de algunos aditivos sobre las características de recubrimientos de SiO₂ obtenidos mediante el proceso sol-gel inorgánico".L.M. Avilés-Arellano^{1,2*}, M.L. Mendoza-López¹, J.F. Pérez-Robles¹, y E. Ramos Ramírez² y J. González-Hernández. XI International Materials Research Congress 2002, Cancún, Quintana Roo, del 25 al 29 de agosto de 2002.
5. "Comparison of coatings of SiO₂-AgNO₃ in inorganic sol-gel for the immersion and electrophoresis technique" de los autores: Mendoza-López M. L., Avilés Arellano L.M., Pérez-Robles J. F., and Ramos-Ramírez E., XXII Congreso Nacional de la SMCSyV. A celebrarse del 30 de septiembre al 4 de octubre de 2002, en la Cd. De Veracruz, Ver.
6. "Comparación de recubrimientos de SiO₂ obtenidos por el proceso sol-gel inorgánico y electroforesis" de los autores M. L. Mendoza-López, L. M. A. Avilés-Arellano y J. F. Pérez-Robles. "La investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro 2002", Querétaro, Qro. 11 de octubre de 2002.
7. "Electrophoretic Deposition of Silica From Aqueous Suspensions", Maria L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, J.F. Pérez-Robles and E. Ramos-Ramirez, Tenth International Conference on Composites/Nano Engineering, New Orleans, Estados Unidos de Norteamérica, 20 al 26 de julio de 2003.
8. "Characterization of Some Colloidal Suspensión to Obtain SiO₂ coatings as a Barrier to Oxygen Diffusion", L.M. Avilés-Arellano, M.L. Mendoza-López, J.F. Pérez-Robles, E.

- Ramos-Ramírez, Tenth International Conference on Composites/Nano Engineering, New Orleans, Estados Unidos de Norteamérica, 20 al 26 de julio de 2003
9. "Modificación de la doble capa difusa en partículas de sílice coloidal por adición de iones: potencial zeta", M.L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, J.F. Pérez-Robles y E. Ramos-Ramírez, XXIII Congreso Nacional de la SMCSyV A.C., Huatulco, Oax. México, Septiembre 29 a 2 de octubre de 2003.
 10. "Caracterización óptica de Películas de SiO₂, a partir de dos métodos diferentes", L.M. Avilés-Arellano, M.L. Mendoza-López, J. Calderón, J.F. Pérez-Robles, E. Ramos-Ramírez y J. González-Hernández, XXIII Congreso Nacional de la SMCSyV A.C., Huatulco, Oax. México, Septiembre 29 a 2 de octubre de 2003.
 11. "Recubrimientos Anticorrosivos por el método sol-gel", J.F. Pérez-Robles, L.M. Avilés-Arellano, M.L. Mendoza López, XXIII Congreso Nacional de la SMCSyV A.C., Huatulco, Oax. México, Septiembre 29 a 2 de octubre de 2003.
 12. "Obtención de Recubrimientos Anticorrosivos vía Electroforesis", M.L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, J.F. Pérez-Robles y E. Ramos-Ramírez, XXIII Congreso Nacional de la SMCSyV A.C., Huatulco, México, Sep 29 a 2 de oct de 2003.
 13. "Electrodeposición de SiO₂/Fe⁺³ a partir de suspensiones acuosas", M.L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, E. Ramos-Ramírez, y J.F. Pérez-Robles, IV Congreso Nacional de Cristalografía, Morelia, Mich. 10-14 Noviembre, 2003.
 14. "Deposito de SiO₂/Fe por inmersión bajo la influencia de un campo eléctrico", M.L. Mendoza-López, J.F. Pérez-Robles, L.M. Avilés-Arellano, E. Ramos-Ramírez, J.J. Pérez-Bueno, Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, SLP, Mayo 2004
 15. "Electrodeposition of SiO₂ unpurified with molasses from aqueous suspension", M. L. Mendoza-López, J. F. Pérez-Robles, J. J. Pérez-Bueno, 6th International Symposium on Hybrid Materials with Super-Functions, Guanajuato, Mexico, Diciembre 9-12 de 2004.

Artículos.

Publicación Nacional.

M.L. Mendoza-López*, J.F. Pérez-Robles, L.M. Avilés-Arellano, E. Ramos-Ramírez, J.J. Pérez-Bueno. “Deposito de $\text{SiO}_2/\text{Fe}^{+3}$ por inmersión bajo la influencia de un campo eléctrico.” editado en las memorias del XIX Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. SLP, Mayo 2004.

Publicación Intenacional.

M.L. Mendoza-López, L.M. Avilés-Arellano, J.F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramírez, Y.V. Vorobiev, and J.J. Pérez-Bueno, “Mechanisms involved in the deposition of coatings from aqueous colloidal suspensions of silica under electric field”, Aceptado en la revista *Inorganic Materials*, sera publicado en Agosto 2005.

Articulo por enviar.

Electrodeposition of SiO_2 Unpurified with Molasses from Aqueous Suspension, M. L. Mendoza-López, J. J. Pérez-Bueno, J. F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramírez.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. MARÍA LUISA MENDOZA LÓPEZ TITULADA: "OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE COLOIDAL CON APLICACIÓN DE UN CAMPO ELÉCTRICO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISIETE DE MARZO DE 2005.



Dr. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



Dr. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ



Dr. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ



Dr. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



Dra. ESTHELA RAMOS RAMÍREZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008184